

Versuche zur Synthese ferrocendiylverbrückter  
Di(amido)-Chelatkomplexe von  
Gruppe-4-Metallen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Universität Kassel

vorgelegt von

**Tanja-Corinna Auch**

Fachbereich 18  
Universität Kassel  
Kassel 2006



Versuche zur Synthese ferrocendiylverbrückter  
Di(amido)-Chelatkomplexe von  
Gruppe-4-Metallen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Universität Kassel

vorgelegt von

**Tanja-Corinna Auch**

Fachbereich 18  
Universität Kassel  
Kassel 2006

1. Berichtstatter:

Prof. Dr. U. Siemeling

2. Berichtstatter:

Prof. Dr. B. Bildstein

# DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. U. Siemeling, herzlich für die Bereitstellung des reizvollen Themas und die umfassende Unterstützung dieser Arbeit bedanken. Besonders bedanke ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft sowie die motivierende und anregungsvolle Betreuung.

Desweiteren danke ich Herrn Dr. O. Kuhnert, Herrn Prof. Dr. B. Bildstein und Frau Dr. S. Tomm, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Frau Dr. S. Tomm danke ich besonders auch für die Unterstützung dieser Arbeit während meiner Schwangerschaft und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt auch der Firma Basell für die Durchführung der Polymerisationsexperimente.

Sehr danke ich auch Herrn Dr. M. Maurer für die Aufnahme der NMR-Spektren und auch Herrn J. Sandrock für die präparative Arbeit. Ferner danke ich Herrn Dr. G. Stammler, Frau Dr. B. Neumann, Herrn Dr. H. Fink und Herrn Dr. C. Bruhn für die Strukturanalysen und die Unterstützung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die stete Unterstützung bei meiner Arbeit und das humorvolle Arbeitsklima. Insbesondere danke ich auch Herrn J. Nistal für seine enorme Hilfsbereitschaft auf allen Gebieten. Ohne ihn würde mein Notebook heute noch nicht arbeitsfähig sein.

Ganz herzlich danke ich auch Frau Dr. K. Bausch und Frau Dipl.-Chem. F. Bretthauer für das ausgezeichnete Arbeitsklima in unserem Labor. Außer viel Arbeit hatten wir zusätzlich auch noch sehr viel Spaß und viele, gute Gespräche.

Von ganzem Herzen danke ich auch Familie Schönwald für die ausgezeichnete, liebevolle Betreuung meiner Tochter während meiner Arbeitszeit.

Meiner Familie danke ich ganz herzlich für die Aufbauarbeit und die stete, (laut)starke Unterstützung, auch bei der Betreuung meiner Tochter.

Für Alfred und Angelina.

„Ein Zusammenbruch von Doktrinen ist keine  
Katastrophe, sondern eine Gelegenheit.“

Alfred North Whitehead  
„Science and the modern world“



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Literaturverzeichnis	7
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>9</b>
2.1	Katalysatoren in der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation	9
2.2	Amidometallkomplexe und verwandte Verbindungen	13
2.3	Di(amido)-Metallkomplexe und verwandte Verbindungen	15
2.4	Di(amido)-Metallkomplexe mit zusätzlichen Donorgruppen	21
2.5	Ferrocendiylfunktionalisiert Di(amido)-Chelatkomplexe mit Gruppe-4-Metallen und verwandte Verbindungen	25
2.5.1	Synthesestrategien zur Darstellung von Di(arylamino)ferrocenen	31
2.5.2	Synthesestrategien zur Darstellung von Di(amido)-Chelatkomplexen	35
2.6	Literaturverzeichnis	37
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
3.1	Syntheseziel	43
3.2	Darstellung und Charakterisierung der Di(arylamino)ferrocene	44
3.3	Darstellung, Charakterisierung und elektronische Beeinflussung ferrocendiylfunktionalisierter Di(amido)-Chelatkomplexe	49
3.4	Polymerisationsexperimente	58
3.5	Resümee	60
3.6	Literaturverzeichnis	62
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>63</b>
4.1	Darstellung der Di(arylamino)ferrocene	64
4.2	Darstellung ferrocendiylfunktionalisierter Di(amido)-Chelatkomplexe	70
4.3	Literaturverzeichnis	76
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
5.1	Literaturverzeichnis	87
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>89</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ar	Aryl
Ber.	berechnet
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
	ungesättigte Koordinationsstelle
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
d	Tag(e)
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DME	Dimethoxyethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
$e^-$	Elektron(en)
<i>et al.</i>	et altera
<i>fac</i>	facial
Fc	Ferrocenyl
griech.	griechisch
Gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Hrsg.	Herausgeber
IR	Infrarot
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl
L	Ligand
m	Multiplett
<i>m</i>	meta

MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
<i>mer</i>	meridional
Mes	Mesityl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	ortho
ppm	Parts Per Million
P	Polymerkette
PDI	Polydispersitätsindex
Py	Pyridin
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept.	Septett
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TMCS	Trimethylchlorsilan
TMEDA	Tetramethylenethyldiammin
Tos	Tosyl
VE	Valenzelektronen

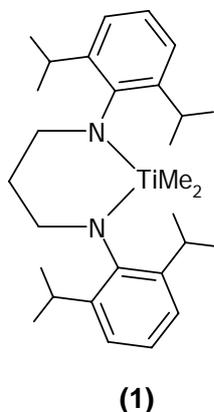


# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Polymere nehmen nicht nur in der Natur als Gerüst- und Depotstoffe (z. B. Stärke, Cellulose, Proteine) eine außerordentlich wichtige Stellung ein, sondern auch in unserem täglichen Leben, da synthetische Polymere für die Herstellung vieler alltäglicher Gegenstände (z. B. Möbel, Spielzeug, Geschirr etc.) verwendet werden.<sup>[1-3]</sup> Dabei findet Polyethylen weltweit die meiste Anwendung.<sup>[4]</sup> Von besonderer Wichtigkeit ist es dabei, Polyethylen je nach Anforderungsprofil maßzuschneidern. Die Eigenschaften werden dabei u.a. durch die vorherrschenden Reaktionsbedingungen der Polymerisation bestimmt. So kann aus Ethylen durch Hochdruckpolymerisationsverfahren seit 1933 Polyethylen geringer Dichte (LDPE, Low Density Polyethylen,  $0.93 \text{ g/cm}^3$ ) hergestellt werden. Dagegen gewinnt man durch ein Niederdruckpolymerisationsverfahren Polyethylen hoher Dichte (HDPE, High Density Polyethylen,  $0.95 \text{ g/cm}^3$ ).<sup>[5]</sup> Durch diese Änderung der Polymerdichte werden die Eigenschaften des Produkts entscheidend verändert. Der entscheidende Faktor im Polymerisationsprozess ist jedoch der Katalysator. Durch dessen gezielte Variation können Polymere mit einer Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften dargestellt werden, da somit wichtige Parameter wie Taktizität, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung beeinflusst werden können. Heute stehen hauptsächlich Metallocen- und verwandte Katalysatorsysteme der Gruppe 4 des Periodensystems im Mittelpunkt der Entwicklung.<sup>[2][6][7]</sup> Da aber keine einzelne Klasse von Katalysatoren in der Lage sein wird, alle relevanten makromolekularen Parameter zu kontrollieren, entwickelte sich im Lauf der letzten Jahre eine intensive Forschung auf dem Gebiet einer neuen Generation von metallocenalternativen Katalysatoren. Dabei wurde weiterhin der Polymerisationskatalyse von Ethylen und anderer nicht polarer Olefine viel Aufmerksamkeit gewidmet. Derartige Polymere profitieren vom Design einer neuen und hocheffizienten Klasse von Katalysatoren mit Amidoliganden.<sup>[7]</sup>

Die Pionierarbeit auf dem Gebiet von Amidoliganden und ihre Verwendung in der Chemie mit d-Block-Metallen wurde in den sechziger und frühen siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts geleistet.<sup>[8][9]</sup> Aber erst in den frühen 1990er begann eine rasante Entwicklung der Koordinationschemie unter Verwendung von Amidoliganden, weil immer deutlicher wurde, dass die Amidogruppe als Ligand außerordentlich gut geeignet ist und eine große Variation des Liganddesigns erlaubt.<sup>[10]</sup> Besonders chelatierende Amidoliganden führten zu spektakulären Entwicklungen.<sup>[7]</sup> So berichtet die

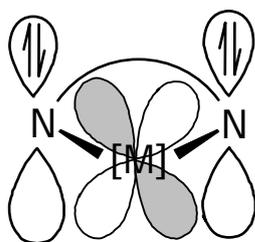
Arbeitsgruppe von McConville u. a. über einen Titanchelatkomplex **1**, der bei Aktivierung mit  $B(C_6F_5)_3$  1-Hexen „lebend“ polymerisiert (Abb. 1).<sup>[11]</sup>



**Abb. 1:** Titanchelatkomplex mit Di(amido)ligandsystem von McConville et al.

Dies eröffnete einen Weg zu Präkatalysatorspezies mit z. T. aufsehenerregenden Ergebnissen.

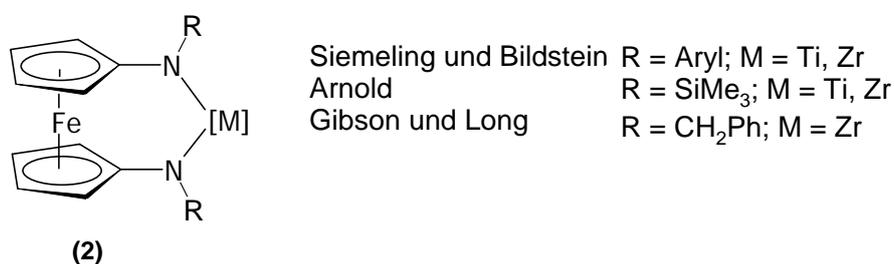
Die besonders gute Eignung von Di(amido)-Chelatkomplexen mit Gruppe-4-Metallen als Präkatalysatoren wurde auch von Ziegler theoretisch bestätigt.<sup>[12]</sup> Dieser konnte u. a. mit quantenmechanischen Rechnungen zeigen, dass zum Erzielen einer besonders hohen katalytischen Aktivität bei  $d^0$ -Metallen die freien Elektronenpaare der  $sp^2$ -hybridisierten Amidostickstoffatome senkrecht auf der N-M-N-Ebene angeordnet sein sollten (Abb. 2). Genau diese strukturelle Anordnung kann in Di(amido)-Chelatkomplexen von Gruppe-4-Metallen durch ein gezieltes Liganddesign verwirklicht werden. Aufgrund des Chelatligandsystems ist an den Stickstoffatomen eine starre Bindungsgeometrie vorgegeben, die den Stickstoff-lone-pairs ermöglicht, eine effiziente  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit einem freien  $d$ -Orbital am Metall einzugehen.<sup>[12]</sup>



**Abb. 2:** Strukturelle Anordnung des Stickstoff-lone-pairs auf der N-M-N-Ebene in Di(amido)-Chelatkomplexen mit  $d^0$ -Metallen nach Ziegler.

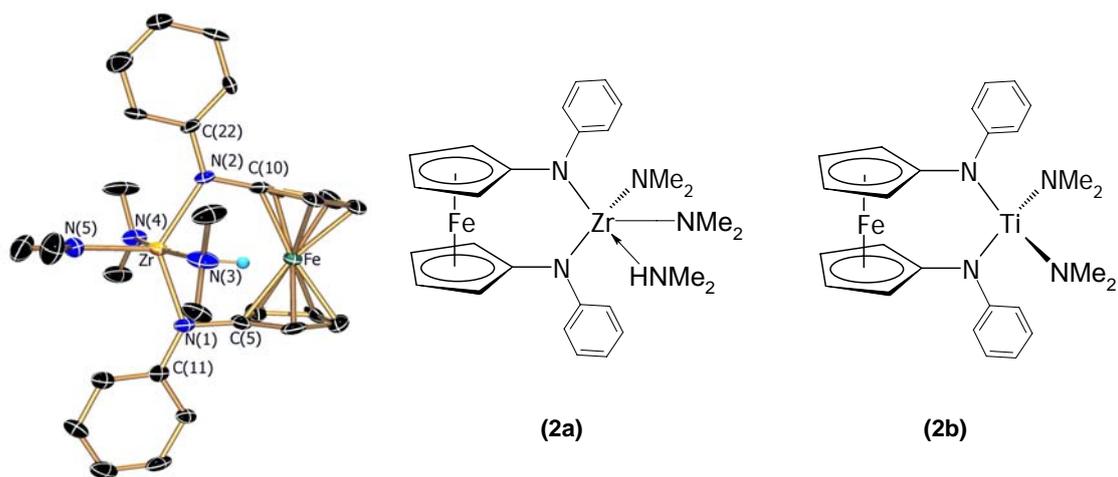
Dass bei der Realisierung der optimalen Struktur der die beiden Stickstoffatome verbindenden Gruppe eine besondere Bedeutung zukommt, ist evident. Sehr interessante Eigenschaften sind z.B. einer verbrückenden Ferroceneinheit zuzutrauen, da Ferrocen als molekulares Kugellager fungieren kann.

Unabhängig voneinander publizierten 2001 die Gruppen um Siemeling und Bilstein,<sup>[13]</sup> Arnold,<sup>[14]</sup> sowie Gibson und Long<sup>[15]</sup> erste Beispiele von Di(amido)-Chelatkomplexen von Gruppe-4-Metallen, die mit einer Ferroceneinheit verbrückt sind und sich nach geeigneter Aktivierung als aktive  $\alpha$ -Olefinpolymerisationskatalysatoren erwiesen haben (Abb. 3).



**Abb. 3:** Ferrocendiylverbrückte Di(amido)-Chelatkomplexe mit Gruppe-4-Metallen.

Auch aufgrund der speziellen elektronischen Eigenschaften der Ferrocenbrücke ergaben sich faszinierende Möglichkeiten für diese Katalysatorspezies: So konnte von Arnold *et al.*<sup>[16]</sup> gezeigt werden, dass die Ferroceneinheit als zusätzliche Donorgruppe für das chelatisierende Metall fungieren kann. Von Siemeling *et al.*<sup>[13]</sup> wurden die in Abb. 4 gezeigten Komplexe **2a** und **2b** synthetisiert und Untersuchungen zur Redoxschaltbarkeit deren katalytischer Aktivität durchgeführt.



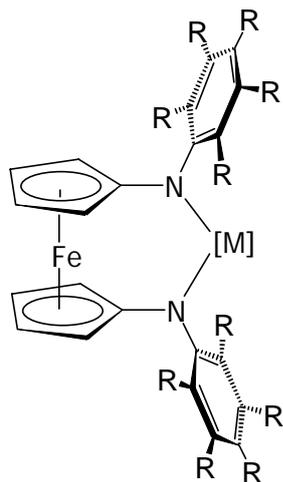
**Abb. 4:** Von Siemeling et al. synthetisierte Präkatalysatoren.

Links: Struktur von Komplex **2a** im Kristall.

Dabei zeigte sich, dass die elektronischen Eigenschaften der Komplexe durch Oxidation der Ferroceneinheit dramatisch verändert werden. Die in Ethylenpolymerisationsexperimenten untersuchten Präkatalysatoren sind nach Aktivierung mit MAO nur in reduzierter Form aktiv, allerdings mit recht geringen Aktivitäten.<sup>[13][17]</sup>

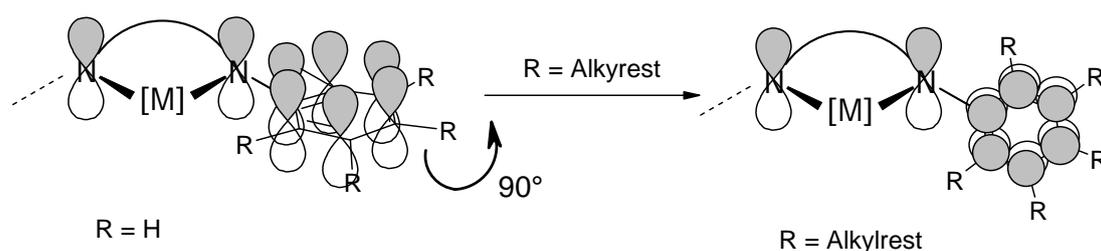
Ziel weiterer Forschung ist folglich, eine Erhöhung der katalytischen Aktivität solcher Spezies durch ein optimales Liganddesign zu erreichen. Bei einer gesteigerten Aktivität wären außerdem intensive Untersuchungen der Katalysatorschaltbarkeit möglich, so dass deren Kontrolle deutlich verbessert werden könnte.

Deshalb soll in der vorliegenden Forschungsarbeit der Einfluß verschiedener Arylgruppen mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten auf die Eigenschaften polymerisationsrelevanter Titan- und Zirkoniumchelatkomplexe untersucht werden (Abb. 5).



**Abb. 5:** Zu synthetisierende Di(amido)-Chelatkomplexe mit alkylsubstituierten Phenylringen ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ,  $R = \text{Alkylrest}$ ).

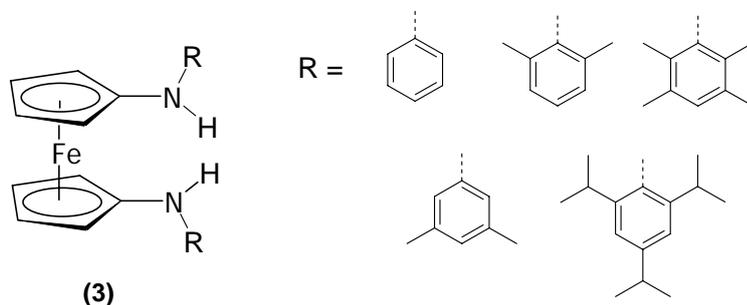
Bei Komplex **2a** ist eine horizontale Anordnung der Phenylringe zur N-M-N-Ebene zu beobachten.<sup>[13][17]</sup> Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten ist dagegen eine senkrechte Orientierung der Phenylringe zur N-M-N-Ebene zu erwarten, was zur Folge hat, dass das Metallatom nicht mehr mit den Phenylringen um die Stickstoff-lone-pais konkurriert (Abb. 6). So wird die eben diskutierte Orbitalüberlappung optimal ermöglicht, die nach Ziegler zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führen sollte und somit auch eine Verbesserung der Redoxschaltbarkeit möglich machen könnte.



**Abb. 6:** Angestrebte strukturelle Anordnung der Phenylringe senkrecht zur N-M-N-Ebene durch Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten.

Dazu sollen die in Abb. 7 gezeigten 1,1'-Di(arylamino)ferrocene  $[\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NHAr})]_2]$  (**3**) dargestellt werden. Die sterische Beeinflussung erfolgt durch die unterschiedlichen Alkylgruppen. Zudem werden die elektronischen Eigenschaften durch die

Platzierung der Alkylgruppen in den unterschiedlichen Positionen des Phenylrings variiert.



**Abb. 7:** Beispiele für zu synthetisierende Di(amido)-Chelatliganden.

Ausgehend von diesen 1,1'-Di(arylamino)ferrocenen **3** ist die Synthese entsprechender Titan- und Zirkoniumchelatekomplexe geplant, die abschließend bezüglich ihrer Aktivität und Redoxschaltbarkeit in der Ethylenpolymerisation untersucht werden sollen.

## 1.1 Literaturverzeichnis

- [1] Christen, Vögtle, *Organische Chemie, Von den Grundlagen zur Forschung*, Band II, 1. Aufl., Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1990**, 155.
- [2] H. G. Elias, *Makromoleküle, Chemische Struktur und Synthesen*, Band 1, 6. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1999**, 8.
- [3] O. A. Neumüller, *Römpps Chemie Lexikon*, 8. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1982**, 2269.
- [4] H. J. Quadbeck-Seeger, R. Faust, G. Knaus, A. Maelicke, U. Siemeling, *Chemie Rekorde, Menschen, Märkte, Moleküle*, 2. Aufl., Wiley-VCH, **1999**, 191.
- [5] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- [6] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1205.
- [7] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 448.  
b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283.
- [8] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3857.
- [9] a) H. Bürger, K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 419, 157.  
b) K. Wiegel, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 426, 301.  
c) H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 124, 279.
- [10] R. Kempe, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 478.
- [11] a) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5241.  
b) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1997**, 16, 4415.
- [12] a) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics*, **1998**, 17, 933.  
b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5517.  
c) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 154.
- [13] U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 913.
- [14] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics*, **2001**, 20, 1365.
- [15] V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1162.
- [16] A. Shafir, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9212.
- [17] O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.



## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Katalysatoren in der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation

Der Siegeszug von Olefinpolymerisationskatalysatoren begann im Jahre 1955, als Ziegler die Entdeckung der effektiven Ethylenpolymerisation bei niedrigen Drücken und Temperaturen unter Einsatz eines Gemisches aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{AlEt}_3$  gelang (Abb. 8).<sup>[1]</sup>

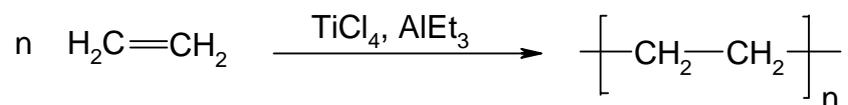


Abb. 8: Niederdruckpolymerisation nach Ziegler.

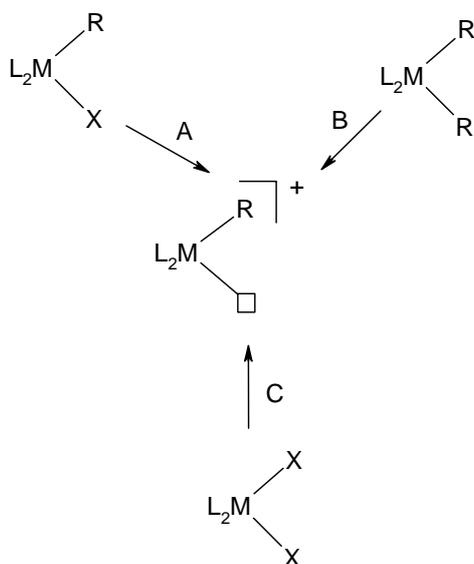
Im Jahr 1956 entdeckte Natta die stereoreguläre Polymerisation von  $\alpha$ -Monoolefinen wie z. B. Propylen unter Einsatz modifizierter Ziegler-Katalysatoren.<sup>[2]</sup>

Ziegler-Natta-artige Polymerisationen können sowohl unter homogenen als auch heterogenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Da bei der heterogenen Katalyse jedoch eine Kontrolle der Eigenschaften des Polymers nicht in ausreichendem Maße möglich war, rückte in immer stärkerem Maße die Entwicklung homogener Katalysatorsysteme in den Mittelpunkt des Interesses.<sup>[3]</sup> Bei der homogenen Katalyse kann durch Ligandenvariation gezielt Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften der Katalysatoren und hierdurch auf die Mikrostruktur des Polymers genommen werden. So können sowohl die Regio- und Isoselektivität als auch die Molmassen der erhaltenen Polymere gezielt variiert werden, wodurch neben den bekannten Materialien auch ganz neue Werkstoffe zugänglich werden.<sup>[3][4]</sup> So können bei richtiger Auswahl der Polymerisationsbedingungen aus  $\alpha$ -Olefinen Polymere mit isotaktischer, syndiotaktischer oder ataktischer Struktur gewonnen werden.<sup>[5]</sup>

Im Mittelpunkt dieser Entwicklungen stehen bis heute Metallocen- und verwandte Präkatalysatorsysteme der 4. Gruppe.<sup>[4][6]</sup>

Die weitere Forschung führte zur Entwicklung hochaktiver Katalysatoren, die in der Lage sind, höhere  $\alpha$ -Olefine stereospezifisch zu polymerisieren. Hier sind insbesondere die erstmals von Brintzinger hergestellten *ansa*-Metallocene zu erwähnen.<sup>[5][7-9]</sup>

Die meisten Metallocen/Methylalumoxan (MAO)-Katalysatoren stellen außerordentlich aktive und lösliche Katalysatoren dar und sind daher die bislang in der homogenen Katalyse am häufigsten verwendeten Katalysatorsysteme,<sup>[4][6]</sup> wobei sich deren Reaktivität erst im Reaktionsmedium aus dem Präkatalysator und einem Cokatalysator entfaltet. Die katalytisch aktive Spezies ist dabei ein koordinativ ungesättigter, kationischer Alkylkomplex  $[L_2MR]^+$ , der durch mehrere Liganden stabilisiert wird. Die Darstellung dieser Spezies kann durch die in der Abb. 9 gezeigten Wege erfolgen:



**Abb. 9:** Wege zur katalytisch aktiven Spezies  $[L_2MR]^+$ . □ steht für eine koordinativ ungesättigte Koordinationsstelle.

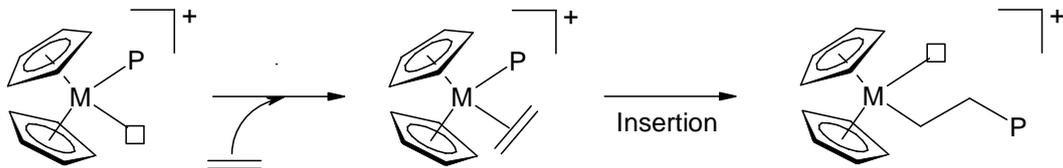
In Route A wird die Abspaltung eines anionischen Liganden, z.B. eines Halogenids, und dessen Substitution durch ein „nichtkoordinierendes“ Anion mittels Salzelimierung bewirkt.

Route B beinhaltet die Aktivierung eines Metallocen-Dialkyl-Komplexfragments mit Kationisierungsreagenzien, meist Borverbindungen wie z.B.  $B(C_6F_5)_3$ ,  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  oder  $[H(OEt)_2]-[B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4]$ .

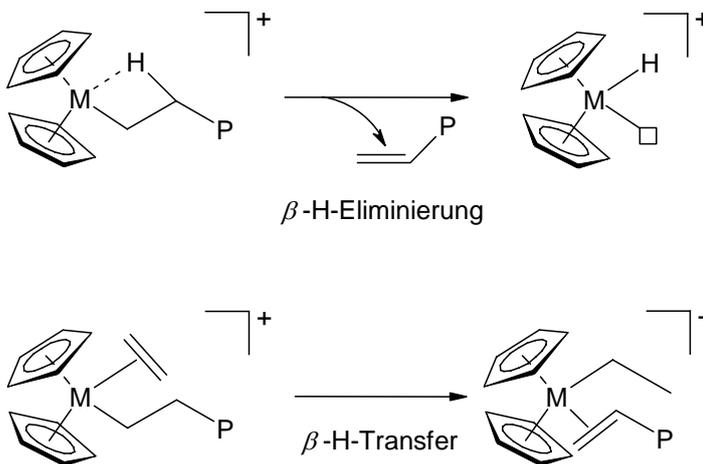
Route C ist ein kombinierter Alkylierungs- und Abspaltungsprozeß, wobei beide Vorgänge durch Reagenzien wie z.B. Alkylaluminiumhalogenide und Methylalumoxan (MAO) initiiert werden können.<sup>[4][10][11]</sup>

Abb. 10 zeigt schematisch am Beispiel von Metallocenderivaten die unterschiedlichen Reaktionswege der homogenen Olefinpolymerisation, die nach der erfolgreichen Aktivierung des Präkatalysators durchlaufen werden können.<sup>[12]</sup>

#### Kettenwachstumsreaktion



#### Kettenabbruchreaktion



**Abb. 10:** Vereinfachter Mechanismus der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation ( $P$  = Polymerkette;  $M$  = Ti, Zr).

Das umzusetzende Olefin koordiniert an der nach geeigneter Aktivierung gebildeten freien Koordinationsstelle des kationischen Metallzentrums und insertiert anschließend in die Metall-Kohlenstoffbindung. Dieser Insertionsschritt wird bis zum Kettenabbruch fortlaufend wiederholt. In Konkurrenz dazu treten die gezeigten Abbruchreaktionen, die die Polymerisation terminieren. Als weitere Kettenabbruchreaktion, neben der  $\beta$ -H-Eliminierung und dem  $\beta$ -H-Transfer, ist auch ein Transfer der Polymerkette auf das MAO denkbar.<sup>[4]</sup> Welcher der gezeigten Reaktionswege energetisch begünstigt wird, hängt entscheidend vom jeweiligen Katalysatorsystem ab. Dessen Eigenschaften und damit auch die Beeinflussung der Energiebarrieren der Reaktions-

pfade werden wiederum sowohl von sterischen als auch elektronischen Eigenschaften des Katalysatorsystems bestimmt.

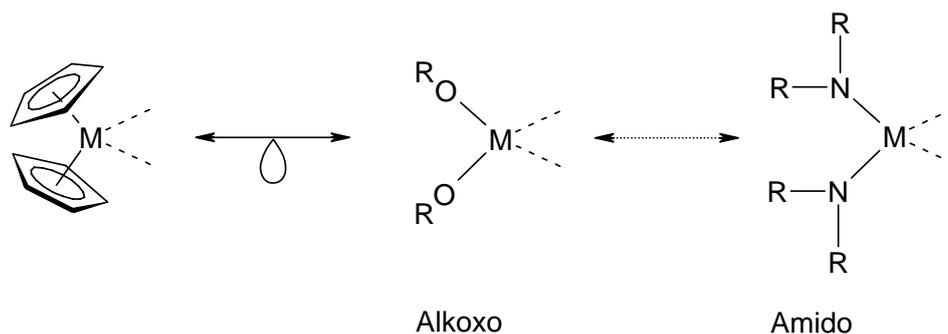
So können sterisch anspruchsvolle Liganden die zum Kettenabbruch führende  $\beta$ -H-Eliminierung hemmen, weil sie die dazu notwendige geometrische Anordnung der Polymerkette im Übergangszustand unterdrücken.<sup>[12][13]</sup> Eine Begünstigung der  $\beta$ -H-Eliminierung besteht, wenn das Metallzentrum durch den Liganden unzureichend abgeschirmt wird. Das ist z. B. bei cyclopentadienylfreien Systemen der Fall. Ebenso kann die sterische Umgebung des aktiven Zentrums die Geometrie des Übergangszustands bei der Insertion im Vergleich zum  $\pi$ -Komplex fördern und so die Energiebarriere der Insertion senken.<sup>[14]</sup>

Die oben genannten Vorteile der Metallocen/MAO-Katalysatoren werden aufgrund des Strebens nach Polymeren mit neuen Materialeigenschaften jedoch relativiert.

Deshalb rücken trotz ihrer im Vergleich zu den Metallocenen z.T. erheblich geringeren Aktivität immer stärker metallocenalternative Katalysatoren und die gezielte Katalysatormodifikation in den Mittelpunkt der Forschung.<sup>[10]</sup> Dabei wurde hauptsächlich an der Beeinflussung der Polymerstruktur bei der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation und der Molekulargewichtsverteilung des Polymers gearbeitet. Zum Erfolg führte das planvolle Design der sterischen Umgebung in der Nähe des aktiven Zentrums des Katalysators. Die Erforschung neuer Katalysatoren mit chelatisierenden Liganden gewinnt immer mehr an Bedeutung, weil die starre, verbrückende Struktur dieser Katalysatorsysteme einerseits die stereospezifische Polymerisation ermöglichen kann, d. h. ihre gezielte Variation kann zu einer Verbesserung der Kontrolle der Mikrostruktur des Polymers führen. Andererseits sind sie außerdem aufgrund des Chelateffektes gegenüber unverbrückten Metallocenanaloga thermodynamisch deutlich stabilisiert.<sup>[7][10][15]</sup>

Die Synthese von Di(amido)-Chelatkomplexen und die Variation ihrer Eigenschaften durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in ihr Ligandsystem sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die gute Eignung des chelatisierenden Diamidoligandsystems für eine potentielle Katalysatorspezies wird schon anhand des Isolobalprinzips deutlich, denn die Anlehnung an die Orbitalgeometrien und -energien der erfolgreichen Cp-Metall-Ligand-Fragmente ist erfahrungsgemäß ein geeignetes Konzept, um aktive Katalysatoren zu erhalten (Abb. 11).<sup>[16]</sup>



**Abb. 11:** Isolobalbeziehung von Di(amido)-Komplexfragment und  $[Cp_2M]$ -Metall-Ligand-Fragment ( $M = \text{Gruppe-4-Metall}$ ).

Bei der Entwicklung alternativer Ligandsysteme ist es nicht nur möglich, die Cp-ähnlichen elektronischen Eigenschaften zu simulieren, sondern die geschickte Wahl des Alkylrests R erlaubt auch die Nachahmung der sterischen Umgebung des Metallzentrums in  $[Cp_2M]$ -Fragmenten.<sup>[4]</sup> Neben der Nachahmung der Metallocencharakteristika ergeben sich für alternative Ligand-Metall-Fragmente aber auch ganz neue Möglichkeiten der Verbesserung der gezielten Steuerung von Materialeigenschaften und Katalysatoraktivität. Letztere ist aufgrund der intensiven Suche nach alternativen Katalysatorsystemen verstärkt in den Blickpunkt des Interesses gerückt.

## 2.2 Amidometallkomplexe und verwandte Verbindungen

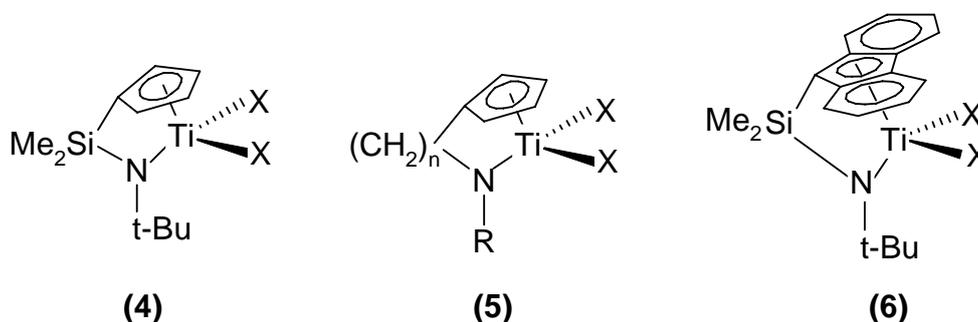
Über die Synthese des ersten Amidokomplexes,  $[Ti(NPh_2)_4]$ , wurde bereits 1935 berichtet<sup>[17]</sup>, aber die wesentlichen Grundlagen der Amidometallchemie wurden erst in den sechziger und siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts gelegt: Bradley und Bürger leisteten in dieser Zeit auf dem Gebiet der Amidokomplexe von Gruppe-4-Metallen Pionierarbeit.<sup>[18]</sup>

Der Hauptgegenstand der Untersuchungen der Amidometallchemie war vorwiegend die Erforschung der Reaktivität der Amidometallbindung. Dabei zeigte sich, dass diese Bindung in Komplexen mit frühen Übergangsmetallen kinetisch inert sowie thermodynamisch stabiler und damit synthetisch weniger interessant ist als die entsprechende Metall-Kohlenstoff-Bindung.<sup>[3]</sup> Daher stagnierte von Mitte der siebziger bis Ende der achtziger Jahre zunächst das Interesse an Amidometallkomplexen. Erst Mitte der 1990er Jahre wurde die Amidometallchemie gewissermaßen wiederge-

boren, als zahlreiche Entdeckungen auf dem Gebiet der katalytischen Aktivität von Amidokomplexen in der Olefinpolymerisation gemacht wurden.<sup>[10][19]</sup>

Bei der Suche nach neuen, hochaktiven, selektiveren und weniger empfindlichen Katalysatorsystemen ist eine wichtige Entdeckung bei Katalysatorsystemen auf ansa-Metalocenbasis gelungen, indem eine oder beide Cyclopentadienylgruppen gegen Amido-Substituenten ausgetauscht werden. Man erhält so Katalysatorsysteme mit eingeschränkter Geometrie (CpA-Katalysatoren, auch „constrained geometry catalysts“ (CGC) oder Halbsandwich-Katalysatoren), die hochaktiv sind.<sup>[10][20]</sup>

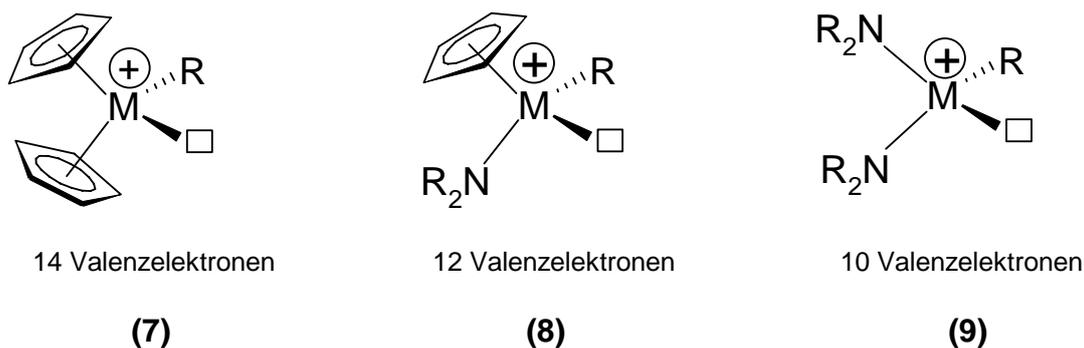
Abb. 12 zeigt drei Beispiele dieser Halbsandwich-Katalysatoren.



**Abb. 12:** Präkatalysatoren der 4. Gruppe mit Halbsandwich-Amid-Liganden ( $X = \text{Benzyl}$ ;  $R = \text{Alkylrest}$ ).

Der siliciumverbrückte Titankomplex **4** ermöglicht z.B. nach Aktivierung mit MAO die Ethylen-1-Hexen-Copolymerisation.<sup>[20]</sup> Inzwischen wurde von zahlreichen Varianten dieses Katalysators berichtet. Zum Beispiel verwendeten Sinnema und Green statt einer Silicium- eine Alkylidenbrücke<sup>[21][22]</sup> (Komplex **5**), und Okuda *et al.*<sup>[23]</sup> untersuchten eine Reihe verschiedener Komplexe mit einem siliciumverbrückten Fluorenyl-Amido-Ligandsystem (Komplex **6**).

Es wurde zunächst angenommen, dass die hohe Aktivität der Halbsandwich-Katalysatoren auf die erhöhte Lewis-Acidität des Metallzentrums zurückzuführen ist, da sich beim Übergang von Bis(cyclopentadienyl)- über Cyclopentadienyl-Amido- zu Diamido-Übergangsmetallkationen die Anzahl der Valenzelektronen von 14 über 12 auf 10 verringert (Abb. 13).<sup>[24]</sup>

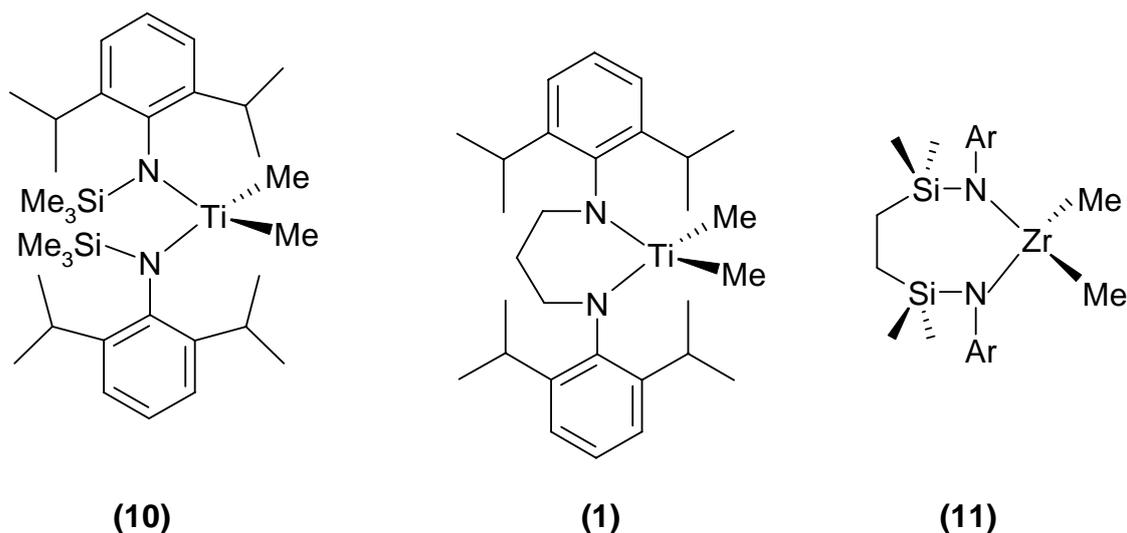


*Abb. 13: Anzahl der Valenzelektronen in kationischen Metallkomplexen der IV. Nebengruppe.*

Die Halbsandwich-Katalysatoren weisen im Vergleich zu den Ziegler- und Metallocen-Katalysatoren einige veränderte Eigenschaften auf, die für die industrielle Produktion sehr interessant sind. So zeigen sie aufgrund ihrer offeneren Struktur eine wesentlich bessere Zugänglichkeit des Metallzentrums, wodurch sich stark veränderte Koordinations- und Polymerisationseigenschaften ergeben. Unter Verwendung von CpA-Katalysatoren können so auch sterisch anspruchsvolle Comonomere gleichmäßig in Polyolefine eingebaut werden, was mit Ziegler- und Metallocen-Katalysatoren nicht in diesem Maß möglich ist. Außerdem weisen diese Katalysatoren im Vergleich zu Metallocenen eine erhöhte Stabilität gegenüber MAO auf, sind bei Polymerisationstemperaturen bis zu 160 °C stabil und generieren Polymere mit höheren Molmassen.<sup>[10][24 - 26]</sup>

### 2.3 Di(amido)-Metallkomplexe und verwandte Verbindungen

Seit 2000 wurde besonders den Di(amido)-komplexen mit einem zweizähligen [N,N]-Ligandsystem viel Aufmerksamkeit gewidmet. Während die ersten Diamidosysteme von Gruppe 4-Metallen noch hauptsächlich auf unverbrückten Komplexen basierten, traten im Laufe der Zeit immer mehr verbrückte Di(amido)ligandsysteme mit einem starren Molekülgerüst in den Mittelpunkt des Interesses. Es wurden zahlreiche Präkatalysatorsysteme synthetisiert, von denen in Abb. 14 einige Beispiele gezeigt sind.<sup>[10]</sup>



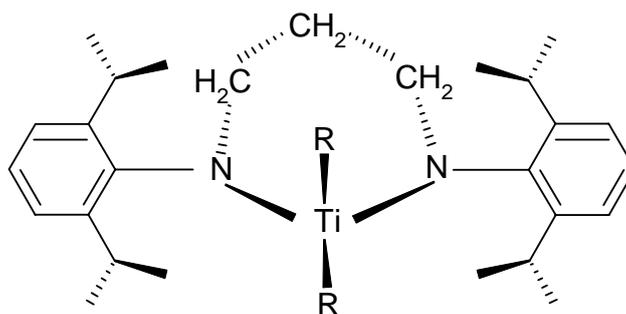
**Abb. 14:** Präkatalysatorsysteme der 4. Gruppe mit Di(amido)-Liganden.

Es stellte sich dabei heraus, dass unverbrückte Di(amido)-Komplexe wie z.B. **10** bei der Polymerisation von Ethen (Cokatalysator MAO) nur mäßige Aktivitäten (13 g/mmol·h·bar) aufweisen. Unter Verwendung von Di(amido)chelatligenanden konnten jedoch erheblich bessere Aktivitäten erzielt werden.<sup>[10]</sup>

Wie bereits in Kapitel 1 diskutiert, ist die Aktivität des von McConville und seinen Mitarbeitern entwickelten Di(amido)-Chelatkomplexes **1** bei der Polymerisation von 1-Hexen mit 350.000 g/(mmol·h) sehr hoch. **1** polymerisiert 1-Hexen nach Aktivierung mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> „lebend“.<sup>[27]</sup>

Ziegler untersuchte anhand der Katalysatorsysteme von McConville<sup>[28]</sup> mit quantenmechanischen Methoden den Einfluß des verwendeten Metalls und der Substituenten an den Amidostickstoffatomen.

Abb.15 zeigt, dass die sterisch anspruchsvollen Aryle im Fall der Titan-Komplexe senkrecht zur N-Ti-N-Ebene stehen und die Positionen oberhalb und unterhalb dieser Ebene sterisch blockieren. Das hat zur Folge, dass die Arylsubstituenten die Kettenabbruchsreaktion (siehe Abschnitt 2.1) gravierend verlangsamen.



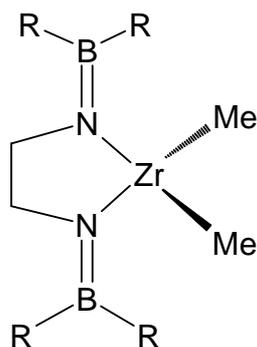
**Abb. 15:** Anordnung der beiden Arylsubstituenten im Katalysatorsystem von McConville senkrecht zur N-Ti-N-Ebene,  $R = Me$ .

Bei den entsprechenden Zirkoniumkomplexen verringert sich aufgrund der längeren Zr-N-Bindungen die sterische Wechselwirkung zwischen den Arylgruppen und der Brücke, so dass sich die Arylringe aus ihrer senkrechten Position herausdrehen können. Die Positionen oberhalb und unterhalb N-Zr-N-Ebene sind so weniger blockiert, was zur Folge hat, dass eine Kettenabbruchreaktion nicht mehr effektiv verlangsamt wird. Nach Ziegler könnten die sterischen Wechselwirkungen durch Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Arylen und/oder an der Brücke erhöht und so die Kettenabbruchsreaktionen deutlich verlangsamt werden.<sup>[29]</sup>

Bei der Modifikation der Di(amido)-Präkatalysatoren wurde zunächst von der Annahme ausgegangen, dass ein elektrophiles Metallzentrum zu einem aktiveren Katalysatorfragment führt. Wie bereits erläutert, verringert sich beim Austausch des zweiten Cyclopentadienylliganden gegen einen Amidoliganden die Anzahl der Valenzelektronen auf 10 (siehe Abb. 13). Dadurch erhöht sich im Vergleich zu den CpA-Katalysatoren die Lewis-Acidität des Metallzentrums.

Ausgehend von dieser Annahme synthetisierten Gibson *et al.* den siliciumverbrückten Di(amido)-Komplex **11**, der zwar nach geeigneter Aktivierung einen hochaktiven Ethylenpolymerisationskatalysator bildet (990 g/mmol·bar·h), welcher aber allerdings während der Polymerisation schnell deaktiviert wird (Abb. 14).<sup>[30]</sup> Das System weist sperrige Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen auf, was zur Folge hat, daß der Angriff des Cokatalysators MAO am Amidoliganden sterisch verhindert wird. Ein solcher Angriff kann nach Eisen und Mack<sup>[31]</sup> zur Desaktivierung des Katalysatorsystems entweder durch die vollständige Abspaltung des Liganden oder durch intramolekulare C-H-Aktivierung führen.<sup>[32]</sup>

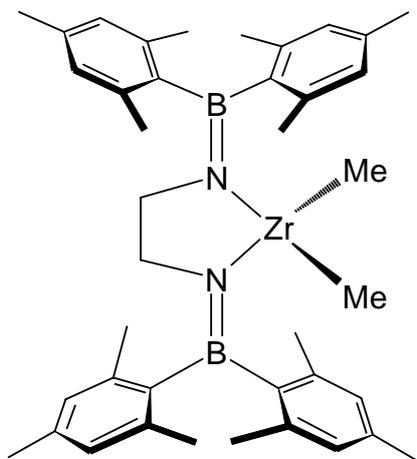
In den letzten Jahren wurden verschiedene Präkatalysatorsysteme synthetisiert, die die bis dahin verbreitete Annahme widerlegten, dass ein besonders elektrophiles Metallzentrum gleichbedeutend mit einem besonders aktiven Katalysator ist. Schrock *et al.* synthetisierten im Jahre 1996 den in Abb. 16 gezeigten borylsubstituierten Di(amido)Chelatkomplex **12** mit dem Ligandsystem Ben (Ben =  $R_2BNCH_2CH_2NBR_2$ ).<sup>[33]</sup>



(12)

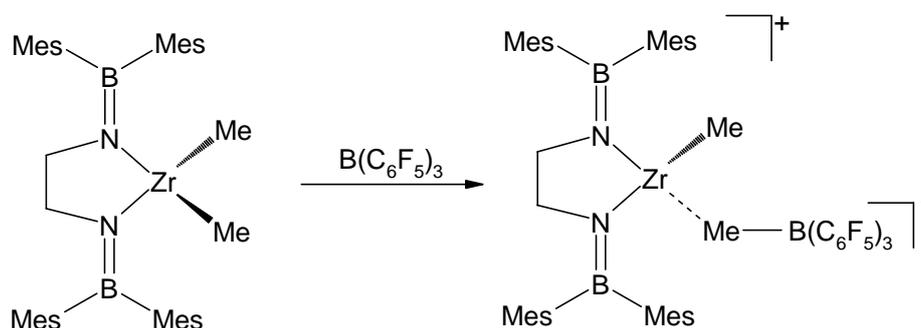
**Abb. 16:** Borylsubstituierter Di(amido)-Chelatkomplex mit dem Ligandsystem Ben (Ben =  $R_2BNCH_2CH_2NBR_2$ ) nach Schrock *et al.* ( $R$  = Mesityl, Cyclohexyl, 2,4,6-*i*-Pr- $C_6H_2$ ).

Durch sterische Effekte nimmt der Mesitylrest im Kristall die in Abb. 17 gezeigte geometrische Anordnung ein, wobei die angewinkelten Mesitylsubstituenten die sterische Umgebung eines Cyclopentadienylliganden nachahmen.



**Abb. 17:** Geometrische Anordnung der Mesitylreste im Kristall.

Durch die Lewis-saure  $BR_2$ -Einheit sollte die  $\pi$ -Donorstärke des Amidostickstoffatoms abgeschwächt und somit die Elektrophilie und damit auch die Aktivität des Metallzentrums gesteigert werden. Es zeigte sich jedoch, dass eine gesteigerte Lewis-Acidität des Metallzentrums nicht zu einer gesteigerten Katalysatoraktivität führt. Die erhöhte Elektrophilie des katalytisch aktiven Zentrums bewirkt bei der Aktivierung von  $[(Ben)MMe_2]$  ( $M = Ti, Zr$ ) mit  $B(C_6F_5)_3$  die unerwünschte bzw. zu starke Koordination des Borat-Gegenions  $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ , wodurch eine Koordination des Olefins verhindert wird (Abb. 18).



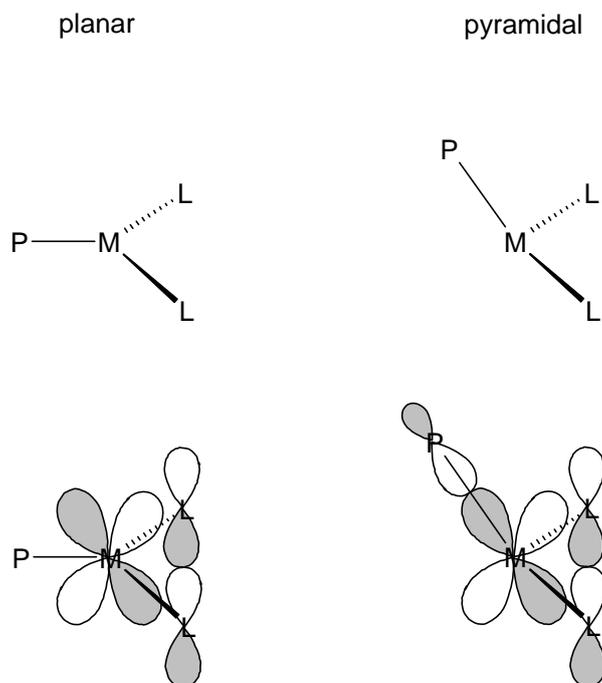
**Abb. 18:** Schematische Darstellung der Koordination des Anions  $[MeB(C_6F_5)_3]^-$  an das aktive Zentrum des Olefinpolymerisationskatalysators.

Die Variation der Substituenten am Borylliganden zeigt den Einfluß des Raumbedarfs unterschiedlicher Substituenten auf die katalytische Aktivität des Metallzentrums. So zeigt der Komplex mit  $R = \text{Mesityl}$  keine Polymerisationsaktivität, was auf die starke Koordination des Borat-Gegenions hinweist. Bei Verwendung von  $R = \text{Cyclohexyl}$  bzw.  $R = 2,4,6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_2$  konnte hingegen eine Aktivität gegenüber 1-Hexen, nicht aber gegenüber Ethen beobachtet werden. Die Zunahme des Raumbedarfs von  $R$  schwächt vermutlich die Koordination des Borat-Gegenions, so dass es von dem Olefin verdrängt werden kann.<sup>[33]</sup>

Auch die Arbeiten von Ashe<sup>[34]</sup>, Lorberth<sup>[35]</sup> und Shapiro<sup>[36]</sup> bestätigten die Ergebnisse von Schrock anhand verschiedener Polymerisationsexperimente mit borylidenverbrückten *ansa*-Zirkonocenen, dass eine Verringerung der Lewisacidität zu einer Erhöhung der Katalysatoraktivität führt.

Diese experimentellen Befunde konnte Ziegler durch quantenmechanische Berechnungen bestätigen. Dabei wird die Energetik der Reaktionswege des Olefinpolymerisationsmechanismus (siehe Abschnitt 2.1.) für die betrachteten Ligandensysteme und die Auswirkungen der elektronischen Effekte der Ligandensysteme auf die berechneten Energien untersucht. Sterische Einflüsse werden dabei größtenteils vernachlässigt.<sup>[14]</sup> Ziegler unterscheidet zwischen einer planaren und einer pyramidalen Koordination der Liganden und der Polymerkette, wobei die Koordinationsgeometrie im Komplex von der  $\pi$ -Donoraktivität des jeweiligen Liganden abhängt. Die Koordinationsgeometrie zeigt wiederum einen Einfluß auf die Komplexstabilität des Ethylen- $\pi$ -Komplexes in der Vorkoordination des Olefins. Amidokomplexe sind starke  $\pi$ -Donorliganden und erzwingen die planare Komplexgeometrie, bei der die Olefinkoordination energetisch begünstigt wird (Abb. 19).<sup>[14a]</sup>

Betrachtet man die bei diesem Prozeß beteiligten Orbitale, wird der günstige Einfluß starker  $\pi$ -Donorliganden auf die Aktivität von Olefinpolymerisationen deutlich. Bei planarer Koordination wechselwirken die lone-pairs der Amidostickstoffatome mit einem energetisch niedrig liegenden, nichtbindenden d-Orbital des Metalls, wodurch die für die Olefinkoordination energetisch günstige planare Koordination erzwungen wird.



**Abb. 19:** Planare bzw. pyramidale Koordination in  $[L_2MP]$ -Fragmenten ( $P = \text{Polymer}$ ) bei starker bzw. schwacher  $\pi$ -Koordination durch  $L$ .

In der pyramidalen Anordnung überlappen die lone-pairs mit einem durch die  $\sigma$ -Wechselwirkung des Alkyliliganden (Polymerkette) destabilisierten d-Orbital.

Ziegler's Berechnungen zeigen in Bezug auf die Kettenabbruchreaktion, dass der  $\beta$ -H-Transfer der bevorzugte Kettenabbruchschritt bei hoher Monomerkonzentration ist, während die Aktivierungsbarriere der  $\beta$ -H-Eliminierung stets höher liegt.<sup>[14c]</sup>

Die entscheidenden Kriterien für den Kettenabbruch sind also die Auswahl des Metallzentrums und die sterische Umgebung des aktiven Zentrums im Katalysatorsystem. Diese Erkenntnisse sind für das gezielte Design aktiver Katalysatorsysteme von großem Nutzen. So haben kleine Metallzentren eine höhere Energiebarriere für den  $\beta$ -H-Transfer als größere und auch der sterische Einfluß des Liganden auf diesen Reaktionsschritt führt bei einem sterisch anspruchsvollen Katalysatorsystem zu einer Erhöhung der  $\beta$ -H-Transfer-Aktivierungsbarriere.

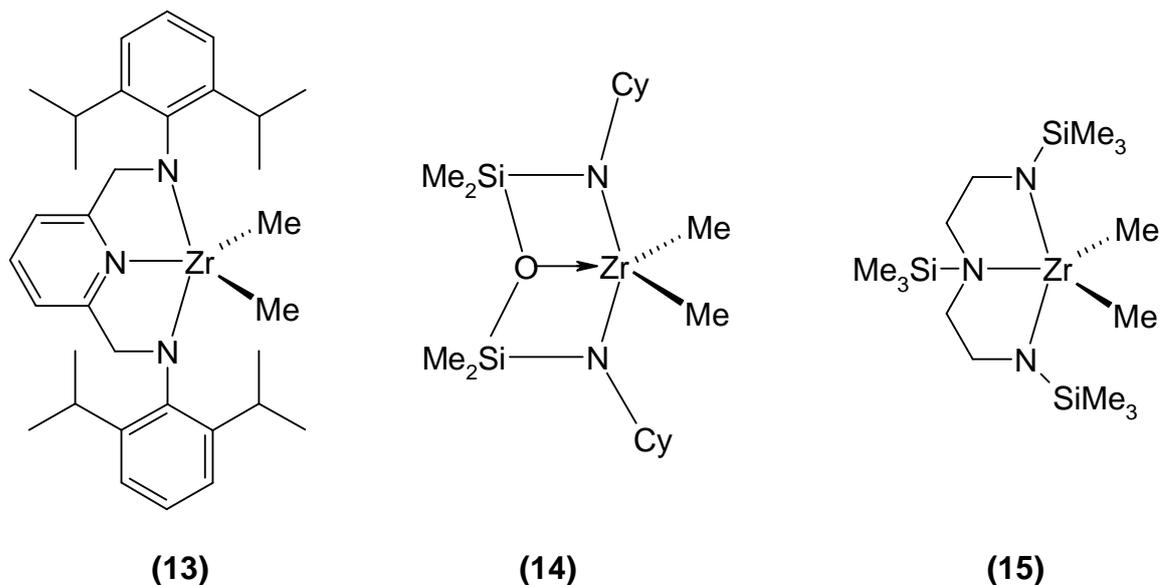
Bei einem guten Katalysator sollte die Energiebarriere der Insertion im Vergleich zur Energiebarriere des  $\beta$ -H-Transfers- bzw. der  $\beta$ -H-Eliminierung möglichst klein sein. Deshalb darf auch der Einfluß der elektronischen Effekte auf den Verlauf der Polymerisation und die Molmasse des Polymers nicht vernachlässigt werden.

## 2.4 Di(amido)-Metallkomplexe mit zusätzlichen Donorgruppen

Eine weitere Möglichkeit des gezielten Liganddesigns ist die Einführung zusätzlicher, neutraler Donorgruppen in Di(amido)-Komplexe.

Dabei macht man es sich zu Nutze, dass bei Amidokomplexen des Zirkoniums je nach räumlichem Anspruch der Liganden die Koordination einer weiteren Lewisbase möglich ist. Auch bei dem schon in Kapitel 1 angesprochenen, von Siemeling *et al.* synthetisierten Komplex **2a** wird die Koordination von einem Molekül Dimethylamin beobachtet. Beim kleineren, homologen Titanatom wird die Koordination einer weiteren Lewisbase erschwert (Komplex **2b**).<sup>[37]</sup> Die Möglichkeit der zusätzlichen Koordination eines Donors macht man sich in der Katalyseforschung u. a. zur Beeinflussung von Koordinationsgeometrien zu nutze.

Abb. 20 zeigt die von McConville<sup>[38]</sup>, Bochmann<sup>[39]</sup> und Horton<sup>[40]</sup> synthetisierten, katalytisch aktiven Katalysatorsysteme.

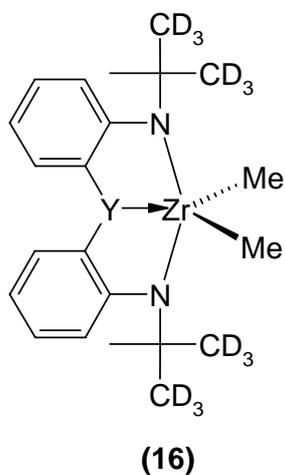


**Abb. 20:** Zirkoniumkomplexe mit Di(amido)-Liganden, die einen zusätzlichen Donor enthalten (Cy = Cyclohexyl).

Komplex **14** von Bochmann und Komplex **15** von Horton zeigen nur mäßige Aktivitäten (40 bzw. 46 g/mmol·bar·h) in der Ethylenpolymerisation, während Komplex **13** von McConville eine sehr hohe Aktivität (1500 g/mmol·bar·h) aufweist.

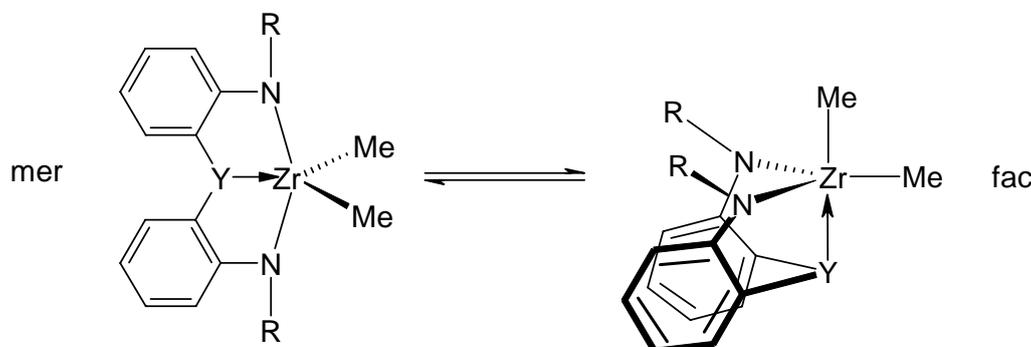
Anhand der vorgestellten Katalysatorsysteme wird deutlich, dass die Wahl verschiedener Donoratome einen Einfluß auf die Koordinationsgeometrie und damit auch auf die Polymerisationsaktivität ausübt. Die Donoratome fungieren als „Anker“, um eine bestimmte geometrische Anordnung zu stabilisieren.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Donoratome wird auch an dem von Schrock *et al.* synthetisierten Ligandsystem in Komplex **16** deutlich (Abb. 21).<sup>[41]</sup>



**Abb. 21:** Präkatalysatorsystem von Schrock *et al.* mit variablem Donoratom Y (Y = O (**16a**); Y = S (**16b**)).

In diesen Komplex wurden als Donoratom Y Schwefel und Sauerstoff eingeführt. Während die Katalysatorsysteme in Abb. 20 stabil koordinierte Donoratome aufweisen, zeigt sich in dem Komplex **16** von Schrock eine dynamische Koordinationsänderung (Abb. 22).



**Abb. 22:** Koordination eines  $[NYN]^{2-}$ -Liganden in der *mer*- und *fac*-Konformation.

Die Isomerisierung der Komplexe im verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder verläuft über eine Berry-Pseudorotation, in deren Verlauf eine Inversion am Donoratom stattfinden muss. Die Energetik der Moleküldynamik wird mittels NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur ermittelt, wobei sich zeigt, dass die Inversion in einem solchen  $[NON]$ -Komplex aufgrund der stärkeren Hybridisierungsneigung von O gegenüber der Inversion im  $[NSN]$ -Komplex energetisch bevorzugt ist. Im Festkörper nimmt der  $[NSN]$ -Komplex die *fac*-Konformation ein, während der  $[NON]$ -Komplex die *mer*-Konformation ausbildet. Die Begründung für dieses Verhalten liegt in den unterschiedlichen van-der-Waals-Radien der Donoratome und den daraus resultierenden, unterschiedlich gespannten Chelatringen.<sup>[41c]</sup>

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass die Wahl der Donoratome nicht nur Auswirkungen auf die elektronischen Verhältnisse in einem Komplex hat. Sie kann vielmehr strukturbestimmend sein und damit in mehrfacher Weise die Reaktivität bzw. Stabilität eines Komplexes beeinflussen.

Beide Komplexe **16a** und **16b** können mit  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  oder  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in die kationischen Polymerisationsinitiatoren überführt werden. Das strukturell charakterisierte Di(amido)-Komplekxkation von **16a** mit einem koordinierenden  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Gegenion wird in der Literatur beschrieben.<sup>[41a]</sup>

Das Komplexkation  $\mathbf{16a}^+$  ist weitaus langlebiger als das kationische Pendant  $\mathbf{16b}^+$  und polymerisiert 1-Hexen, während von  $\mathbf{16b}^+$  keine Polymerisation initiiert werden kann.

Welche chemischen Parameter tatsächlich für die Reaktivitätsunterschiede verantwortlich sind, konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden.<sup>[41b]</sup> Da aber der Raumbedarf der beiden Komplexe vergleichbar ist, liegt die Annahme nahe, dass die Unterschiede in der Anwesenheit unterschiedlich starker Donoratome begründet sind. Dabei könnte der erwähnte Effekt zum Tragen kommen, dass die unterschiedlichen Donoren in der *mer*- oder *fac*-Koordination eine unterschiedlich stark ausgeprägte  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit dem Metallzentrum eingehen, die zu der bereits erläuterten Steigerung der Katalysatoraktivität führen kann.

In der Literatur wird außerdem über einfache, fünfgliedrige Di(amido)-Chelatkomplexe mit  $d^0$ -Metallen berichtet, die ein *o*-Phenylendiamidoligandsystem aufweisen.<sup>[42]</sup> Hier fungiert das  $\pi$ -Elektronensystem des Liganden als zusätzliche Lewis-Base, die dem Metallzentrum Elektronendichte liefert. Die Chelatkomplexe mit diesem Ligandsystem weisen eine gefaltete Struktur auf, die in der Literatur zunächst auf eine  $\pi$ -Donorwechselwirkung zwischen dem Phenylen- $\pi$ -Elektronensystem und dem Metallzentrum zurückgeführt wurde.

Eine genauere quantenmechanische Untersuchung dieser Wechselwirkung hat jedoch ergeben, dass  $\pi$ -Elektronendichte fast ausschließlich von den Stickstoff-lone-pairs geliefert wird. Dabei erfolgt eine Strukturverzerrung, um die Überlappung der beteiligten Orbitale zu ermöglichen.<sup>[43]</sup>

Wie bereits in Kapitel 1 diskutiert konnte von Arnold *et al.* gezeigt werden, dass auch die Ferroceneinheit als zusätzliche Donorgruppe fungieren kann. Er berichtet u.a. über das chlorverbrückte Dimer  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$  (**17**), das mit einem Fe-Ti-Abstand von 249 pm den in der Literatur angegebenen Fe-Ti-Einfachbindungslängen sehr nah kommt.<sup>[44]</sup>

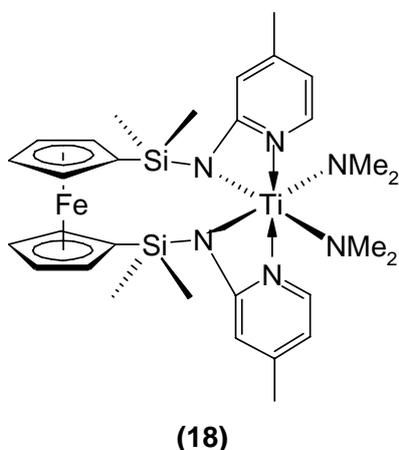
## 2.5. Ferrocendiylo-funktionalisierte Di(amido)-Chelatkomplexe mit Gruppe-4-Metallen und verwandte Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind besonders solche Komplexe interessant, die mit einem Ferrocen-Rückgrat versehen sind, da so eine starre, chelatisierende Bindungsgeometrie im Komplex vorgegeben ist und außerdem nach geeigneter Aktivierung die Möglichkeit einer reversiblen Schaltbarkeit der katalytischen Aktivität durch Redoxvorgänge am Ferrocenkörper gegeben ist

In den 1990er Jahren finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele von potentiellen Olefinpolymerisationskatalysatoren mit ferrocenbasierter Funktionalität.

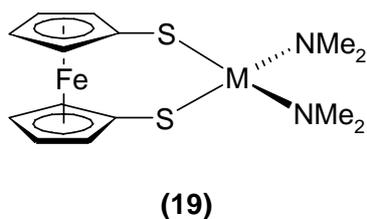
So berichten Kempe *et al.* über den in Abb. 23 gezeigten ferrocendiylo-verbrückten Tetra(amido)-Ti(IV)-Komplex **18**.

Dieser Komplex ist jedoch thermolabil und zersetzt sich in einem für Polymerisationen von Propylen und Ethylen relevanten Temperaturbereich. Deshalb konnte keine Aussage über die Aktivität dieses Katalysators getroffen werden.<sup>[45]</sup>



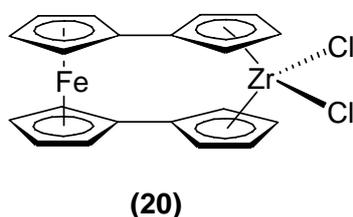
**Abb. 23:** Ferrocendiylo-verbrückter Tetra(amido)-Ti(IV)-Komplex nach Kempe *et al.*

Gibson *et al.* synthetisierten die in Abb. 24 gezeigten, thermostabilen Dithiolatkomplexe, die mit Trimethylaluminium (TMA) in die entsprechenden Dimethylkomplexe überführt werden. Der Titankomplex **19a** polymerisiert unter milden Bedingungen Ethen mit einer Aktivität von 3 g/mmol·bar·h, der Zirkoniumkomplex **19b** mit einer Aktivität von 15 g/mmol·bar·h. Als Cokatalysator wird MAO verwendet.<sup>[46]</sup>



**Abb. 24:** Ferrocendiylverbrückte Chelatkomplexe nach Gibson ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ).

Brintzinger *et al.* führten einen ferrocendiylverbrückten Zirkonium(IV)-Chelatkomplex **20** ein, über dessen katalytische Aktivität nicht berichtet wurde (Abb. 25):<sup>[47]</sup>



**Abb. 25:** Ferrocendiylverbrückter Zirkonium (IV)-Chelatkomplex nach Brintzinger.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts setzte dann eine stürmische Entwicklung von Ferrocendiylfunktionalisierten Di(amido)-Chelatkomplexen ein, die sich nach geeigneter Aktivierung als aktive  $\alpha$ -Olefinpolymerisationskatalysatoren erwiesen haben.

2001 publizierten drei verschiedene Gruppen, Siemeling und Bildstein<sup>[37]</sup>, Arnold<sup>[48a]</sup>, sowie Gibson und Long<sup>[49]</sup>, erste Beispiele von Di(amido)-Chelatkomplexen von Gruppe-4-Metallen, die mit einer Ferrocen-Rückgrat versehen sind.<sup>[50]</sup> Die Gruppe um Siemeling und Bildstein beschäftigte sich dabei mit Di(arylamido)ferrocenliganden<sup>[37]</sup>, während die anderen Gruppen mit 1,1'-Bis-(trimethylsilylamido)-<sup>[48a][48b]</sup> und 1,1'-Dibenzylamidoferrocenliganden arbeiten.<sup>[48c][49]</sup> Nur wenig später weitete Arnold sein Forschungsgebiet ebenfalls auf die Synthese und Untersuchung von 1,1'-Di(arylamido)ferrocenliganden aus.<sup>[48d]</sup>

Die in der folgenden Abb. 26 dargestellte Tabelle gibt einen Überblick über die bereits synthetisierten Di(amido)-Chelatkomplexe von Titan und Zirkonium.<sup>[51]</sup>

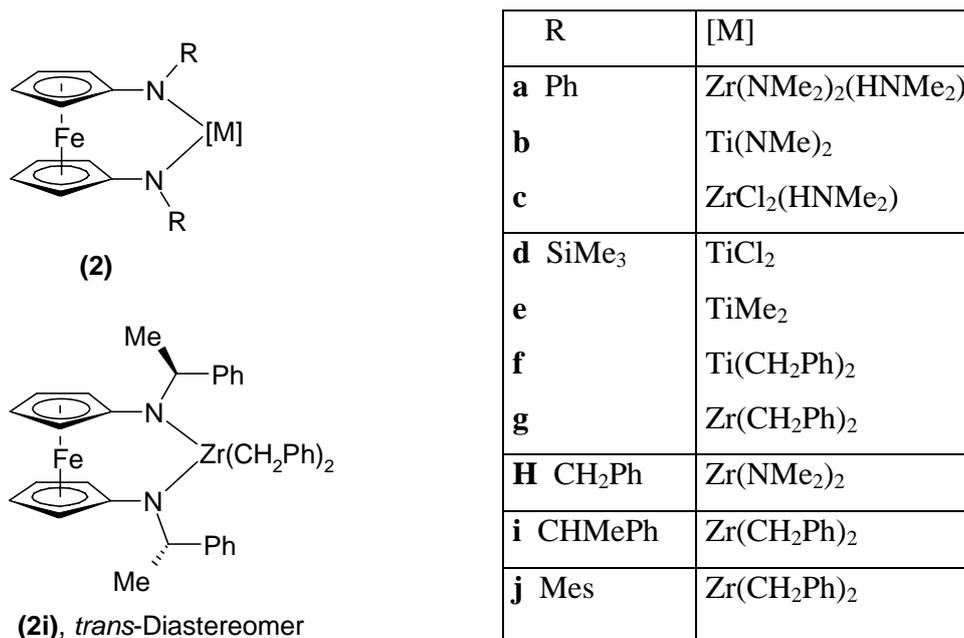
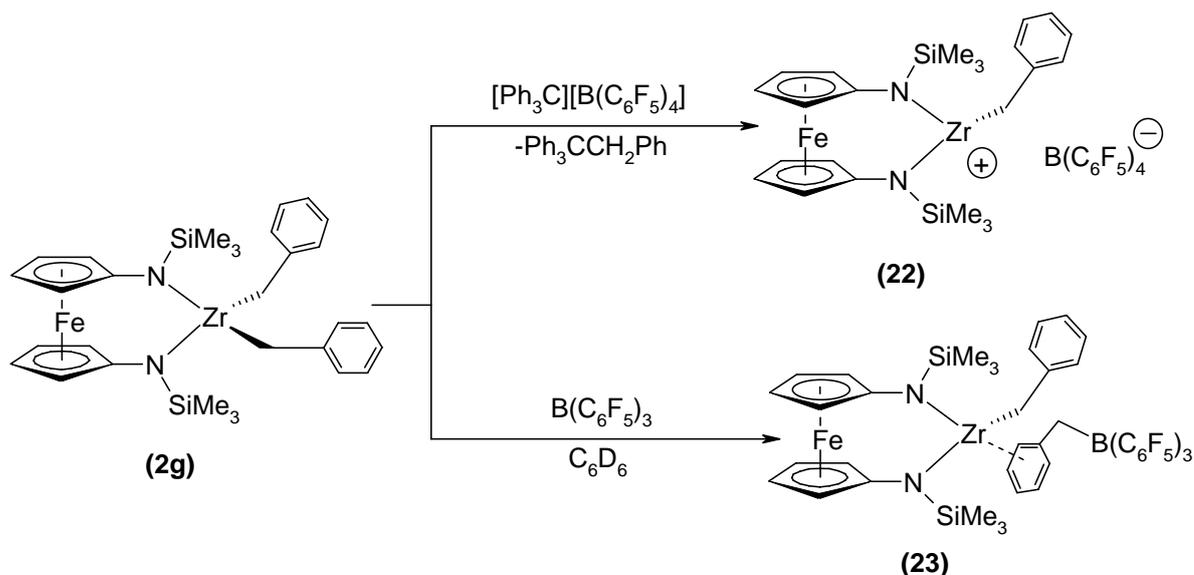


Abb. 26: Di(amido)-Chelatkomplexe von Gruppe-4-Metallen.

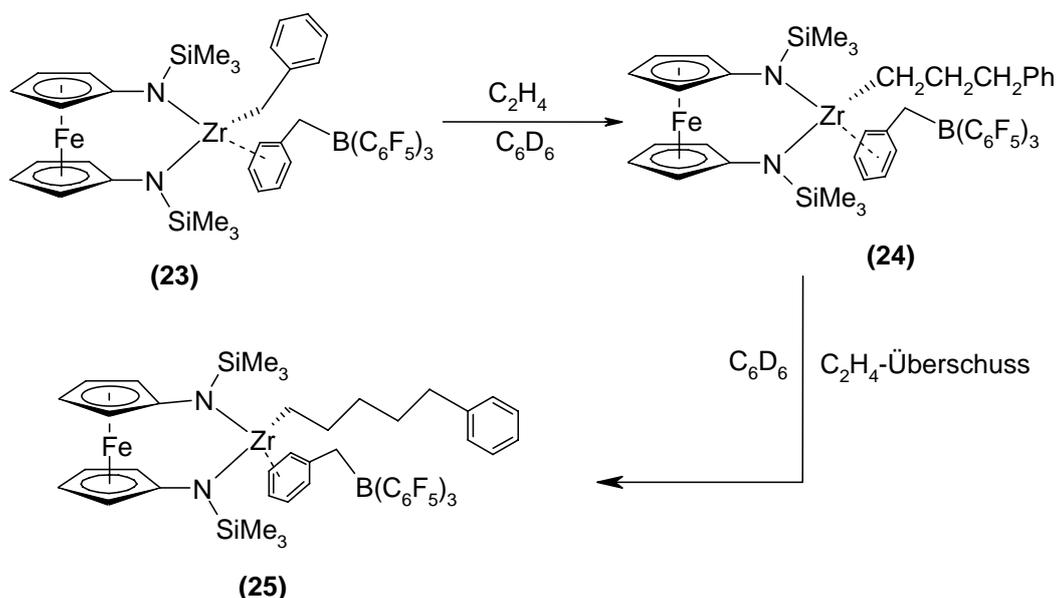
Der von Siemeling *et al.* untersuchte Aspekt der Redoxschaltbarkeit der Komplexe **2a** und **2b** wurde bereits in Kapitel 1 diskutiert.<sup>[37]</sup>

Arnold *et al.* führten mit den Komplexen **2e**, **2g** und **2j** verschiedene Studien bezüglich der katalytischen Aktivität durch. Durch Aktivierung von  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{TiMe}_2]$  (**2e**) mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wird der Komplex  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{TiMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**21**) gebildet, der 1-Hexen mit einer Aktivität von 102 g/mmol·h oligomerisiert. Dabei werden kurze Ketten aus 5-6 Monomereinheiten gebildet. Der entsprechende Zirkoniumkomplex  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**22**) polymerisiert Ethen mit einer Aktivität von 102 g/mmol·bar·h (Abb. 27).<sup>[48b]</sup>



**Abb. 27:** Darstellung der katalytisch aktiven Spezies durch geeignete Aktivierung, wobei Komplex **23** in der Ethylenpolymerisation eine erheblich geringere Aktivität aufweist als Komplex **22**.

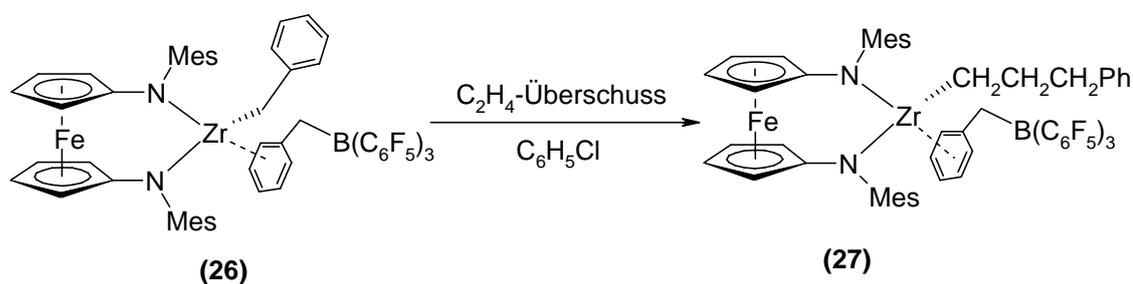
Bei Verwendung von [(PhCH<sub>2</sub>)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion entsteht sowohl im Feststoff als auch in Lösung ein Kontaktionenpaar **23**, das eine deutlich geringere Aktivität gegenüber Ethylen zeigt. Die Katalysereaktion ist langsam genug, um die Bildung des Mono-, Di- und Triinsertionsprodukt in die Zirkonium-Kohlenstoffbindung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie innerhalb von 20 min zu detektieren (Abb. 28). Der Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten ist vermutlich in der besseren Koordinationsfähigkeit von [(PhCH<sub>2</sub>)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> im Vergleich zu der von [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> zu sehen.



**Abb. 28:** Bildung eines Mono- und Diinsertionsproduktes bei Reaktion von **23** mit Ethylen.

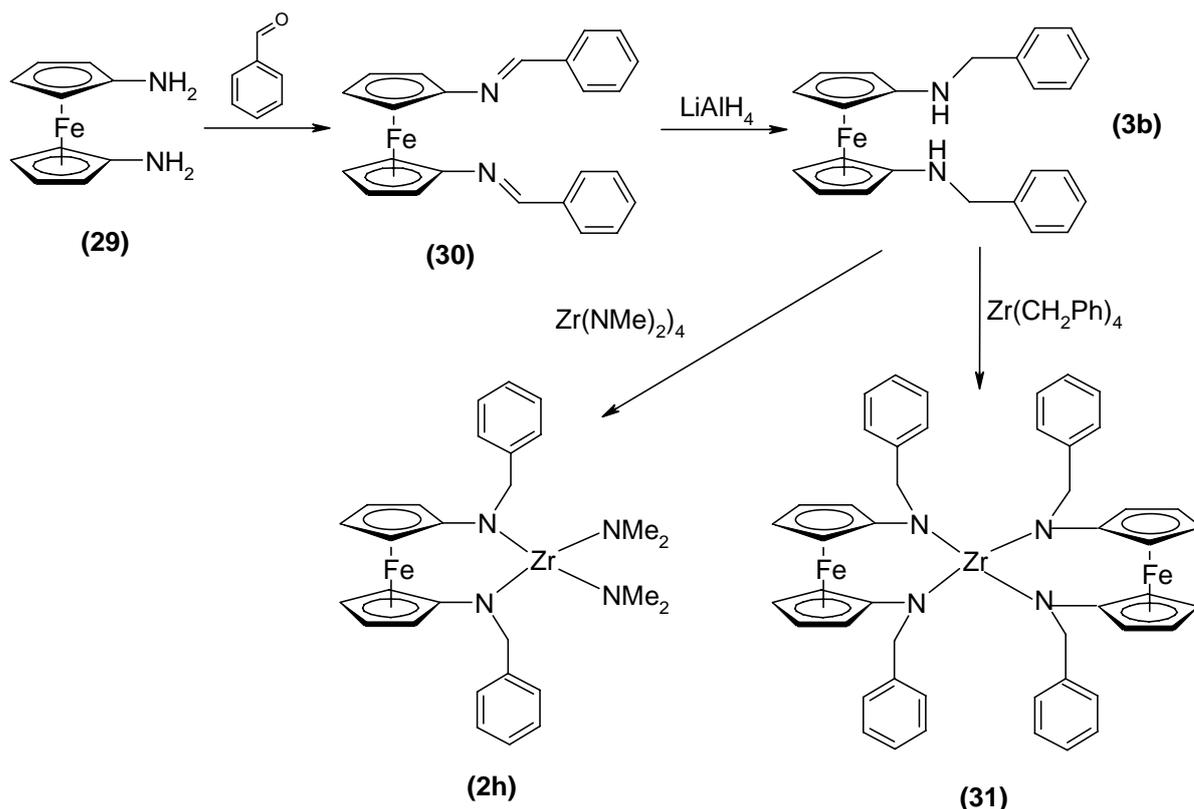
Noch langsamer verläuft die Insertionsreaktion, wenn die  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten durch Mesitylgruppen ersetzt werden.  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NMes})]_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**26**) liefert das Monoinsetionsprodukt **27** in Anwesenheit eines Ethylenüberschusses nach einer Reaktionszeit von 30 min bei Raumtemperatur (Abb. 29). **26** ist inaktiv bezüglich einer Polymerisation von 1-Hexen.

Dagegen polymerisiert das Analogon  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NMes})]_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**28**) 1-Hexen zu Poly-1-hexen mit einem Molekulargewicht bis zu 20 000 ( $\text{PDI} = 1.3\text{-}1.4$ ).<sup>[48d]</sup> Hier zeigt sich wiederum der dramatische Einfluß des Gegenions (schwach versus nicht koordinierend) auf die Polymerisationsaktivität.



**Abb. 29:** Reaktion von **26** mit einem Ethylenüberschuß bildet ein Monoinsetionsprodukt.

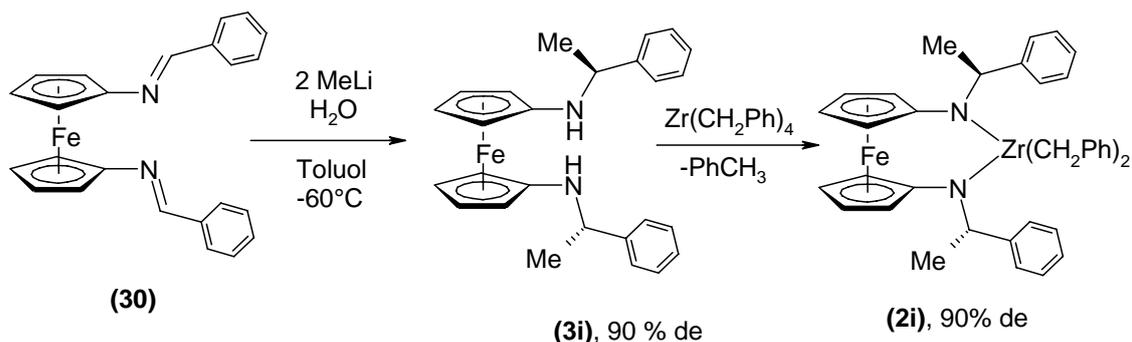
Von Gibson und Long wird weiterhin über die Synthese von sterisch gehinderten Di(benzylamido)-Komplexen berichtet, die aus 1,1'-Diaminoferrocen **29** über eine dreistufige Reaktionssequenz erhalten werden können (Abb. 30).



**Abb. 30:** Synthese von sterisch gehinderten Ferrocendiyilverbrückten Zirkoniumkomplexen via Aldolreaktion.

Im Komplex  $[\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{NCH}_2\text{Ph})\}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$  (**2h**) wird keine Koordination von  $\text{HNMe}_2$  beobachtet, was vermutlich auf die Elektronendonoreigenschaften der Alkylamidogruppen zurückzuführen ist. Über eine Anwendung der Komplexe insbesondere bezüglich der Olefinpolymerisationskatalyse wurde bisher nicht berichtet.<sup>[49]</sup>

Von Arnold wurde eine Methode entwickelt, die in hohem Maße diastereoselektive Synthesen von  $\text{C}_2$ -symmetrischen, racemischen Diaminoferrocenen ermöglicht (siehe auch Kap. 2). Das *trans*-Diastereomer **2i** kann dabei mit 90 % Diastereomerenüberschuß erhalten werden. Die gewünschten Diaminoferrocene werden durch Reaktion von Methylolithium mit Ferrocenbisiminen erhalten (Abb. 31). Die gewünschten  $\text{C}_2$ -symmetrischen Zirkoniumkomplexe  $\{\text{Fc}[\text{NC}(\text{H})(\text{Me})\text{Ar}]\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$  (**2i**), *o*-Tol (**2k**)) können dann durch Umsetzung der entsprechenden 1,1'-Diaminoferrocene mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  erhalten werden. Über eine Anwendung der Zirkoniumkomplexe in der Olefinpolymerisationskatalyse wird bisher nicht berichtet.<sup>[48c]</sup>

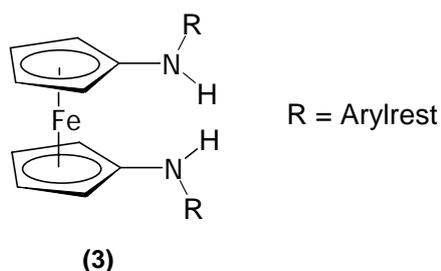


**Abb. 31:** Synthese des  $C_2$ -symmetrischen Zirkoniumkomplexes **2i**.

Deweiteren werden in der Literatur Ferrocendiyl-funktionalisierte Di(imino)-Chelatkomplexe beschrieben, die sechsfach koordinierte Gruppe-4-Metallzentren mit einer quadratisch-planaren Struktur des Chelatliganden aufweisen. Über eine Anwendung dieser Komplexe wurde bisher nicht berichtet.<sup>[48c][52]</sup>

### 2.5.1 Synthesestrategien zur Darstellung von Di(arylamino)ferrocenen

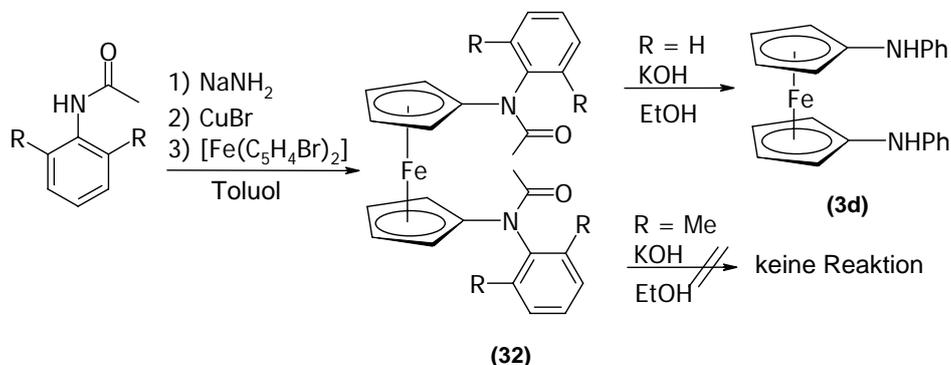
Prinzipiell ist die Synthese von Di(arylamino)ferrocenen **3** (Abb. 32) über verschiedene Synthesewege möglich.



**Abb. 32:** Di(arylamino)ferrocene.

Die Darstellung kann über eine Ullmann-artige Reaktion verlaufen. Solche kupfervermittelten Substitutionen laufen bei hohen Temperaturen unter C-N-Bindungsknüpfung ab, führen häufig zu Diaryl-Nebenprodukten und sind außerdem in ihrer Anwendungsbreite eingeschränkt.<sup>[53–56]</sup> Siemeling und Bildstein gelang auf diesem Reaktionsweg die Synthese von 1,1'-Di(N-phenylamino)ferrocen **3d** durch Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen und N-Phenylacetamid und anschließender basischer

Solvolyse des Kupplungsprodukts  $\text{Fe}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{N}(\text{COMe})\text{Ph}]_2$  (**32a**). Diese Solvolyse misslang beim sterisch anspruchsvolleren  $\text{Fe}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{N}(\text{COMe})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (**32b**) (Abb. 33).<sup>[37]</sup>



**Abb. 33:** Mögliche Darstellung von Di(arylamino)ferrocenen **3** über eine Zweistufensequenz mit Ullmann-Reaktion.

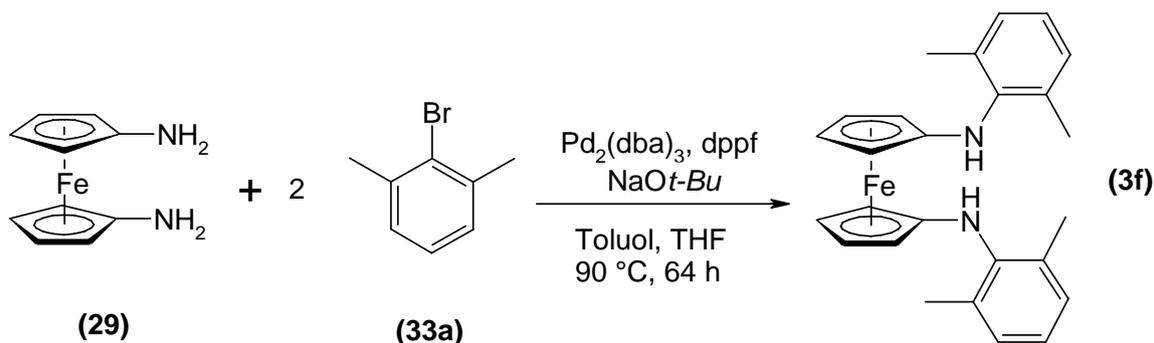
Bei dem Versuch, einen Phenylsubstituenten mit *meta*-ständigen Methylgruppen zu realisieren, misslang bereits die Ullmann-Kupplung zu  $\text{Fe}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{N}(\text{COMe})(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (**32c**).<sup>[57]</sup>

Diese Ergebnisse zeigen, daß der unsubstituierte Ligand 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** über die Zweistufensequenz mit Ullmann-Reaktion in mäßigen Ausbeuten (50 %) zugänglich ist. Es wird aber auch deutlich, daß diese Reaktion in sterisch anspruchsvolleren Fällen wohl ungeeignet ist.

Ein anderer Syntheseweg beinhaltet die 1995 zeitgleich von Buchwald und Hartwig entwickelte palladiumkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion (Hartwig-Buchwald-Aminierung).<sup>[58-60]</sup>

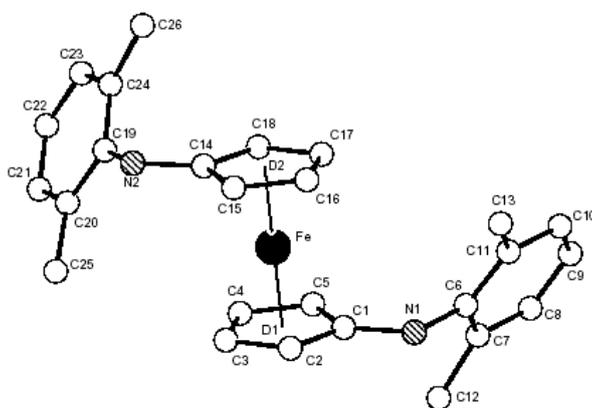
Reetz und Naberfeld<sup>[61]</sup> gelang auf diese Weise die Synthese des durch Ullmann-artige Reaktion nicht zugänglichen  $\text{Fe}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (**3f**) durch die in Abb. 34 gezeigte palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Brom-2,6-dimethylbenzol **33a** mit 1,1'-Diaminiferrocen **29**.

Als Katalysatorsystem wurde Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  und Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) verwendet.



**Abb. 34:** Palladiumkatalysierte Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f**.

Massenspektrometrische Messungen ergaben, dass ein vollständiger Umsatz zum Produkt **3f** stattgefunden hat. Die Abtrennung des Katalysators erwies sich allerdings als entscheidende Hürde. Es gelang Reetz *et al.* lediglich, einige wenige Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 35) zu erhalten.<sup>[61]</sup>



**Abb. 35:** Struktur von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** im Kristall.

Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt, dass die beiden Cyclopentadienylringe so angeordnet sind, dass die beiden Aminosubstituenten einen maximalen Abstand voneinander einnehmen.

Abb. 36 zeigt den allgemein anerkannten Mechanismus für die Hartwig-Buchwald-Reaktion.<sup>[60]</sup>

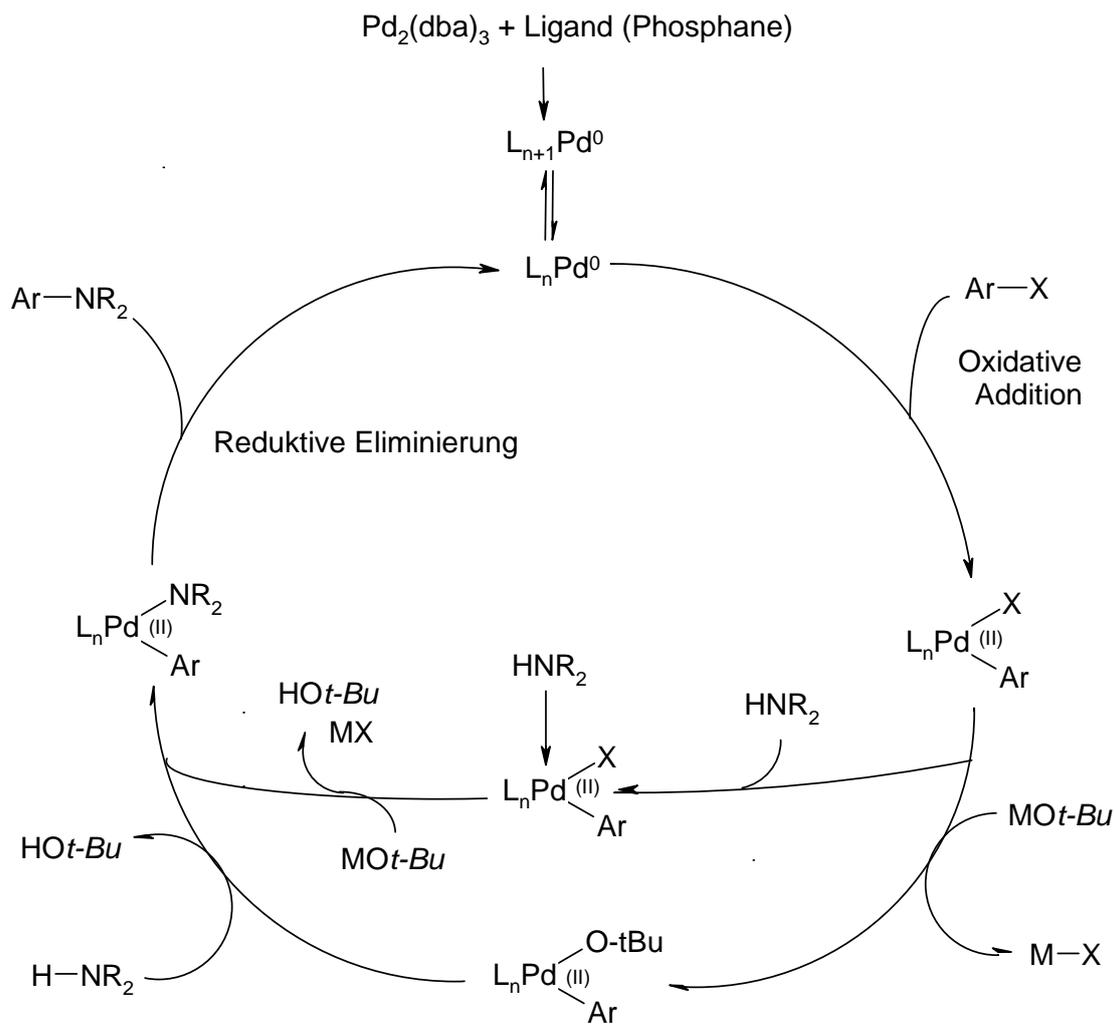


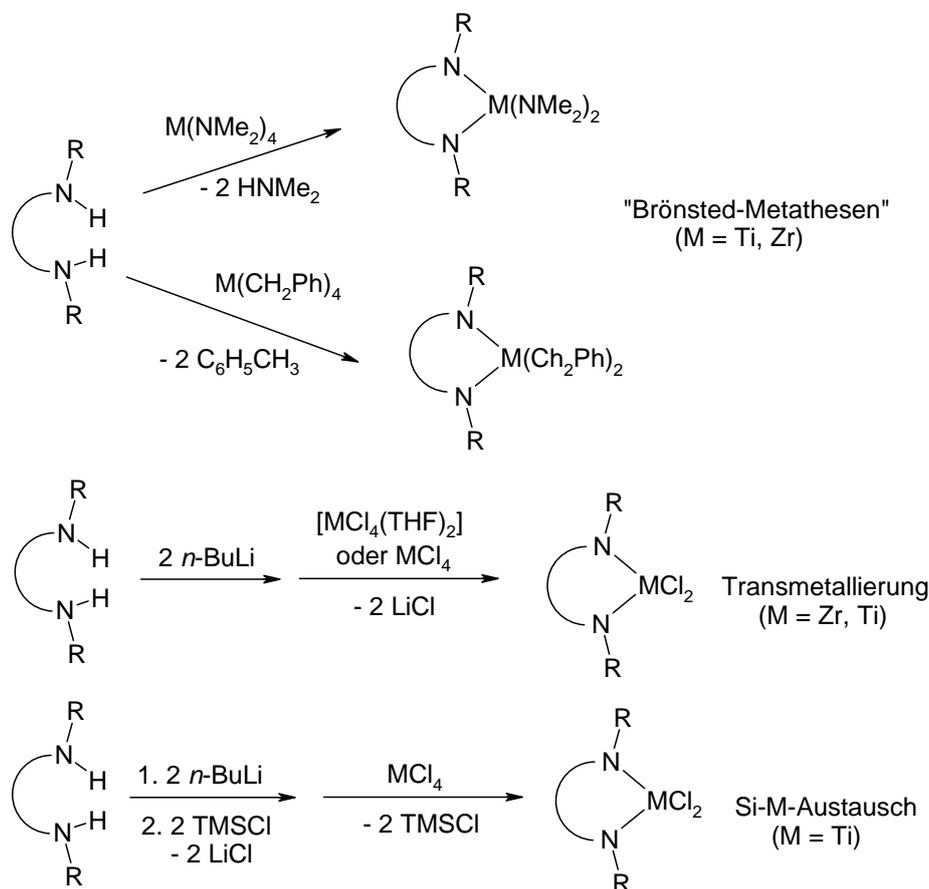
Abb. 36: Lehrbuch-Mechanismus der Hartwig-Buchwald-Reaktion.

Untersuchungen haben gezeigt, dass im Wesentlichen das Design der Liganden L den Erfolg der Kreuzkupplungsreaktion bedingt. Durch geeignete Liganden können Nebenreaktionen unterdrückt und die Ausbeute verbessert werden. Es wurde daher in den letzten Jahren eine Reihe von katalytischen Systemen entwickelt, die sich vor allem durch diese Liganden unterscheiden. So fanden schon frühzeitig Chelatliganden wie BINAP oder 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) Verwendung.<sup>[62][63]</sup> Die Entwicklung eines für alle Substrate geeigneten Liganden ist jedoch bisher nicht gelungen. Das katalytische System muss auf die jeweilige Problemstellung abgestimmt werden.

Wie bei anderen palladiumkatalysierten Reaktionen wird auch bei C-N-Kupplungsreaktionen eine Abstufung der Reaktivität der verwendeten Arylhalogenide beobachtet. Während die Umsetzung von Chloraromaten schwierig ist, verlaufen die Reaktionen mit Brom- und Iodaromaten meist glatt und in guten Ausbeuten.<sup>[64]</sup>

## 2.5.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Di(amido)-Chelatkomplexen

Prinzipiell sind Di(amido)-Metallkomplexe über verschiedene Wege zugänglich, die in Abb. 37 gezeigt sind.



**Abb. 37:** Darstellungsmethoden für Di(amido)-Metallkomplexe.

Die Methode des Si-M-Austausches wird fast ausschließlich für die Darstellung der entsprechenden Titan Komplexe eingesetzt.<sup>[27]</sup>

Dagegen kann die Transmetallierung prinzipiell sowohl für die Synthese der Titan- als auch der Zirkoniumkomplexe angewendet werden. Die Metallchloride werden dabei häufig in Form ihrer besser zu handhabenden Tetrahydrofuran-Addukte eingesetzt.<sup>[65][66][31][33][20]</sup> Allerdings hat die Methode der Transmetallierung einige Nachteile. Problematisch ist die Umsetzung z.B. bei Einsatz des reduktionsempfindlichen Titan(IV)-chlorids, das nach Ablauf der Reaktion wieder zu Ti(IV) oxidiert werden muß.<sup>[67][68]</sup> In einigen Fällen wurde auch die Bildung von Komplexen beobachtet, in denen der Ligand zweifach an das Metall gebunden ist.<sup>[69][70]</sup>

Eine weitere Darstellungsmethode, die bereits erfolgreich sowohl für die Synthese von Titan- als auch Zirkoniumkomplexen eingesetzt wurde, ist die Metathesereaktion mit  $M(\text{NMe}_2)_4$  oder  $M(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ , die unter Eliminierung von 2 Äquivalenten  $\text{HNMe}_2$  bzw. Toluol ablaufen.<sup>[71][72][37]</sup> Diese Reaktionen sind als Säure/Base-Gleichgewichte aufzufassen, die mit zunehmender Basizität der konjugierten Base des bei der Reaktion entstehenden Amins auf der Seite der Produkte liegt.<sup>[3]</sup> Zwar sind die im Rahmen dieser Arbeit umzusetzenden Di(amino)ferrocene nur schwach acide, aber da die konjugierten Basen von Dimethylamin ( $\text{pK}_s = 10.73$ )<sup>[73]</sup> und insbesondere Toluol ( $\text{pK}_s = 35$ )<sup>[3]</sup> eine sehr hohe Basizität aufweisen, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Darstellung der Di(amido)-Chelatkomplexe über diese Syntheseroute erfolgen.

## 2.6 Literaturverzeichnis

- [1] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Preil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.  
b) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545.
- [2] a) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393. b) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 553.
- [3] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, 5. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **2005**, 479.
- [4] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1205.
- [5] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6355.
- [6] H. G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen*, Band 1, 6. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1999**, 8.
- [7] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.  
b) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 63.
- [8] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.
- [9] W. Kaminski, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 507.
- [10] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 448.  
b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.
- [11] S. Pasykiewicz, *Polyhedron*, **1990**, 9, 429.
- [12] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics*, **1994**, 13, 954.
- [13] W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 339.
- [14] a) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics*, **1998**, 17, 933.  
b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5517.  
c) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 154.
- [15] H. Schutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.*, **1979**, 91, 837.
- [16] a) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6728.  
b) D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 739.

- c) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1328.
- d) S. Schmidt., J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *472*, 127.
- e) J. Sundermeyer, D. Runge, J. S. Field, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 679.
- f) F. Guerin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5586.
- g) A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 892.
- [17] O. C. Dermer, W. C. Fernelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1935**, *221*, 83.
- [18] a) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3857.
- b) H. Bürger, K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *419*, 157.
- c) K. Wiegel, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, *426*, 301.
- d) H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *124*, 279.
- [19] R. Kempe, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 478.
- [20] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3649.
- [21] P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4245.
- [22] P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *541*, 121.
- [23] J. Okuda, F. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics*, **1995**, *14*, 789.
- [24] J. Okuda, T. Eberle, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, A Togni, R. Halterman (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Bd. 1.
- [25] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2587.
- [26] a) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics*, **1995**, *24*, 2018.
- b) T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3454.
- c) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2252.
- d) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics*, **1994**, *13*, 432.
- [27] a) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5241.
- b) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4415.
- [28] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10008.
- [29] L. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Fan, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3240.
- [30] V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Howard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 313.

- [31] H. Mack, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 81.
- [32] A. D. Horton, J. de With, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1375.
- [33] a) T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1996**, 15, 562.  
b) T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1998**, 17, 308.
- [34] A. J. Ashe, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics*, **1999**, 18, 2288.
- [35] a) K. A. Rufanov, V. V. Kotov, N. B. Kazennova, D. A. Lemenovskii, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 287.  
b) K. A. Rufanov, V. V. Kotov, N. B. Kazennova, D. A. Lemenovskii, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 536-537, 361.
- [36] D. S. Stelck, P. J. Shapiro, N. Basicckes, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1997**, 16, 4546.
- [37] a) U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 913.  
b) O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [38] F. Guerin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1996**, 15, 5586.
- [39] N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2487.
- [40] A. D. Horton, J. de Witt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1375.
- [41] a) R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3830.  
b) M. Aizenberg, L. Turculet, W. M. Davis, F. Schattenmann, R. R. Schrock, *Organometallics*, **1999**, 17, 4795.  
c) D. D. Graf, R. R. Schrock, W. M. Davis, R. Stumpf, *Organometallics*, **1999**, 18, 843.  
d) R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L. C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7822.  
e) R. R. Schrock, S. W. Weidel, Y. Schrodi, W. M. Davis, *Organometallics*, **1999**, 18, 428.
- [42] a) J. M. Boncella, S.-Y. S. Wang, D. D. VanderLende, R. L. Huff, K. A. Abboud, W. M. Vaughn, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 530, 59.  
b) K. Aoyagi, P. K. Gantzel, K. Kalai, T. D. Tilley, *Organometallics*, **1996**, 15, 923.  
c) D. D. VanderLende, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics*, **1994**, 13, 3378.
- [43] A. Galindo, A. Ienco, C. Mealli, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 73.

- [44] A. Shafir, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9212.
- [45] A. Spannenberg, P. Arndt, M. Oberthür, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 389.
- [46] V. C. Gibson, N. L. Lang, J. Martin, G. A. Solan, J. C. Stichbury, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *590*, 115.
- [47] P. Scott, V. Rief, J. Diebold, H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3094.
- [48] a) A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1365.  
b) A. Shafir, J. Arnold, *Organometallics*, **2003**, *22*, 567.  
c) A. Shafir, D. Fiedler, J. Arnold, *Chem. Commun.*, **2003**, 2598.  
d) A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 216.
- [49] V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1162.
- [50] M. Herberhold, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 988.
- [51] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 584.
- [52] V. C. Gibson, C. K. A. Gregson, C. M. Halliwell, N. J. Long, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 6271.
- [53] H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 977.
- [54] J. Lindley, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1433.
- [55] A. J. Paine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1496.
- [56] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 5565.
- [57] T.-C. Auch, *Diplomarbeit*, Universität Kassel, **2001**.
- [58] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1456.
- [59] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3609.
- [60] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1144.
- [61] G. Naberfeld, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2000**.
- [62] J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1268.
- [63] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1264.
- [64] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7369.
- [65] Y.-M. Jeon, S. J. Park, J. Heo, K. Kim, *Organometallics* **1998**, *17*, 3161.
- [66] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649.
- [67] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1219.

- [68] I. F. Urazowski, V. I. Ponomaryov, O. G. Ellert, I. E. Nifant'ev, D. A. Lmenovski, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, 181.
- [69] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [70] U. Böhme, K. H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 472, 39.
- [71] F. G. N. Cloke, T. J. Geldbach, P. B. Hitchcock, J. B. Love, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 506, 343.
- [72] B. Tsuie, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1997**, 16, 1392.
- [73] D. R. Lide, *CRC, Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> Edition, **2001-2002**, 4-43.



## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Syntheseziel

Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist die Darstellung ferrocendiyfunktionalisierter Di-(amido)-Chelatkomplexe der Metalle Titan und Zirkonium, die als Präkatalysatoren für die  $\alpha$ -Olefinpolymerisation Verwendung finden sollen. Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die Synthesen von Di(arylamino)ferrocenen **3** beschrieben, aus denen dann durch eine Metathesereaktion mit  $M(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  bzw.  $M(\text{NMe}_2)_4$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) die gewünschten Di(amido)-Chelatkomplexe erhalten werden sollen. Abb. 38 zeigt die zu synthetisierenden Ligandvorstufen. Dabei ist die Beeinflussung der sterischen Eigenschaften des Ligandensystems durch Einführung unterschiedlich großer Alkylgruppen geplant, wobei primär Methyl- und Isopropylgruppen verwendet werden sollen. Darüber hinaus sollen die elektronischen Eigenschaften durch Einführung der Alkylgruppen in die unterschiedlichen Positionen der Phenylringe variiert werden, wobei Alkylgruppen in *ortho*- und *para*-Position des Phenylrings erwartungsgemäß stärkere Elektronendonoreffekte bewirken als Alkylgruppen in *meta*-Position des Phenylrings. Welche Auswirkungen diese Effekte auf die Eigenschaften der geplanten Präkatalysatoren ausüben, soll dann abschließend in Ethylenpolymerisationsexperimenten untersucht werden.

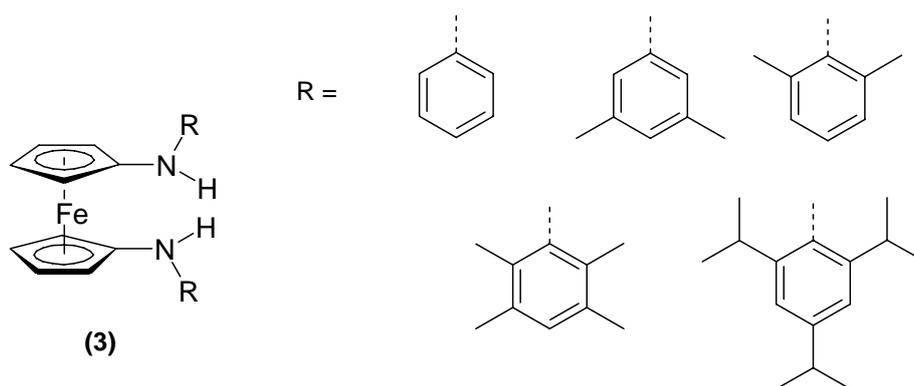
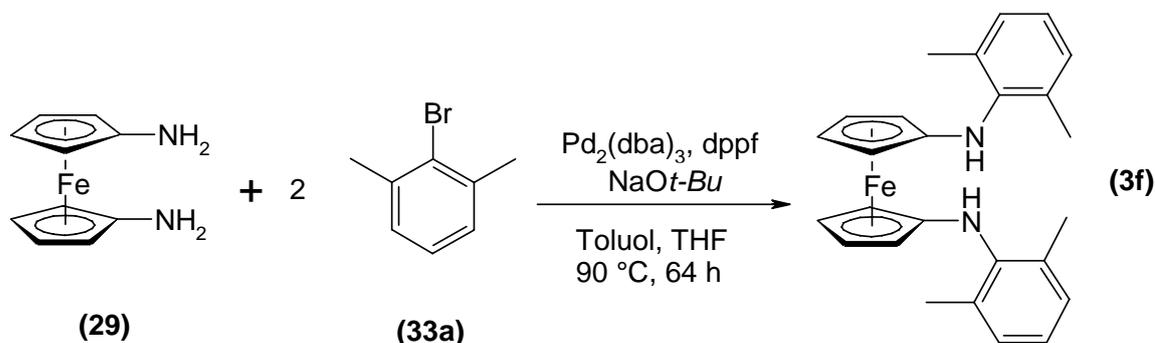


Abb. 38: Zielmoleküle.

### 3.2 Darstellung und Charakterisierung der Di(arylamino)ferrocene

Die Di(amino)ferrocene **3** sollen über die in Kapitel 2 beschriebene Hartwig-Buchwaldartige Kreuzkupplungsreaktion dargestellt werden (Abb. 39). Als Katalysatorsystem wird Tris(dibenzylidenacetone)palladium(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] in Kombination mit 1,1'-Di(phenylphosphanyl)ferrocen (dppf) verwendet. Da sowohl 1,1'-Diaminoferrocen **29** als auch die entstehenden Produkte sehr luftempfindlich sind, erwies sich die Durchführung der Reaktionen unter Standard-Schlenk-Bedingungen als unzureichend. Es wurde daher ausschließlich in geschlossenen Young-Gefäßen gearbeitet, die einen besonderen Schutz der Substanzen vor Luft- und Feuchtigkeitseinflüssen gewährleisten und es außerdem erlauben, dass die Reaktionen unter erhöhtem Druck ablaufen können.



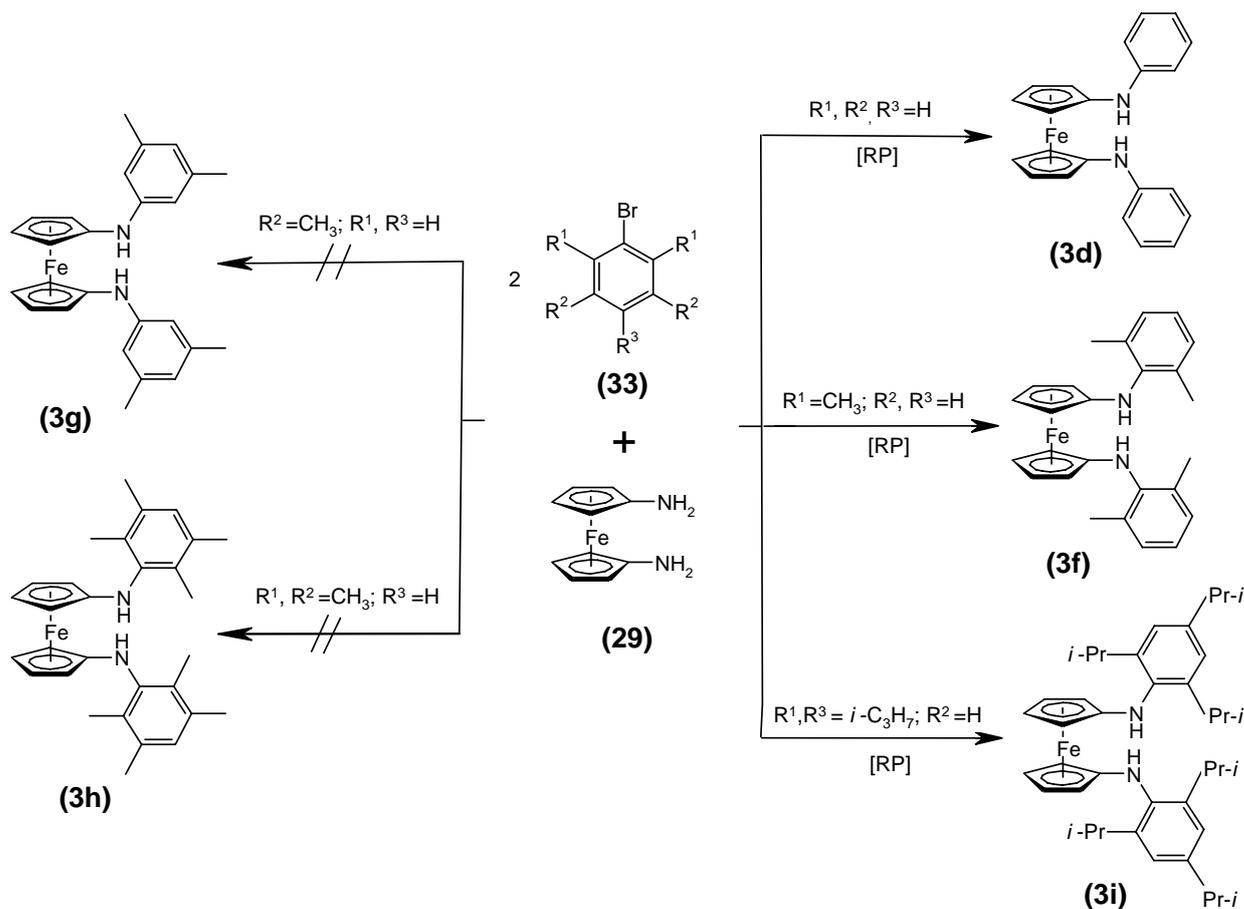
**Abb. 39:** Palladiumkatalysierte Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f**.

Es werden Kupplungsreaktionen von 1,1'-Diaminoferrocen **29** mit Brombenzol **33b**, 2,6-Dimethylbrombenzol **33a**, 3,5-Dimethylbrombenzol **33c**, 2,3,5,6-Tetramethylbrombenzol **33d** und 2,4,6-Triisopropylbrombenzol **33e** durchgeführt. Abb. 40 gibt einen Überblick über diese Versuche.

Durch die palladiumkatalysierte Umsetzung von 1,1'-Diaminoferrocen **29** mit 2,6-Dimethylbrombenzol **33a** bei 95 °C und einer Reaktionszeit von 72 h gelang die Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 71 %.

Während der Ausarbeitung dieser Synthese berichteten Arnold und Shafir über die Synthese des sehr ähnlichen Ferrocen-Derivats [Fe{(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(NHMe))<sub>2</sub>] (**3e**), das sie

ebenfalls über eine Hartwig-Buchwald-Kreuzkupplung erhalten, und zwar mit einem (*rac*-BINAP)Pd(*dba*)-Katalysatorsystem.<sup>[1]</sup>

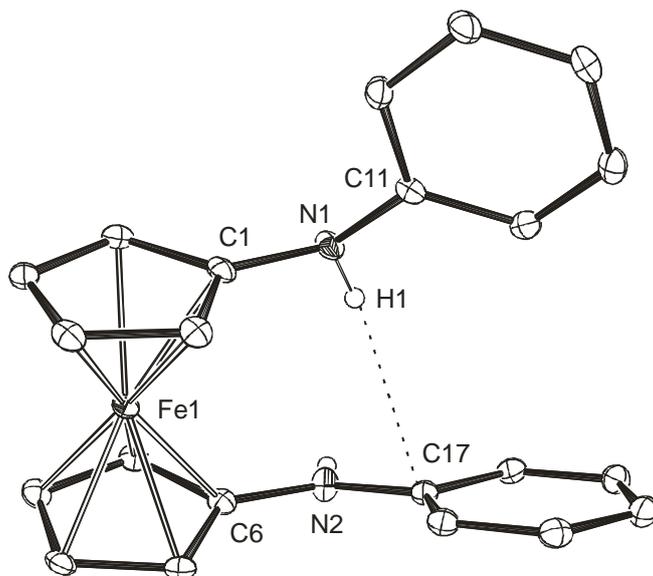


**Abb. 40:** Versuche zur Darstellung von Di(arylamino)ferrocenen **3**. Di(arylamino)ferrocene mit meta-substituierten Phenylringen konnten trotz umfangreicher Variation sämtlicher Reaktionsparameter nicht erhalten werden.  $[RP] = Pd_2(dba)_3/dppf, NaOt-Bu, Toluol, THF, 95^\circ C, 72 h$ .

Außerdem gelang über die Hartwig-Buchwald-Kreuzkupplung die Synthese von 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** in einer Ausbeute von 74 %.

**3d** ist auch mit der in Kapitel 2 diskutierten Ullmann-artigen Synthese in mäßigen Ausbeuten zugänglich<sup>[2]</sup>, jedoch ergab die Hartwig-Buchwald-Reaktion eine deutlich bessere Ausbeute. Außerdem ist die Ullmann-Variante sehr aufwendig. Das Produkt wird hier nämlich über eine Zweistufenreaktion dargestellt, und auch die Isolierung des Produktes ist mit einem erheblich höheren Aufarbeitungsaufwand verbunden.

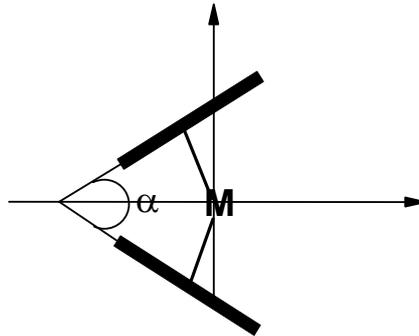
Aus einer stark konzentrierten Lösung des Produktes **3d** in Diethylether konnten für die Kristallstrukturbestimmung taugliche Einkristalle gezüchtet werden. Abb. 41 zeigt die Struktur von 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** im Kristall.



**Abb. 41:** Struktur von 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** im Kristall. Es ist nur eines der beiden Individuen in der Elementarzelle gezeigt. Die H-Atome an den C-Atomen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die Cyclopentadienylringe nehmen eine ekliptische Orientierung ein. Die Stickstoffatome sind planar und somit  $sp^2$ -hybridisiert. Im Unterschied zu Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** zeigen die Aminosubstituenten einen minimalen Abstand. In der Elementarzelle liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit einem Tiltwinkel von  $1.0(1)^\circ$  bzw.  $1.1(1)^\circ$  vor (Definition Tiltwinkel siehe Abb. 42), in denen jeweils eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ( $N(1)\cdots C(17) = 3.402(2) \text{ \AA}$  und  $N(4)\cdots C(33) = 3.445(3) \text{ \AA}$ ) zwischen dem Wasserstoffatom einer NH-Gruppe und dem  $\pi$ -Elektronensystem des im Molekül gegenüberliegenden Phenylrings vorliegt. Derartige N-H/ $\pi$ -Kontakte findet man z. B. in Proteinen, deren Sekundärstruktur durch diese Wechselwirkung eine zusätzliche Stabilisierung erfährt. Die T-förmige Anordnung, bei der das H-Atom in das Zentrum des Phenylrings zeigt, ist selten.<sup>[3]</sup> In **3d** findet man die besonders häufig anzutreffende Anordnung, die die direkte Wechselwirkung von N-H mit einem Kohlenstoffatom des Ringes zulässt. Außerdem ist **3d** aufgrund intermolekularer H-Brücken ( $N(2)\cdots N(4) = 3.312(1) \text{ \AA}$  und  $N(3)\cdots N(1) = 3.521(1) \text{ \AA}$ ) kettenartig aggregiert.

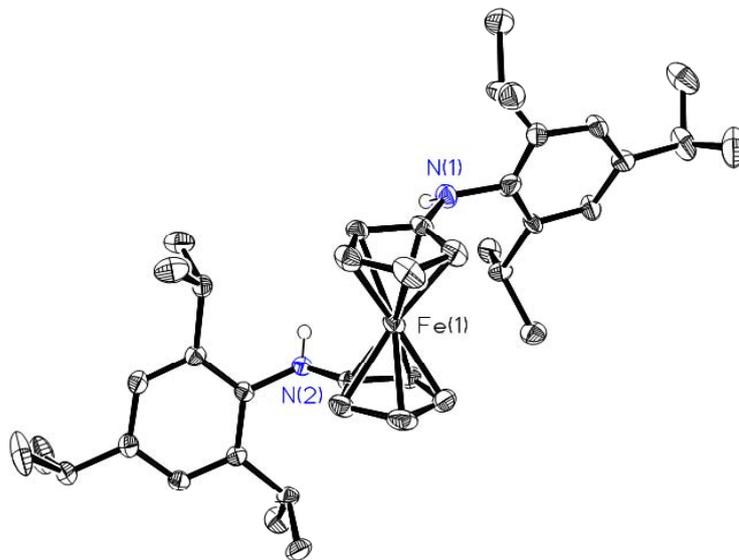
Das Vorliegen von intermolekularen H-Brücken und die einhergehende Ausbildung von Molekülketten ist keineswegs ungewöhnlich. In der supramolekularen Chemie bilden H-Brücken eine der stärksten und wichtigsten Klasse von Wechselwirkungen überhaupt.<sup>[4]</sup>



**Abb. 42:** Schematische Darstellung einer gewinkelten Sandwich-Struktur; Definition des Tiltwinkels  $\alpha$ .

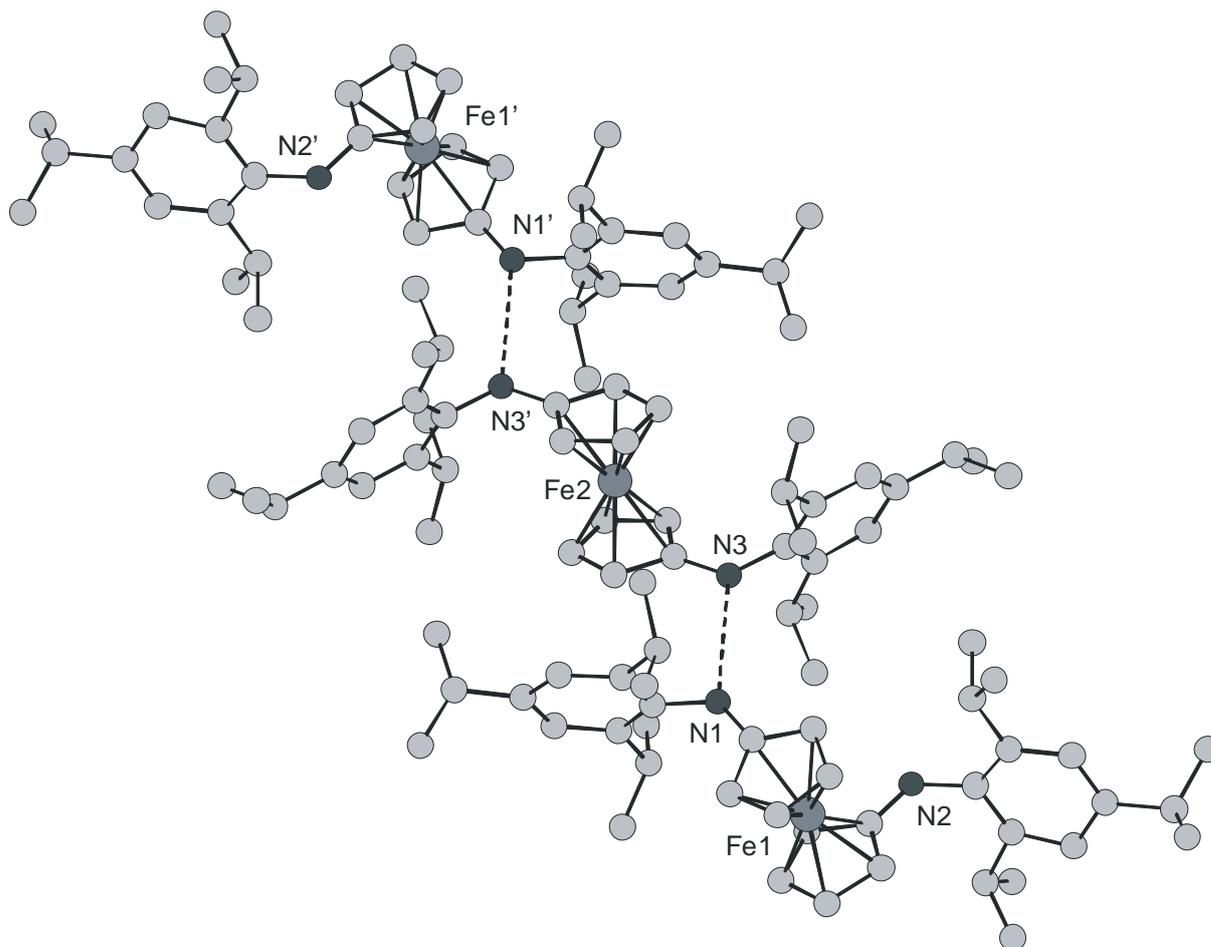
Desweiteren gelang die palladiumkatalysierte Umsetzung von 1,1'-Diaminoferrocen **29** mit 2,4,6-Triisopropylbrombenzol **33e** unter den üblichen Reaktionsbedingungen (95 °C, 72 h) in 75 % Ausbeute.

Aus einer stark konzentrierten Lösung von **3i** in Acetonitril konnten für die Kristallstrukturbestimmung taugliche Einkristalle gezüchtet werden. Abb. 43 zeigt die Molekülstruktur. Auch hier findet sich eine ekliptische Orientierung der Cyclopentadienylringe, allerdings ohne die für **3d** beobachtete intramolekulare H-Brücke.



**Abb. 43:** Struktur von 1,1'-Bis[(N-2,4,6-triisopropylphenyl)amino]ferrocen (**3i**) im Kristall. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

In der Elementarzelle sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit einem Tiltwinkel von  $5.7(2)^\circ$  bzw.  $0^\circ$  vorhanden. Beide Moleküle sind in der asymmetrischen Einheit über eine relativ lange N-H/N-Wasserstoffbrückenbindung verbunden ( $N(1)\cdots N(3) = 3.243(6) \text{ \AA}$ ). Durch das Inversionszentrum in Fe(2) bildet sich ein Verbund aus 3 Molekülen **3i**, die über zwei H-Brückenbindungen ( $3.243(6) \text{ \AA}$ ) verknüpft sind (Abb. 44).



**Abb. 44:** Struktur des Verbundes aus 3 Molekülen **3i** im Kristall.

Es ist bemerkenswert, dass Arnold *et al.* die Kreuzkupplung von 1,1'-Diaminoferrocen **29** mit dem sehr ähnlichen Reagenz 2,6-Diisopropylbrombenzol sowie mit 2,4,6-Tri-*t*-butyl-brombenzol unter Verwendung des (*rac*-BINAP)Pd(dba)-Katalysatorsystems nicht gelang.<sup>[1]</sup> Da Arnold *et al.* bei ihren Syntheseversuchen mit sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen gearbeitet haben, die im Fall der vorliegenden Arbeit zur erfolgreichen Darstellung von **3i** geführt haben, sind Gründe für das Scheitern ihrer Synthese nicht ersichtlich.

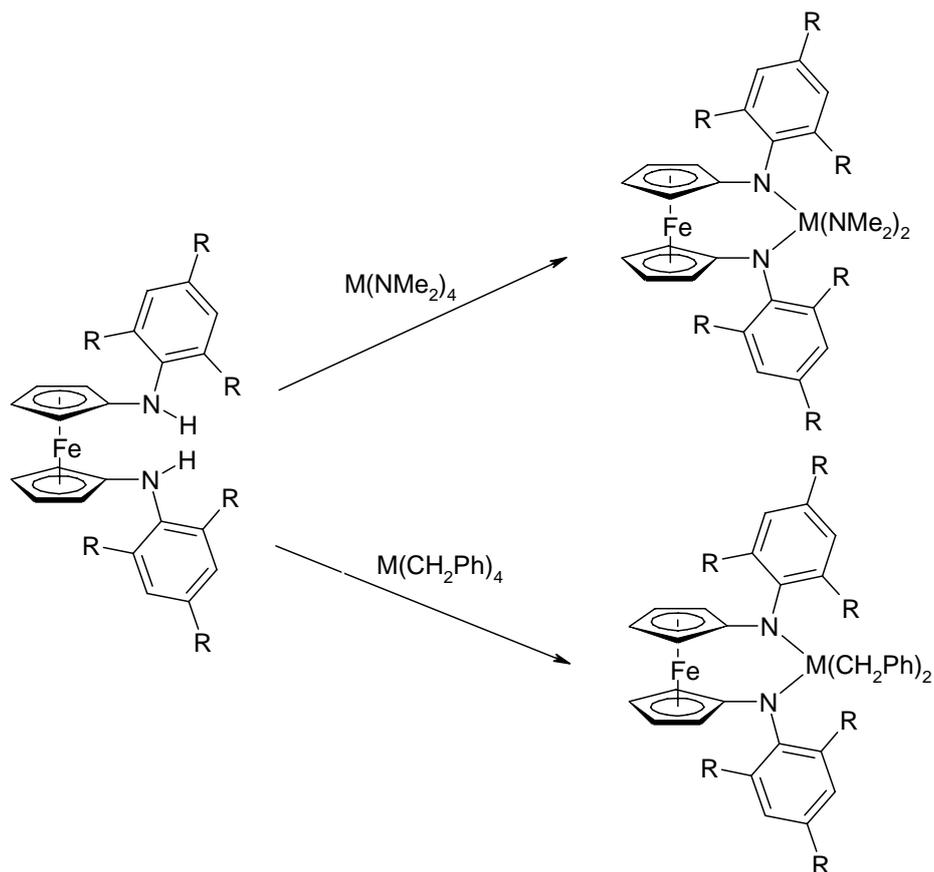
Die größte Problematik bei der Darstellung der eben diskutierten Ligandsysteme **3d**, **3f** und **3i** war ihre Isolierung in Reinform, d.h die Abtrennung des Katalysators und diverser Verunreinigungen. Dies war angesichts der Ergebnisse von Reetz und Naberfeld nicht unerwartet.<sup>[5]</sup> Die Isolierung gelang unter Verwendung einer mit Säulenmaterial (Florisil) präparierten Fritte und Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen mittlerer Polarität, die neben der Katalysatorabtrennung auch die Abtrennung paramagnetischer Verunreinigungen ermöglichten.

Trotz vieler Versuche scheiterten die Umsetzungen von 3,5-Dimethylbrombenzol **33c** und 2,3,5,6-Tetramethylbrombenzol **33d** mit 1,1'-Diaminoferrocen **29** unter Hartwig-Buchwald-Bedingungen, wobei sämtliche Reaktionsparameter variiert wurden. Die NMR-Spektren der „Rohprodukte“ erlaubten keine Zuordnung der Signale. Die gewünschten Produkte waren nicht nachweisbar.

Es zeigt sich also, dass Di(arylamino)ferrocene mit *meta*-substituierten Phenylringen weder durch eine Ullmann-artige noch durch eine Hartwig-Buchwald-artige Kreuzkupplungsreaktion zugänglich sind. Dieser Befund ist in Einklang mit der Tatsache, dass bis zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur über keine erfolgreiche Synthese derartiger Substanzen berichtet wird.<sup>[6]</sup>

### 3.3 Darstellung, Charakterisierung und elektronische Beeinflussung ferrocendiylfunktionalisierter Di(amido)-Chelatkomplexe

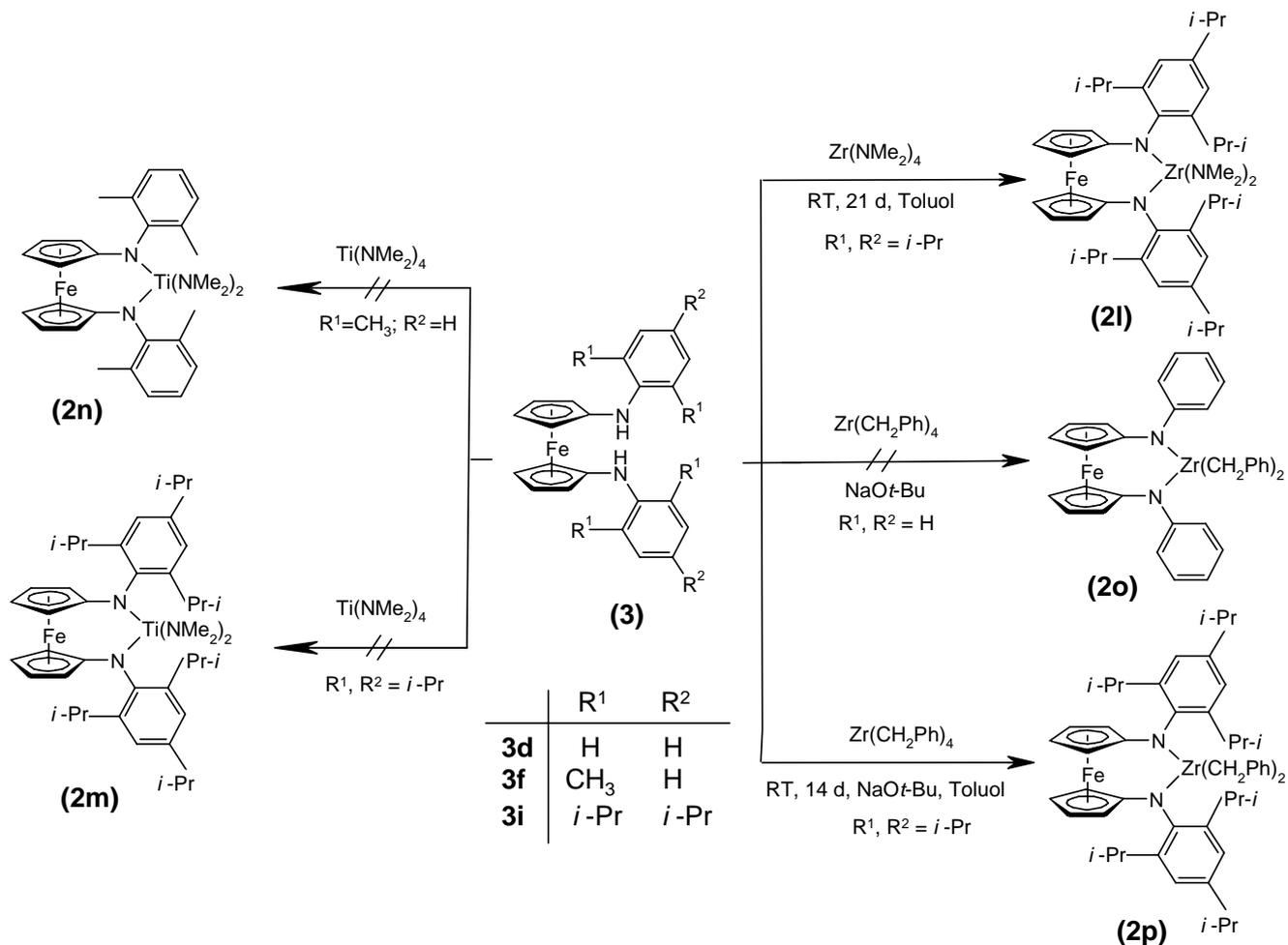
Die Synthese der in Abb. 45 gezeigten Zielkomplexe soll durch eine Metathesereaktion der Di(arylamino)ferrocene **3** mit  $M(NMe_2)_4$  bzw.  $M(CH_2Ph)_4$  erfolgen ( $M = Ti, Zr$ ). Diese Syntheseroute wurde aufgrund der in Kapitel 2 (Abschnitt 2.5.2) diskutierten Probleme, die bei alternativen Darstellungsmethoden (Transmetallierung, Si-M-Austausch) auftreten können, favorisiert.



**Abb. 45:** Geplante Synthesen von Di(amido)-Chelatkomplexen durch Metathesereaktion ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ).

Abb. 46 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Darstellung dieser Chelatkomplexe.

Die für die Umsetzung von **3i** mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  geeigneten Reaktionsparameter (Reaktionszeit und -temperatur) konnten mittels eines Reaktionsansatzes in einem NMR-Rohr in Benzol- $d_6$  ermittelt werden, da so eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels NMR-Spektroskopie bequem möglich war. Eine Reaktionskontrolle nach einer Reaktionszeit von 7d bei Raumtemperatur zeigte, dass sich das Produkt nur in unzureichenden Mengen gebildet hatte.



**Abb. 46:** Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Synthese ferrocen-diylfunktionalisierter Di(amido)-Chelatkomplexe.

Die fast vollständige Umsetzung der Edukte gelang erst nach einer Reaktionszeit von 21 d. Man erhielt das Produkt **2l** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 85 %. Wichtig ist ein praktisch vollständiger Umsatz der Edukte, weil sich eine Abtrennung der Edukte vom Produkt als extrem schwierig erwies. So war z.B. eine Abtrennung über eine mit Säulenmaterial präparierte Fritte nicht möglich, weil Produkt und Edukte fast identisches Laufverhalten zeigten.

Führte man die analoge Reaktion von **3i** mit  $Ti(NMe_2)_4$  im NMR-Rohr in Benzol- $d_6$  durch, so war selbst nach einer Reaktionszeit von 7 d bei RT kein Umsatz feststellbar. Bei Temperaturen bis 70 °C erfolgte noch keine merkliche Reaktion, während bei höheren Temperaturen schon nach kurzer Zeit die Zersetzung der Probe erfolgte.

Die Umsetzung von  $Ti(NMe_2)_4$  mit **3f** bei RT und einer Reaktionszeit von 24 h gelang trotz Variation der Reaktionszeit und -temperatur nicht. Dass in der Literatur lediglich über die Synthese eines Zirkoniumkomplexes mit dem sehr ähnlichen Mesi-

tylligandsystem berichtet wird, könnte auf Schwierigkeiten bei der Synthese des entsprechenden Titankomplexes hinweisen. Generell wird in der Literatur nur bei Di(amino)ferrocenliganden mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen über Titankomplexe berichtet (siehe Abb. 26).<sup>[6]</sup> Die Ergebnisse der versuchten Metathesereaktionen mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  deuten darauf hin, dass eine erfolgreiche Umsetzung mit sterisch anspruchsvoll substituierten Di(arylamino)ferrocenen nicht möglich ist.

Die Umsetzungen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Arnold und Shafir durchgeführt, die die Synthese des Komplexes  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NMe}_2)_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  **2j** beschreiben.<sup>[1]</sup> Dazu wurde **3e** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  bei Raumtemperatur in Gegenwart von etwas  $\text{NaOt-Bu}$  12 h in Toluol umgesetzt. Neben **2j** erhielten die Autoren bei der Reaktion auch Oligomere, deren Abtrennung aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit problemlos möglich war.

Die Umsetzung von **3d** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  nach dieser Literaturvorschrift gelang nicht. Die Variation von Reaktionszeit und -temperatur führte nicht zum Erfolg. Offenbar entstanden zum größten Teil stets Polymere. Versuche zur Isolierung des gewünschten Produktes **2o** durch Extraktion des bei der Reaktion jeweils ausgefallenen gelben Feststoffs mit Toluol und anschließendem Einengen des Extrakts waren erfolglos. Die Aufarbeitung wurde zusätzlich durch die extreme Empfindlichkeit des Reaktionsansatzes gegenüber Luft und Feuchtigkeit erschwert.

Dagegen gelang die Umsetzung von **3i** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von 14 d. Man erhielt das Produkt **2p** nach Einengen des Reaktionsansatzes und anschließender Kristallisation bei  $-40\text{ °C}$  als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 55 %.

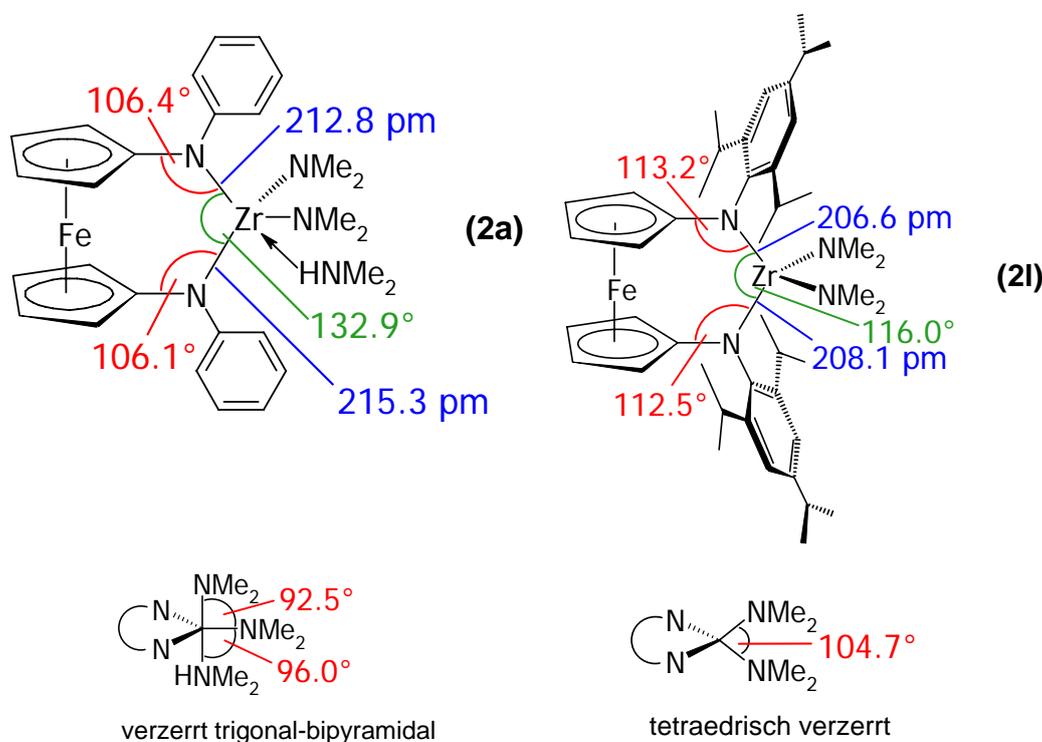
Durch Kristallisation von **2p** aus einer Toluol/Hexan-Mischung bei  $-40\text{ °C}$  und durch Kristallisation von **2l** aus Benzol bei Raumtemperatur konnten jeweils für die Kristallstrukturbestimmung taugliche Einkristalle gezüchtet werden.

In Komplex **2l** (Abb. 47) ist das zentrale Zirkonium-Atom verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Chelatligand bildet einen „Bisswinkel“ von  $\text{N}(1)\text{-Zr-N}(2) = 116.02(14)^\circ$ , während der Koordinationswinkel der beiden Dimethylamidoliganden  $\text{N}(3)\text{-Zr-N}(4) = 104.68(15)^\circ$  beträgt.



$2a^{[2]}$  auf  $6.4(3)^\circ$  in **2l** führt. Diese Winkelverkleinerung ist auf die Verkürzung der Zr-N-Abstände zurückzuführen.

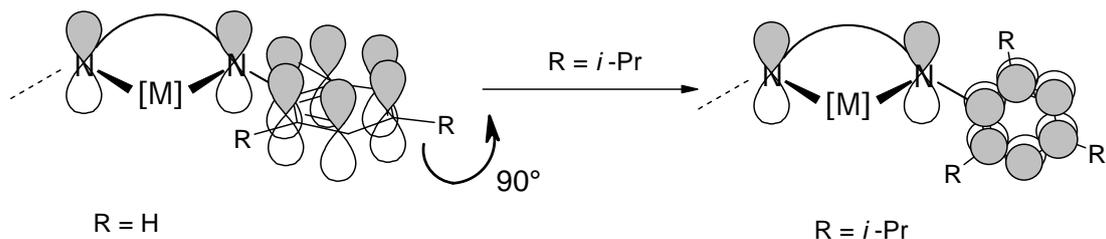
In Abb. 48 sind beide Komplexe für einen direkten Vergleich der diskutierten Strukturparameter gegenübergestellt.



**Abb. 48:** Gegenüberstellung der Komplexe **2a** und **2l** zum direkten Vergleich der relevanten Strukturparameter. In Komplex **2l** konkurriert das Zirkoniumatom nicht mit den Phenylringen um die Stickstoff-lone-pairs, weshalb keine Koordination von  $\text{HNMe}_2$  beobachtet wird.

Das Zirkoniumatom konkurriert in **2a** mit den Phenylringen um die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome (siehe auch Kapitel 1, Abb. 4). Die Phenylringe liegen in der N-Zr-N-Ebene des Chelatkomplexes, weshalb die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit den  $\pi$ -Elektronen der Phenylringe in Konjugation treten. Es besteht daher ein Elektronenmangel am Zirkonium, infolgedessen das Zirkoniumatom in diesem Komplex pentakoordiniert ist. Als zusätzlicher Ligand wird  $\text{HNMe}_2$  gebunden, dass bei der Metathesereaktion von  $[\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{NHPH})\}_2]$  mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  frei wird.<sup>[2]</sup>

Dagegen ist in **2l** die  $\text{C}_6$ -Fläche des Phenylrings aufgrund sterischer Wechselwirkungen senkrecht zu der N-Zr-N-Ebene des Chelatringes angeordnet. Das bedeutet, dass das p-Orbital des Stickstoffatoms nicht mehr in Konjugation mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Phenylringes steht (Abb. 49).

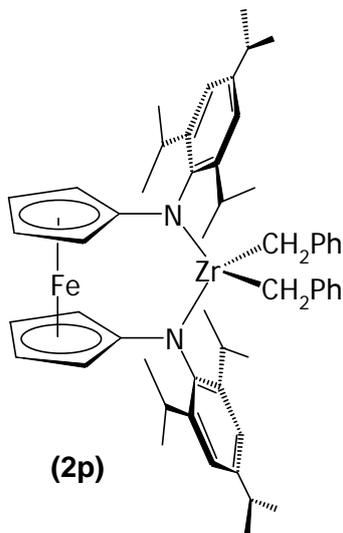


**Abb. 49:** Umorientierung der Phenylringe durch Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten.

Aufgrund des Chelatliganden ist eine starre Bindungsgeometrie an den Stickstoffatomen vorgegeben, so dass die Stickstoff-lone-pairs eine effiziente  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit freien d-Orbitalen des Zirkoniums ( $p_{\pi}d_{\pi}$ -Wechselwirkung) eingehen können. Die verkürzte Metall-Stickstoffbindung und das Fehlen einer zusätzlichen Koordination von  $\text{HNMe}_2$  weist auf eine Verstärkung der  $d_{\pi}p_{\pi}$ -Wechselwirkung und damit auf eine erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte des Metallzentrums hin. Allerdings ist in Zusammenhang mit der Bindungsverkürzung nicht ausgeschlossen, dass die gegenüber Komplex **2a**<sup>[2]</sup> verringerte Koordinationszahl des Zirkoniumatoms für die Verkürzung der Metall-Stickstoffbindungen allein verantwortlich ist, denn nachweislich ist der Ionenradius von Zirkonium in vierfachkoordinierten Zirkoniumkomplexen ( $R_i = 0.59 \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup> gegenüber solchen mit Fünfachkoordination ( $R_i \approx 0.66 \text{ \AA}$ ) verkleinert.<sup>[8]</sup> Vergleicht man die relevanten Bindungen in **2a** ( $\text{Zr-N}(1) = 2.128(7) \text{ \AA}$ ;  $\text{Zr-N}(2) = 2.153(7) \text{ \AA}$ ) und **2l** ( $\text{Zr-N}(1) = 2.081(3) \text{ \AA}$ ;  $\text{Zr-N}(2) = 2.066(3) \text{ \AA}$ ), findet man die Differenz der Bindungslängen ( $\text{Zr-N}(1) = 0.047(2) \text{ \AA}$ ;  $\text{Zr-N}(2) = 0.087(4) \text{ \AA}$ ) tatsächlich in einer Größenordnung vor, die eine solche monokausale Deutung erlauben. Die nach Molekülmodell-Betrachtungen mögliche, jedoch bei **2l** nicht beobachtete Koordination von  $\text{HNMe}_2$  lässt aber keinen Zweifel daran, dass im Vergleich zu **2a** eine erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte des Zirkoniumzentrums vorliegt.

Die räumliche Orientierung der beteiligten Orbitale in Komplex **2l** entspricht der in Kapitel 1 diskutierten Anordnung und ermöglicht somit genau die Orbitalüberlappung, die nach Ziegler<sup>[9]</sup> zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität führen sollte.

Auch in Komplex **2p** findet man eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Metallzentrum (Abb. 50 und Abb. 51).



**Abb. 50:** Komplex **2p**.

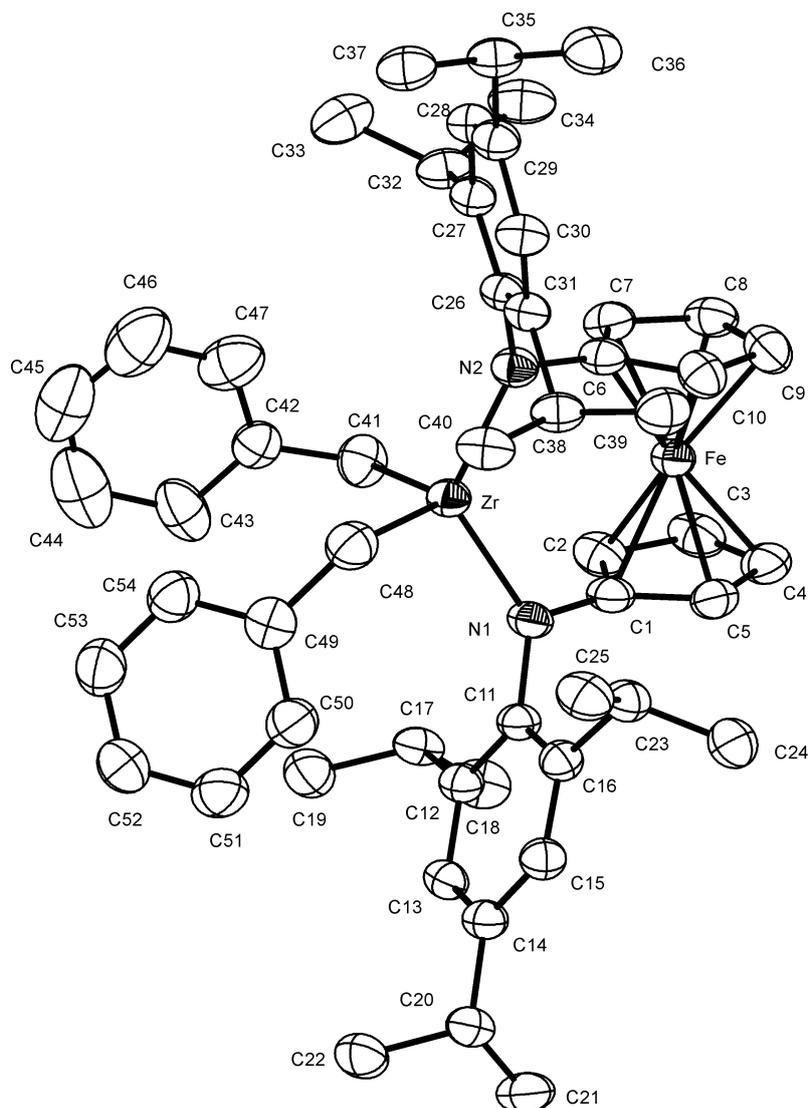
**2p** weist gegenüber **2l** einen vergrößerten Di(amido)-Bisswinkel auf ( $N(1)\text{-Zr-N}(2) = 121.78(8)^\circ$ ). Die beiden Benzyliliganden schließen am Zentralatom einen Winkel von  $C(41)\text{-Zr-C}(48) = 112.94(11)^\circ$  ein.

Die Zirkonium-Stickstoff-Bindungslängen sind gegenüber Komplex **2l** tendenziell leicht verkürzt ( $Zr\text{-N}(1) = 2.0523(19) \text{ \AA}$ ,  $Zr\text{-N}(2) = 2.063(2) \text{ \AA}$ ) und für den vergrößerten „Bisswinkel“ verantwortlich. Offensichtlich liefert der Benzyliligand im Vergleich zum Dimethylamidoligand in **2l** dem Zirkoniumzentrum weniger  $\pi$ -Elektronendichte, was zu einem erhöhten Zr-N-Doppelbindungscharakter führt, welcher für die leichte Verkürzung der Zr-N-Bindungslänge verantwortlich ist.

Die Zirkonium-Kohlenstoff-Bindungslängen betragen  $Zr\text{-C}(48) = 2.224(3) \text{ \AA}$  und  $Zr\text{-C}(41) = 2.292(3) \text{ \AA}$  und entsprechen damit einer  $Zr\text{-C}(sp^3)$ -Bindung. Es gibt keine strukturellen Hinweise auf eine  $\eta^2$ -Benzylkoordination.

Der Tiltwinkel ist mit  $5.9(2)^\circ$  gegenüber Komplex **2l** aufgrund der verkürzten Zr-N-Bindungen verringert.

Die Kristallstruktur von **2p** zeigt, dass auch hier die Phenylringe die eben diskutierte, angestrebte senkrechte Anordnung der Phenylringe bzgl. der N-Zr-N-Chelatebene einnehmen und somit die für eine Steigerung der katalytischen Aktivität günstige Orbitalüberlappung optimal ermöglicht wird.



**Abb. 51:** Struktur von **2p** im Kristall. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

### 3.4 Polymerisationsexperimente

Die Durchführung der Ethylenpolymerisationsexperimente erfolgte mit den Komplexen **2l** und **2p**, als Vergleichssubstanz wurde die pentakoordinierte Spezies **2a** verwendet (Abb. 52):

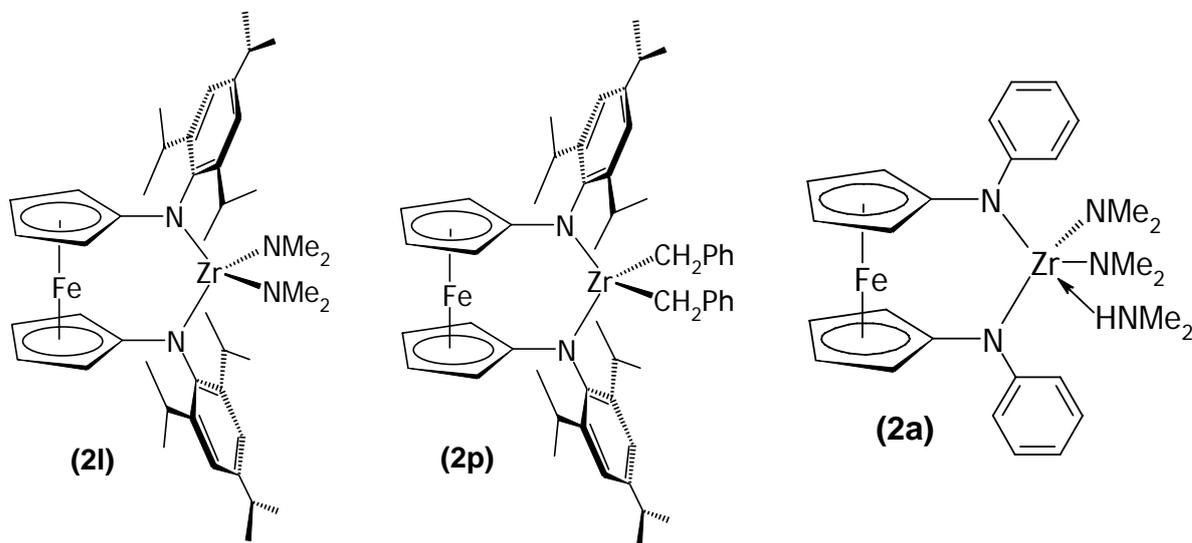


Abb. 52: Präkatalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Die Aktivierung des Präkatalysators **2l** mit 500 Äquivalenten MAO in Heptan lieferte eine katalytisch aktive Spezies für die Polymerisation von Ethylen.<sup>[2b]</sup> Um den im letzten Kapitel beschriebenen Einfluß der Liganden auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, wurde eine Vergleichsmessung mit **2a** durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.<sup>[2]</sup>

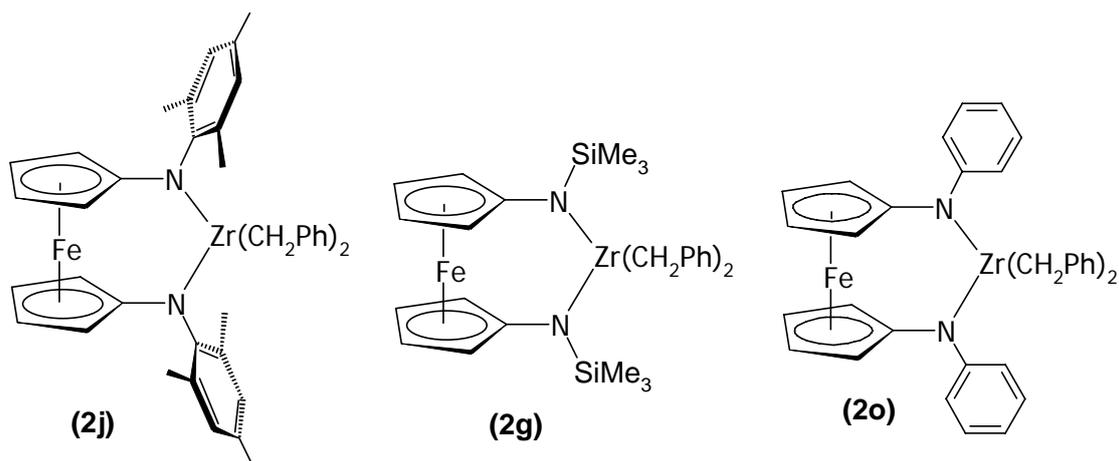
Verbindung	Aktivität [g/mmol·bar·h] (Zr/MAO 1:500, 10 bar Ethen, 70 °C)
<b>2a</b>	3.3
<b>2l</b>	0.8

Tab. 1: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen in der Ethylenpolymerisation mit den Komplexen **2a** und **2l** nach Aktivierung mit dem Cokatalysator MAO.

Die Aktivität des sterisch anspruchsvoll substituierten Komplexes **2l** ist sehr gering und entgegen den Erwartungen niedriger als die Aktivität von **2a**.

Da in Komplex **2p** die Dimethylamido- durch Benzylgruppen ersetzt sind, bestand hier die Aktivierungsmöglichkeit mit den Cokatalysatoren  $B(C_6F_5)_3$  und  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .

Polymerisationsexperimente von Arnold mit Komplex **2g** (Abb. 53) hatten bereits gezeigt, dass dieser nach Aktivierung mit  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  in der Ethylenpolymerisation eine recht hohe Aktivität von 102 g/mmol·bar·h aufweist.<sup>[10]</sup>



**Abb. 53:** Für die Interpretation der Ergebnisse der Polymerisationsexperimente relevante Präkatalysatoren.

So lieferte auch die in Anlehnung an dieses Polymerisationsexperiment<sup>[10]</sup> durchgeführte Aktivierung des Präkatalysators **2p** mit  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  in Chlorbenzol eine katalytisch aktive Spezies für die Ethylenpolymerisation (siehe Tab. 2). Die Aktivität war mit 4 g/mmol·bar·h jedoch enttäuschend niedrig.

Cokatalysator	Komplex <b>2p</b> Aktivität [g/mmol·bar·h] (1 bar Ethen, 40 °C)	Oxidierter Komplex <b>2p</b> <sup>+</sup> Aktivität [g/mmol·bar·h] (1 bar Ethen, 40 °C)
$B(C_6F_5)_3$	inaktiv	
$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	4.0	Inaktiv

**Tab. 2:** Ergebnisse der Aktivitätsmessungen bei der Ethylenpolymerisation mit **2p**.

Da die Synthese von Komplex **2o** (Abb. 53) misslang, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Einführung der Isopropylgruppen in diesem Fall eine Aktivitätssteigerung zur Folge hat.

Leider wurde von Arnold *et al.* für den Komplex **2j** (Abb. 53) keine Aktivitätsangabe für die Ethylenpolymerisation in Gegenwart von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  geliefert, so dass auch hier kein direkter Vergleich möglich ist.<sup>[1]</sup>

Welche strukturellen und sterischen Parameter für die niedrigen Aktivitäten verantwortlich sind, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht feststellbar. Eventuell ist das aktive Zentrum durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten zu stark abgeschirmt. Denkbar ist ebenso, dass sich ein Teil der Präkatalysatormenge bei der Aktivierung unter Abspaltung des Chelatliganden zersetzt.

Desweiteren sollte die Redoxschaltbarkeit von Komplex **2p** unter Verwendung von Ferrocenium-Hexafluorophosphat ( $\text{FcPF}_6$ ) als Oxidationsmittel untersucht werden. Siemeling *et al.* hatten bereits in elektrochemischen Experimenten gezeigt, dass die Oxidation des Ferrocenkörpers in **2a** leichter möglich ist als die Oxidation von Ferrocen selbst. **2a**<sup>+</sup> erwies sich in Gegenwart von MAO als katalytisch inaktiv in der Ethylenpolymerisation.<sup>[2]</sup>

In Anlehnung an das Polymerisationsexperiment von Siemeling *et al.* wurde daher zur Untersuchung der Redoxschaltbarkeit **2p** vor dem Polymerisationsexperiment in Acetonitril mit  $\text{FcPF}_6$  zu **2p**<sup>+</sup> oxidiert und diese Reaktionslösung in den Polymerisationsreaktor gespritzt. Durch Oxidation der Ferrocenyleinheit des Di(amido)-Chelatliganden wird die Reaktivität des Metallzentrums so weit abgesenkt, dass man auch hier eine katalytisch inaktive Spezies erhält. Somit könnte mit Komplex **2p** im Polymerisationsprozess die angestrebte reversible Schaltbarkeit der Katalysatoraktivität verwirklicht werden.

### 3.5 Resümee

Zusammenfassend ist festzustellen, dass über eine Ullmann-artige Zweistufenreaktion lediglich die Darstellung von 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** mit unsubstituierten Phenylringen möglich ist. Für die Synthese solcher Liganden, die Alkylsubstituenten am Phenylring aufweisen, ist dieser Reaktionsweg jedoch ungeeignet. Die Synthese dieser Liganden gelingt dagegen über eine  $\text{Pd}^0$ -katalysierte Hartwig-

Buchwald-artige Kreuzkupplungsreaktion. Lediglich solche Liganden, die Substituenten in *meta*-Position des Phenylringes aufweisen, sind auch über diesen Syntheseweg nicht zugänglich.

Die Synthese von Di(amido)-Titankomplexen mit alkylsubstituierten Phenylringen gelingt nicht.

Dagegen gelingt die Synthese der Zirkonium-Chelatkomplexe **2l** und **2p** (Abb. 52) durch Metathesereaktion von **3i** mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ . Die Orientierung der Phenylringe senkrecht zur N-Zr-N-Ebene entspricht der von Ziegler postulierten Anordnung, die zu einer besonders hohen katalytischen Aktivität führen sollte. Die Komplexe polymerisieren nach geeigneter Aktivierung Ethylen, allerdings mit geringen Aktivitäten. Unerwarteterweise ist die Aktivität von Komplex **2l** nach Aktivierung mit MAO geringer als die des Phenylamido-Analogons **2a** (Abb. 52). Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen führt also nicht zu der erhofften Aktivitätssteigerung.

Da die Synthese von **2o** (Abb. 53) misslang, ist keine Aussage darüber möglich, ob die sterisch anspruchsvollen Substituenten in Komplex **2p** eine Steigerung der katalytischen Aktivität zur Folge haben.

**2p** kann unter Verwendung von Ferrocenium-Hexafluorophosphat zu **2p**<sup>+</sup> oxidiert werden, wobei **2p**<sup>+</sup> in der Ethylenpolymerisation in Gegenwart von MAO katalytisch inaktiv ist.

### 3.6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 345, 216.
- [2] a) U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 913.  
b) O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [3] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 1260.
- [4] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91.
- [5] G. Naberfeld, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2000**.
- [6] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 584.
- [7] Der Zirkoniumionenradius für die Koordinationszahl 5 wurde durch Interpolation der literaturbekannten Zirkoniumionenradien der Koordinationszahlen 4 und 6 ermittelt.
- [8] D. R. Lide, *CRC, Handbook of Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> Edition, **2001-2002**, 8-46.
- [9] a) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics*, 1998, 17, 933.  
b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5517.  
c) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 154.
- [10] A. Shafir, J. Arnold, *Organometallics*, **2003**, 22, 567.

## 4 Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Wegen der besonderen Empfindlichkeit der verwendeten Reagenzien wurden alle aufgeführten Reaktionen in Young-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten Solventien und ggf. auch Edukte wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt.

Folgende Verbindungen wurden nach optimierten Literaturvorschriften dargestellt:

- 1,1`-Dilithioferrocen·TMEDA<sup>[1]</sup>
- 1,1`-Dibromferrocen<sup>[1]</sup>
- 1,1`-Diazidferrocen<sup>[1]</sup>
- 1,1`-Diaminofferrocen<sup>[1]</sup>
- 1,1`-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen<sup>[2]</sup>
- 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol<sup>[3]</sup>
- 1,1`-Bis(N-phenylamino)ferrocen<sup>[4]</sup>
- [{Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NPh)<sub>2</sub>}Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HNMe<sub>2</sub>)]<sup>[4]</sup>
- Ferrocenium-Hexafluorophosphat<sup>[5]</sup>

Weitere benötigte Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian Unity Inova 500 Spektrometer aufgenommen.

Die Daten zu den Analysen der Verbindungen sind in der folgenden Form angegeben:

Elementaranalyse: Summenformel (Molmasse g/mol)

C: berechnete Menge in % (gefundene Menge in %), H: siehe C, N: siehe C

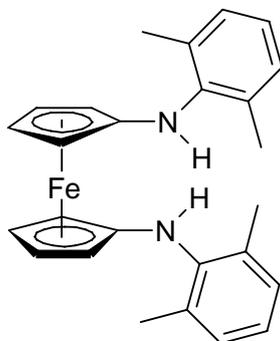
NMR-Spektren:

<sup>1</sup>H (Messfrequenz, Lösungsmittel): Verschiebung  $\delta$  (ppm):  $\delta_1$ -Wert (Aufspaltung, evtl. Kopplungskonstanten, Integral, Zuordnung),  $\delta_2$ -Wert (...), ...

<sup>13</sup>C (Messfrequenz, Lösungsmittel): Verschiebung  $\delta$  (ppm):  $\delta_1$ -Wert (Zuordnung),  $\delta_2$  (...).

## 4.1 Darstellung der Di(arylamino)ferrocene

### 4.1.1 Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f**



672 mg (0.73 mmol) (Trisdibenzylidenaceton)dipalladium(0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) und 630 mg (1.14 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) werden in einem Young-Gefäß in 70 ml Toluol gelöst. Zu der klaren, dunkelroten Lösung werden 2.35 g (24.5 mmol) Natrium-*tert.*-butylat und 3.92 ml (5.46 g, 29.5 mmol) Brom-2,6-dimethylbenzol **33a** gegeben.

Nach weiteren 10 min wird eine Lösung aus 2.1 g (9.72 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen **29** in 140 ml THF zugegeben. Die dunkelrote Mischung wird im verschlossenen Young-Gefäß für 72 h auf 95 °C erhitzt.

Nach Erkalten auf RT wird das Reaktionsgemisch unter Luftausschluß in 420 ml entgastes Wasser gegeben und die wässrige Phase so lange mit Diethylether (ca. 5 x 200 ml) extrahiert, bis die organische Phase farblos ist. Die vereinigten Etherphasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Die organische Phase wird abfiltriert, zur Trockene eingengt und der Feststoff mit ca. 100 ml Diethylether aufgenommen. Es wird durch eine mit Florisil (ca. 7 cm) präparierte Fritte filtriert und das Filtrat anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 100 ml Diethylether/n-Hexan-Gemisch (Verhältnis 1:1) aufgenommen, auf ca. 20 ml eingengt und über Nacht bei RT an einem erschütterungsfreien Ort aufbewahrt. Es fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt und mit wenig Hexan gewaschen wird. Es wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.90 g (71 %)

Elementaranalyse: C<sub>26</sub>N<sub>2</sub>H<sub>28</sub>Fe (424.37)

C 72.56 (gef. 73.59), H 6.68 (6.65); N 6.32 (6.60) %

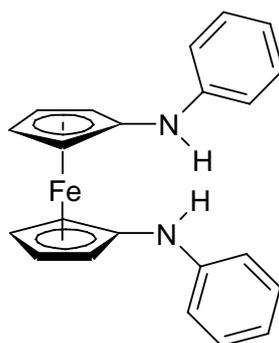
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm) = 2.17 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 8 H, cyclopentadienyl), 4.46 (s, 2 H, NH), 6.91 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.02 (d, J = 7.0 Hz, 4 H, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm) = 18.6 (CH<sub>3</sub>); 60.9, 64.4, 106.9 (cyclopentadienyl); 122.6, 128.7, 130.0, 141.9 (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

#### 4.1.2 Darstellung von 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d**



Die Synthese erfolgt analog zu der Versuchsvorschrift für 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** aus 1.95 g (9.15 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen **29** und 1.93 ml (2.87 g, 18.3 mmol) Brombenzol **33b**. Das verwendete Katalysatorsystem wird aus 0.42 g (0.45 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 0.42 g (0.75 mmol) dppf gebildet.

Die Abtrennung der Verunreinigungen erfolgt über die mit 7 cm Florisil präparierte Fritte nach Lösen des festen Rohprodukts in 100 ml eines Diethylether/n-Hexan-Gemisches (Verhältnis 2 : 3). Die Lösung nimmt dabei eine hellorange Farbe an, während ein Teil der Verunreinigungen nicht in Lösung geht. Um die paramagnetischen Verunreinigungen auf der Florisilsäule zurückzuhalten, wird lediglich mit wenig Hexan nachgespült. Das hellorange Filtrat wird auf ca. 20 ml eingengt. Das gewünschte Produkt **3d** fällt als helloranger Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt und im Hochvakuum getrocknet wird. Noch vorhandene Verunreinigungen werden durch Umkristallisation aus Toluol entfernt.

Einkristalle werden durch Kristallisation aus einer stark konzentrierten Diethyletherlösung erhalten.

Ausbeute: 2.47 g (74 %)

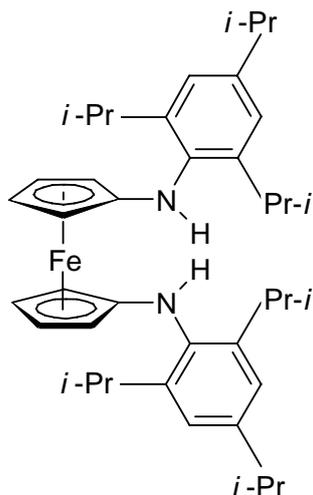
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta(\text{ppm}) = 3.82$  ("t", 4 H, cyclopentadienyl),  $4.05$  ("t", 4 H, cyclopentadienyl),  $4.48$  (s, 2 H, NH),  $6.79$  (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.16$  (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta(\text{ppm}) = 63.5, 66.0, 101.5$  (cyclopentadienyl);  $115.9, 120.0, 130.0, 147.0$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

### 4.1.3 Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,4,6-triisopropylphenyl)amino]ferrocen **3i**



Die Synthese erfolgt analog zu der Versuchsvorschrift für 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** aus 2.10 g (9.72 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen **29** und 7.38 ml (8.32 g, 29.4 mmol) 2,4,6-Triisopropylbenzol **33e**. Das verwendete Katalysatorsystem wird aus 0.63 g (1.14 mmol) dppf und 0.67 g (0.73 mmol) dppf gebildet.

Die Abtrennung der Verunreinigungen erfolgt nach Lösen des festen Rohprodukts in Diethylether über die mit Florisil (ca. 7 cm) präparierte Fritte. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der in ca. 50 ml Acetonitril gelöst wird. Die Lösung wird auf 20 ml eingengt und über Nacht bei RT an einem erschütterungsfreien Ort aufbewahrt. Es fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt und im Hochvakuum getrocknet wird.

Die Mutterlauge wird erneut eingengt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man erhält als 2. Kristallfraktion dunkelbraune Kristalle, die unter Luftausschluß mit Filterpapier von vorhandenen öligen Anhaftungen trockengepresst werden.

Einkristalle können aus einer sehr konzentrierten Lösung des Produkts in Acetonitril gewonnen werden.

Ausbeute: 4.2 g (75.0 %)

Elementaranalyse:  $C_{40}N_2H_{56}Fe$  (620.75)

C 77.1 (gef. 77.4), H 9.04 (9.09); N 4.45 (4.51) %

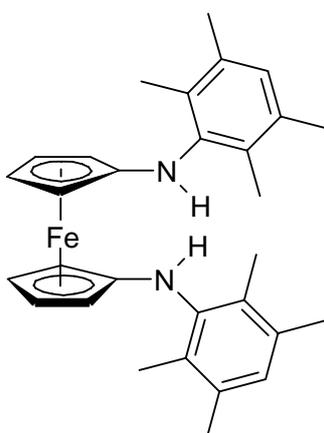
$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$ (ppm) = 1.24 (d,  $J = 6.8$  Hz, 24 H,  $CH_3$ ), 1.25 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 2.82 (sept.,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $CHMe_2$ ), 3.56 (sept.,  $J = 6.8$  Hz, 4 H,  $CHMe_2$ ), 3.83, 3.89 (2 s, 2·4 H, cyclopentadienyl), 4.07 (s, 2 H, NH), 7.13 (s, 4 H, 2,4,6-*i*-Pr $_3$ C $_6$ H $_2$ )

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$ (ppm) = 24.9, 25.1 ( $CH_3$ ); 29.0, 35.3 ( $CHMe_2$ ); 60.6, 65.3, 111.0 (cyclopentadienyl); 122.4, 138.2, 145.3, 146.5 (2,4,6-*i*-Pr $_3$ C $_6$ H $_2$ )

#### 4.1.4 Versuch der Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,3,5,6-tetramethylphenyl)amino]ferrocen **3h**



Der Syntheseversuch erfolgt analog zu der Versuchsvorschrift für 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** aus 2.1 g (9.66 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen **29** und 3.71 g (19.32 mmol) 1-Brom-2,3,5,6-tetramethylbenzol **33d**.

Man erhält nach der Aufarbeitung einen orangebraunen Feststoff, dessen NMR-Spektren keine genauere Zuordnung erlauben. Das gewünschte Produkt ist nicht nachweisbar. Es liegt ein Gemisch von Verbindungen vor, die nicht genauer identifiziert werden können.

Daher wird die Reaktion mit den folgenden Varianten in Reaktionsführung und Aufarbeitung durchgeführt:

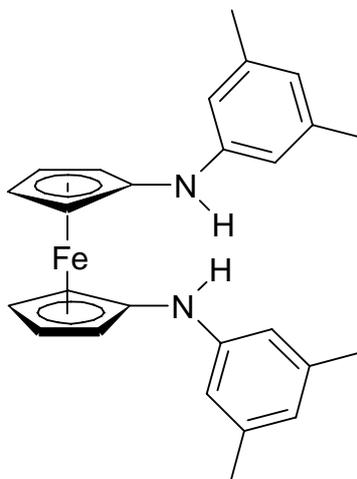
### **Variationen in der Reaktionsführung:**

- Verdopplung der Katalysatormengen
- Verdopplung der Eduktmenge (1-Brom-2,3,5,6-tetramethylbenzol)
- Die Verdopplung der Reaktionszeit von 72 h auf bis zu 144 h. Aus dem Rohproduktspektrum ist keine Produktbildung ersichtlich.
- Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C

### **Variationen in der Aufarbeitung:**

- Versuch der Verunreinigungsabtrennung mit diversen, gängigen Lösungsmitteln (Diethylether, Hexan, Acetonitril, Toluol, Dichlormethan, Methanol)
- Versuch der Verunreinigungsabtrennung mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen: Ether/Hexan, Methanol/Ether, Dichlormethan/Hexan, Dichlormethan/Acetonitril, Toluol/Dichlormethan

#### 4.1.5 Versuch der Darstellung von 1,1'-Bis[(N-3,5-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3g**



Der Syntheseversuch erfolgt analog zu der Versuchsvorschrift für 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl)amino]ferrocen **3f** aus 2.1 g (9.66 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen **29** und 3.16 g (19.32 mmol) 1-Brom-3,5-dimethylbenzol **33c**.

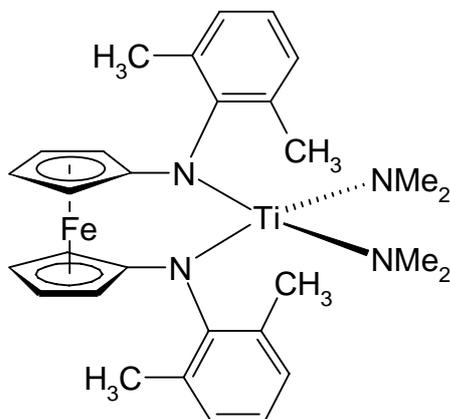
Man erhält einen dunkelbraunen Feststoff.

Die NMR-Spektren erlauben keine genauere Zuordnung. Das gewünschte Produkt ist nicht nachweisbar. Es liegt ein Gemisch verschiedener Verbindungen vor, die jedoch nicht genauer identifiziert werden können.

Die Variation in der Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung erfolgen wie unter 4.1.4 beschrieben.

## 4.2 Darstellung Ferrocendiylofunktionalisierter Di(amido)-Chelatkomplexe

### 4.2.1 Versuch der Darstellung von $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (**2n**)

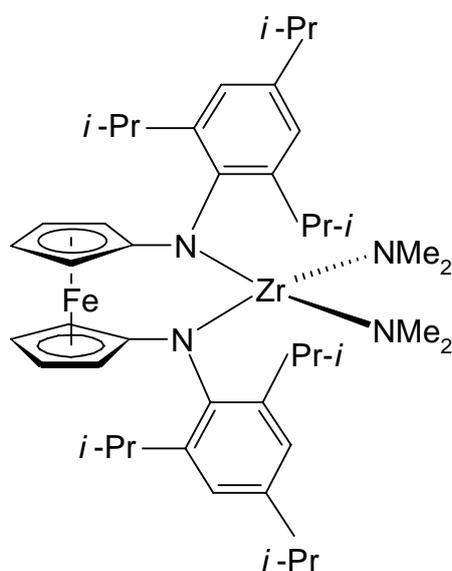


0.32 g (0.34 ml, 1.42 mmol)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  und 0.6 g (1.42 mmol) **3f** werden mit 20 ml Toluol in einem Young-Gefäß vorgelegt und über Nacht auf 70 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan gelöst, filtriert und im Hochvakuum eingengt. Man erhält einen braunen Feststoff, dessen NMR-Spektrum auf eine Zersetzung des Reaktionsansatzes hindeutet, d.h. die Reaktionstemperatur von 70 °C ist scheinbar zu hoch.

#### Variationen in der Reaktionsführung:

- Reaktionsdurchführung bei RT und 24 h Reaktionszeit
- Reaktionsdurchführung bei RT und einer Reaktionszeit von 7 d.

Die NMR-Spektren zeigen, dass sich bei RT auch nach einer Reaktionszeit von 7 d kein Produkt gebildet hat.

4.2.2 Darstellung von  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{-Pr}_3)]_2\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$  (**2l**)

621.0 mg (1 mmol) **3i** und 268 mg (1 mmol)  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  werden in einem Young-Gefäß vorgelegt und mit 15 ml Toluol versetzt. Dieser Ansatz wird 21 d bei RT gerührt, um die quantitative Umsetzung der Edukte zu gewährleisten. Anschließend wird auf ca. 5 ml eingengt und über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es fällt ein gelber Feststoff aus. Die überstehende Mutterlauge wird mittels einer Filtrationskanüle entfernt. Anschließend wird im Hochvakuum getrocknet.

Durch Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt erhalten werden.

Einkristalle werden durch Kristallisation aus Benzol bei RT erhalten.

Aubeute: 0.68 g (85 %)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{N}_4\text{H}_{66}\text{FeZr}$  (798.10)

C 66.22 (gef. 66.07), H 8.30 (8.21); N 7.02 (6.88) %

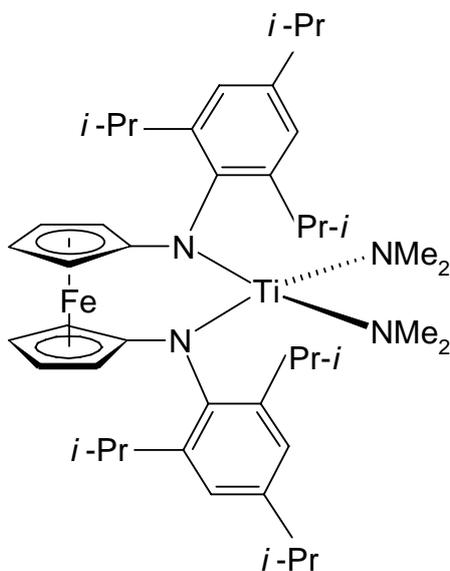
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta(\text{ppm}) = 1.23, 1.37$  (2 d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 2·12 H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.43$  (d,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ),  $2.83$  (sept,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $2.84$  (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ ),  $3.91$  (s, 4 H, cyclopentadienyl),  $3.96$  (sept,  $J = 6.7\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ),  $4.29$  (s, 4 H, cyclopentadienyl),  $7.18$  (s, 4 H,  $2,4,6-i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta(\text{ppm}) = 25.1, 26.0, 26.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $29.1, 35.1$  ( $\text{CHMe}_2$ ),  $43.9$  ( $\text{NMe}_2$ ),  $68.8, 70.0$  (cyclopentadienyl),  $99.8$  (ipso-cyclopentadienyl),  $122.6, 146.0, 146.3, 147.2$  ( $2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )

#### 4.2.3 Versuch der Darstellung von $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3)]_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (**2m**)



Der folgende Ansatz wurde in einem NMR-Rohr durchgeführt, um eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen.

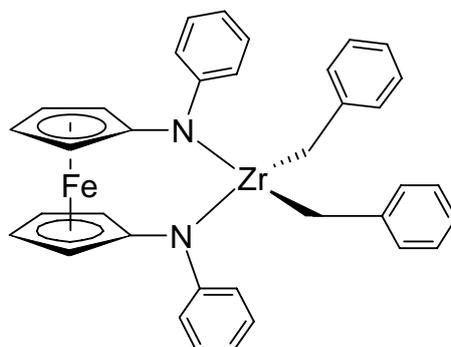
In einem NMR-Rohr werden  $62.1 \text{ mg}$  ( $0.1 \text{ mmol}$ ) **3i** und  $22.4 \text{ mg}$  ( $0.1 \text{ mmol}$ )  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  vorgelegt und mit  $5 \text{ ml}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Dieser Ansatz wird  $1 \text{ d}$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die NMR-Spektren zeigen, dass sich bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  kein Produkt gebildet hat.

#### Variationen in der Reaktionsdurchführung:

- Der Reaktionsansatz wird  $7 \text{ d}$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Es konnte keine Produktbildung festgestellt werden.
- Es wird  $4 \text{ h}$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und dann eine Reaktionskontrolle durchgeführt. Bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt Zersetzung der Probe ein. Das NMR zeigt Linienverbreiterungen, was auf das Vorhandensein paramagnetischer Verunreinigungen schließen lässt.

Es kann keine geeignete Temperatur ermittelt werden, bei der Produkt gebildet wird, ohne dass eine Zersetzung des Ansatzes stattfindet.

#### 4.2.4 Versuch der Darstellung von $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NPh})]_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**2o**)<sup>[6]</sup>



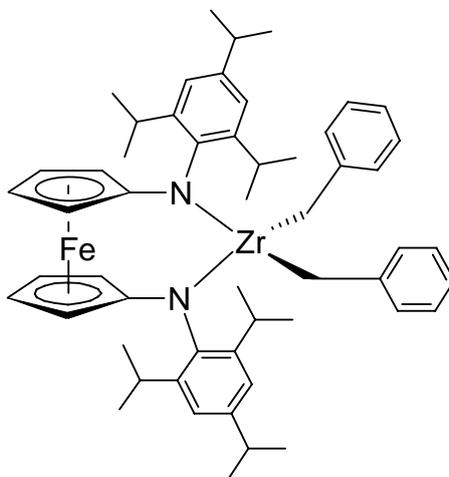
456.8 mg (1.24 mmol) **3d**, 630.0 mg (1.39 mmol)  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und 4.6 mg  $\text{NaOt-Bu}$  werden in einem Young-Gefäß vorgelegt und mit 9.2 ml Toluol versetzt. Es entsteht eine trübe, dunkelgelbe Lösung, die 2 d bei RT gerührt wird. Danach hat sich ein gelber Feststoff gebildet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird der gelbe Feststoff mit Toluol (2 x ca. 7 ml) extrahiert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingeeengt, mit Pentan versetzt und über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dabei fällt ein orangegelber, feiner Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird abfiltriert, der Feststoff mit ca. 4 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Da der so erhaltene Feststoff verunreinigt ist, wird dieser erneut mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes fällt erneut ein Feststoff aus, der von der Mutterlauge abgetrennt wird. Die Mutterlauge wird auf ca. 10 ml eingeeengt und wenig Hexan hinzugefügt. Dieser Ansatz wird erneut bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es kann lediglich eine sehr kleine Menge eines orangefarbenen Feststoffs erhalten werden.

Die NMR-Spektren der in den einzelnen Aufreinigungsschritten erhaltenen Feststoffe erlauben keine Zuordnung. Es ist nicht festzustellen, ob sich überhaupt Produkt gebildet hat. Es liegt lediglich eine sehr große Menge an Verunreinigungen und eventuellen Nebenprodukte vor, die nicht weiter identifiziert werden können.

**Variationen in der Reaktionsführung:**

- Die Reaktionszeit wird um 1 Woche verlängert.
- Die Reaktion wird statt bei Raumtemperatur bei 0 °C durchgeführt.

Dabei erhält man einen senffarbenen Feststoff, der zwar ein übersichtliches Spektrum aufzeigt, aber keine eindeutige Signalzuordnung erlaubt. Die geringe Löslichkeit in Toluol deutet darauf hin, dass sich Oligomere gebildet haben.

**4.2.5 Darstellung von  $[\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)_2\}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  (**2p**)<sup>[6]</sup>**

630.0 mg (1.39 mmol)  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ , 766.0 mg (1.24 mmol) **3i** und eine Spatelspitze  $\text{NaOt-Bu}$  werden in einem Young-Gefäß vorgelegt und mit 15 ml Toluol versetzt. Man erhält nach Zugabe von Toluol eine dunkelrote Lösung, die 14 d bei RT gerührt und anschließend so weit eingengt wird, bis ein dickflüssiges, dunkelrotes Öl zurück bleibt. Dieses wird mit wenig Hexan versetzt, wobei sofort ein dunkelgelber Feststoff ausfällt. Dieser Ansatz wird zur Vervollständigung der Fällung über Nacht bei -40 °C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Feststoff mit wenig Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Man erhält das gewünschte Produkt **2p** als dunkelgelbes Pulver.

Einkristalle werden durch Kristallisation aus einer n-Hexan/Toluol-Mischung bei -40 °C erhalten

Ausbeute: 0.25 g (55.0 %)

Elementaranalyse:  $C_{54}N_2H_{68}FeZr$  (892.22)

Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung war keine befriedigende Elementaranalyse möglich. Ein Teil der Substanz zersetzte sich trotz aller Schutzmaßnahmen entweder bereits beim Transport oder beim Abfüllen der Probe.

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$ (ppm) = 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.28 (d,  $J = 5.9$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.48 (d,  $J = 6.4$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 2.43 (s, 4 H,  $ZrCH_2$ ), 2.84 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $CHMe_2$ ), 3.75 (s, 4 H, cyclopentadienyl), 3.84 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $CHMe_2$ ), 6.79 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4 H,  $C_6H_5$ ), 6.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2 H,  $C_6H_5$ ), 7.10 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H,  $C_6H_5$ ), 7.21 (s, 4 H, 2,4,6-*i*- $Pr_3C_6H_2$ )

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$ (ppm) = 25.0, 26.0, 27.5 ( $CH_3$ ), 29.8, 35.5 ( $CHMe_2$ ), 70.0, 70.1 (cyclopentadienyl), 63.0 ( $ZrCH_2$ ), 94.0 (ipso-cyclopentadienyl), 123.0, 126.5, 127.9, 129.9, 145.2, 146.8, 147.1, 147.8 ( $C_6H_5$  und 2,4,6-*i*- $Pr_3C_6H_2$ )

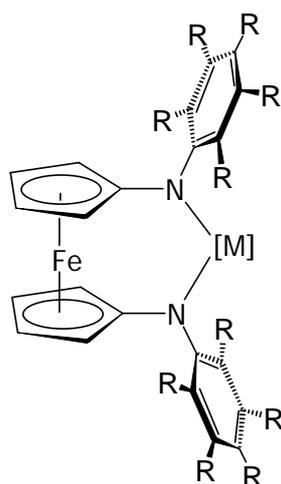
### 4.3 Literaturverzeichnis

- [1] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3978.
- [2] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *27*, 241.
- [3] N. M. Lagneau, Y. Chen, P. M. Robben, H.-S. Sin, K. Takasu, J.-S. Chen, P. D. Robinson, D. H. Hua, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7301.
- [4] O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [5] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Band, Stuttgart, **1981**, 1845.
- [6] A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 216.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

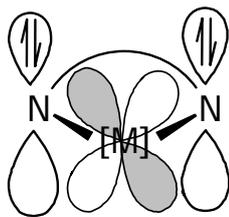
Die intensive Suche nach metallocenalternativen Präkatalysatoren für die  $\alpha$ -Olefinpolymerisation hat in den letzten Jahren gezeigt, dass Di(amido)-Chelatkomplexe mit Gruppe-4-Metallen vielversprechende Spezies darstellen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ferrocendiyilverbrückte Di(amido)-Chelatkomplexe mit Gruppe-4-Metallen zu synthetisieren, die Arylgruppen mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten aufweisen, um besondere stereoelektronische Effekte zu erzielen (Abb. 54). Weitere interessante Eigenschaften sollten durch die die Stickstoffatome verbrückende Ferroceneinheit erzielt werden, da Ferrocen als molekulares Kugellager und redoxaktive Schaltereinheit fungieren kann.



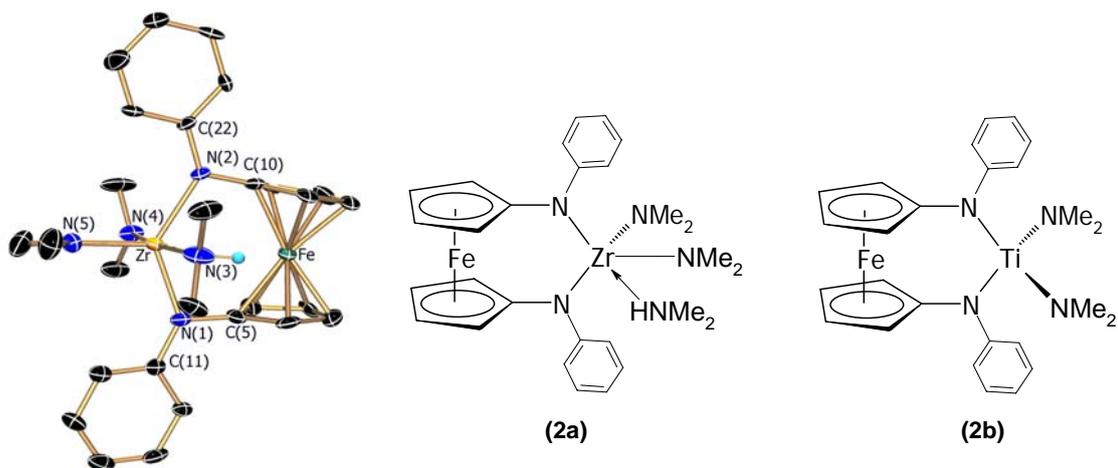
**Abb. 54:** Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ).

Ziegler konnte nämlich mit quantenmechanischen Berechnungen zeigen, dass die lone-pairs der  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatome bei Verwendung von  $d^0$ -Metallen senkrecht auf der N-M-N-Ebene angeordnet sein müssen, um eine effiziente  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit einem d-Orbital am Metall zu ermöglichen, die zu einer Steigerung der katalytischen Aktivitäten führen sollte (Abb. 55).



**Abb. 55:** Strukturelle Anordnung der Stickstoff-lone-pairs auf der N-M-N-Ebene und die daraus resultierende Orbitalüberlappung, die nach Ziegler zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität in der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation führen sollte.

Grundlage der vorliegenden Arbeit sind die von Siemeling *et al.* synthetisierten Komplexe **2a** und **2b** mit dem ferrocendiyilverbrückten Ligand  $[\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{NPh})\}_2]$  (**3d**), bei denen auch die Redoxschaltbarkeit der katalytischen Aktivität untersucht wurde (Abb. 56).

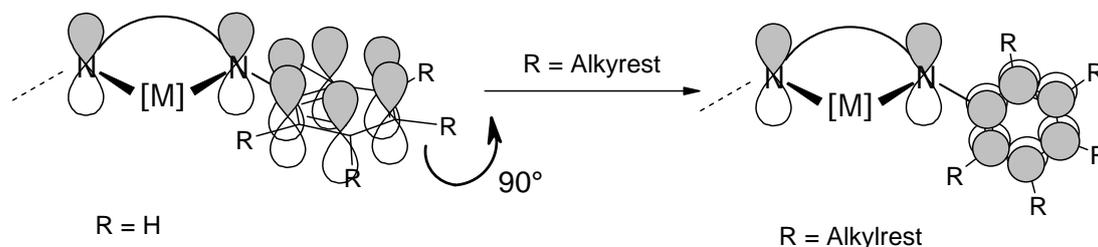


**Abb. 56:** Komplexe von Siemeling *et al.* mit in der N-M-N-Ebene liegenden, unsubstituierten Phenylringen. Links: Festkörperstruktur von **2a**.

Polymerisationsexperimente mit diesen Präkatalysatoren haben nach Aktivierung mit MAO gezeigt, dass nur die reduzierten Formen Ethylen polymerisieren, allerdings mit geringen Aktivitäten.

Die Kristallstruktur von  $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{NPh})_2)\}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\text{HNMe}_2)]$  (**2a**) zeigt, dass die Phenylringe in der N-Zr-N-Ebene liegen, was zur Folge hat, dass das Zirkoniumatom mit den Phenylringen um die Stickstoff-lone-pairs konkurriert, und zwar zu Lasten der Orbitalüberlappung, die nach Ziegler zu einer besonders hohen katalytischen Ak-

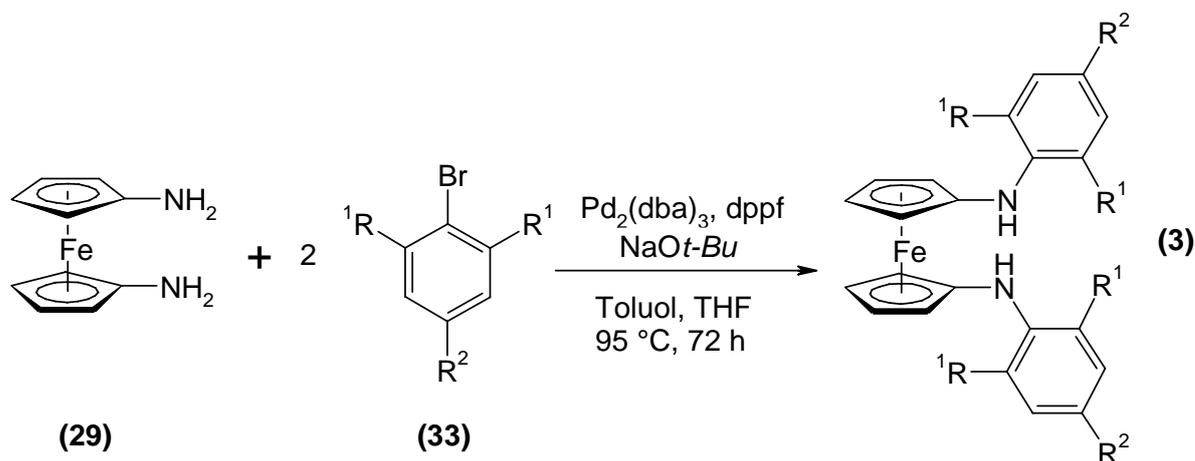
tivität führen sollte. Das Zirkoniumatom bindet aufgrund seines daraus resultierenden Elektronenmangels zusätzlich ein Molekül  $\text{HNMe}_2$  und ist deshalb pentakoordiniert. Durch die Einführung sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen in die Phenylringe sollte eine Umorientierung der Phenylgruppen, nämlich senkrecht zur Chelatring-Ebene, erreicht werden (Abb. 57).



**Abb. 57:** Angestrebte strukturelle Anordnung der Phenylringe senkrecht zur N-M-N-Ebene, die durch ein gezieltes Liganddesign mit Alkylgruppen erreicht werden sollte.

So würde das Metallzentrum nicht mehr mit den Arylringen um die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome konkurrieren. Die Folge wäre eine effiziente  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit einem freien d-Orbital ( $d_{\pi p_{\pi}}$ -Wechselwirkung) am Metall und somit nach Ziegler eine Erhöhung der katalytischen Aktivität.

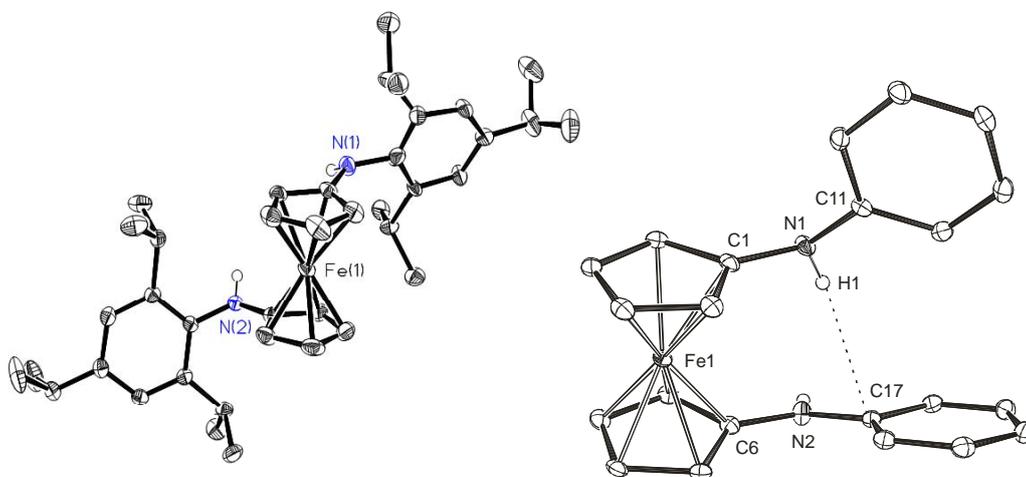
Siemeling *et al.* hatten bereits gezeigt, dass über eine Zweistufensequenz mit Ullmann-Reaktion  $[\text{Fe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{NPh})\}_2]$  (**3d**) in mäßigen Ausbeuten zugänglich ist, während Liganden mit alkylsubstituierten Phenylringen über diese Syntheseroute nicht dargestellt werden konnten. Diese sollten daher in der vorliegenden Arbeit über eine  $\text{Pd}^0$ -katalysierte Hartwig-Buchwald-artige Kreuzkupplung durch Umsetzung von 1,1'-Diaminoferrocen **29** mit dem jeweiligen Arylbromid erhalten werden (Abb. 58). Über diese Syntheseroute gelang die Darstellung von 1,1'-Bis[(N-2,6-dimethylphenyl) amino]ferrocen **3f**, 1,1'-Bis(N-phenylamino)ferrocen **3d** und 1,1'-Bis[(N-2,4,6-triisopropylphenyl) amino]ferrocen **3i**, die jeweils als orangefarbene Feststoffe mit einer Ausbeute von über 70 % erhalten werden konnten.



**Abb. 58:**  $\text{Pd}^0$ -katalysierte Hartwig-Buchwald-artige Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung von Di(amido)ferrocenen **3** mit alkylsubstituierten Phenylringen.

Das über Ullman-artige Syntheseroute zugängliche **3d** konnte also über die Hartwig-Buchwald-artige Kreuzkupplung mit einer erheblichen Ausbeutesteigerung und außerdem einem deutlich reduzierten Synthese- und Aufarbeitungsaufwand erhalten werden. Im Festkörper liegt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der N(1)-H-Gruppe und dem  $\pi$ -Elektronensystem des gegenüberliegenden Phenylrings vor, während N(2)-H intermolekulare H-Brückenbindungen ausbildet, die zur Bildung von Molekülketten führen (Abb. 59).

Ligand **3i** bildet im Festkörper einen Verbund aus drei Molekülen, die über zwei H-Brückenbindungen verknüpft sind (Abb. 59).

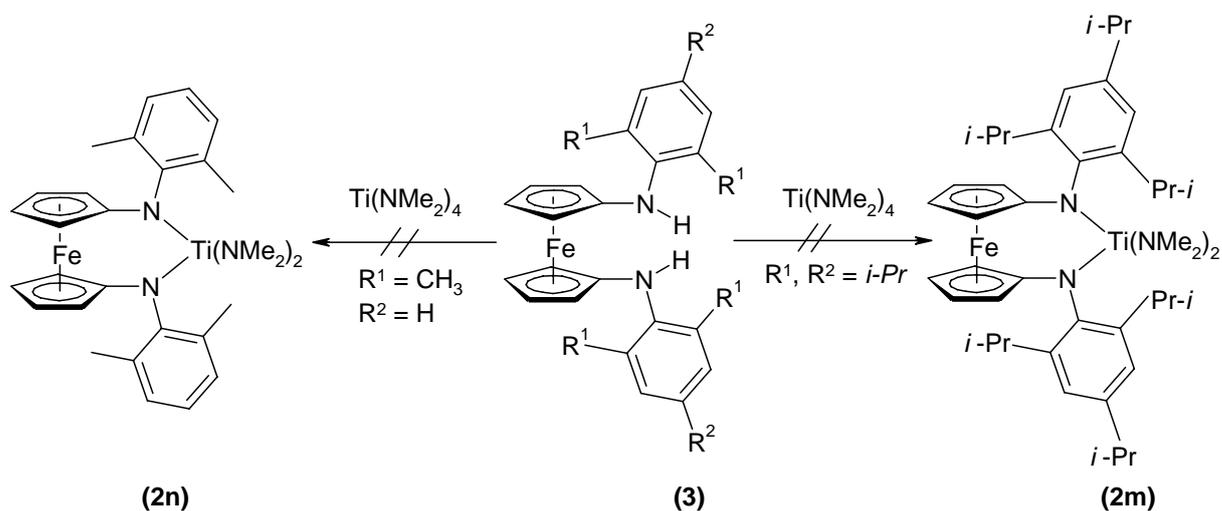


**Abb. 59:** Strukturen der Liganden **3i** und **3d** im Kristall.

Leider misslingen zahlreiche Versuche zur Synthese von Derivaten mit Substituenten in *meta*-Position des Phenylringes. Es konnten keine geeigneten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine erfolgreiche Umsetzung von 1,1'-Diaminoferrrocen **29** mit 3,5-Dimethylbrombenzol **33c** und 2,3,5,6-Tetramethylbrombenzol **33d** möglich machen. Die Gründe für das Scheitern sind unklar.

Versuche zur Synthese der Titankomplexe **2n** bzw. **2m** aus **3f** bzw. **3i** mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  scheiterten ebenfalls (Abb. 60).

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass bei sterisch anspruchsvollen Ligandensystemen eine Metathesereaktion mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  nicht möglich ist.

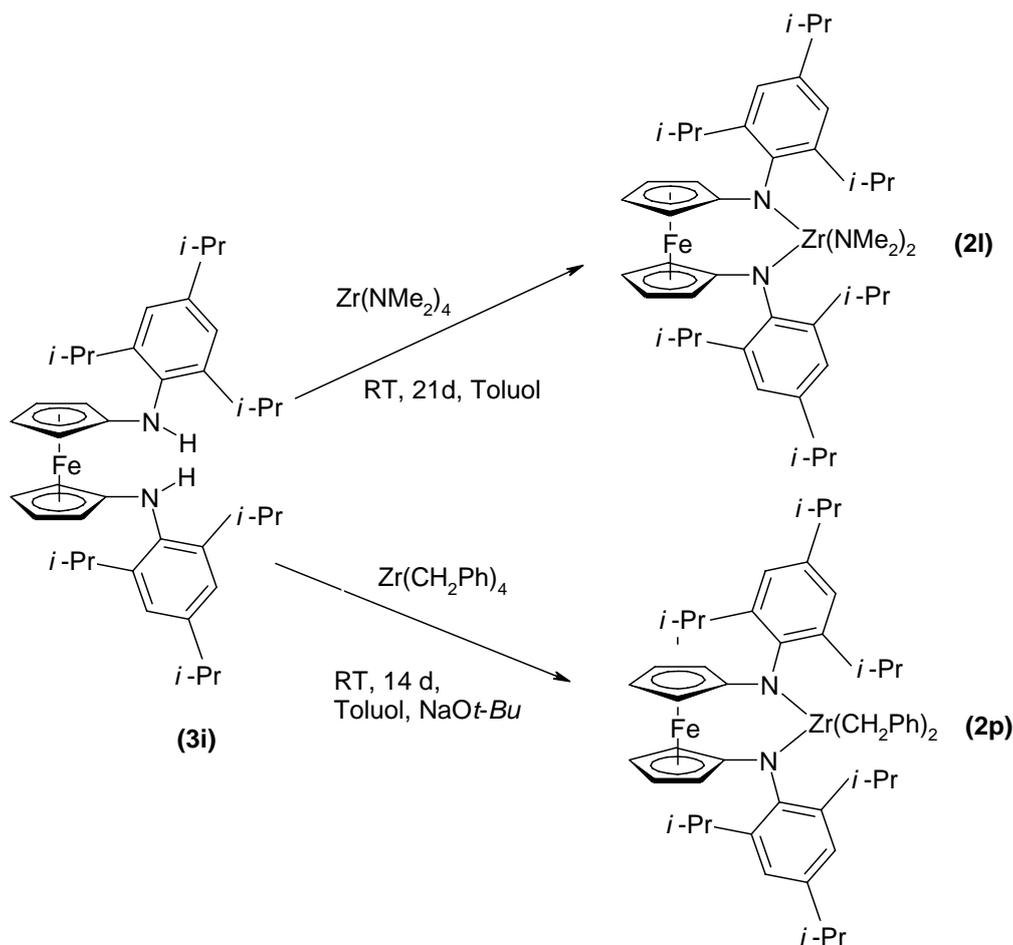


**Abb. 60:** Die Darstellung von Di(amido)-Titankomplexen über eine Metathesereaktion mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  misslingt bei Ligandsystemen mit sterisch anspruchsvollen Phenylringen.

Ganz anders sind die Verhältnisse in der Zirkoniumchemie. Hier konnte durch Umsetzung von **3i** mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 21 d Komplex **2l** glatt erhalten werden (Ausbeute 85 %).

Analog konnte durch Umsetzung von **3i** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 14 d der Komplex **2p** als orangegelber Feststoff in einer Ausbeute von 55 % dargestellt werden (Abb. 61).

Welchen entscheidenden Einfluß wiederum sterische Effekte haben, zeigte die analoge Umsetzung von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  mit dem Phenylamino-Derivat **3d**. Die Resultate deuten darauf hin, dass sich statt des gewünschten Chelates Oligomere gebildet haben.



**Abb. 61:** Darstellung von Di(amido)-Zirkoniumkomplexen durch Metathesereaktionen von **3i** mit  $\text{Zr(NMe}_2)_4$  und  $\text{Zr(CH}_2\text{Ph)}_4$ .

In den Festkörperstrukturen der Komplexe **21** und **2p** liegt eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Zirkoniumzentrum vor (Abb. 62 und Abb. 63). Im Gegensatz zu Komplex **2a** findet man bei beiden Verbindungen aufgrund sterischer Wechselwirkungen in der Tat die angestrebte, senkrechte Anordnung der Arylringe zur N-Zr-N-Ebene, weshalb sich ihr  $\pi$ -Elektronensystem nicht mehr in Konjugation mit den Stickstoff-lone-pairs befindet. Die Folge ist eine höhere  $\pi$ -Elektronendichte am Zirkoniumatom, weshalb in Komplex **21** im Vergleich zu **2a** keine zusätzliche Koordination eines Moleküls  $\text{HNMe}_2$  beobachtet wird (Abb. 62 und Abb. 63.).

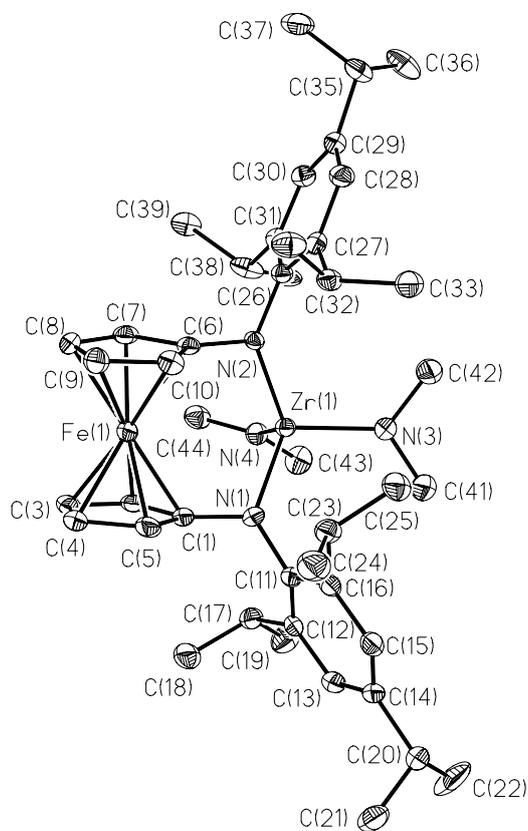
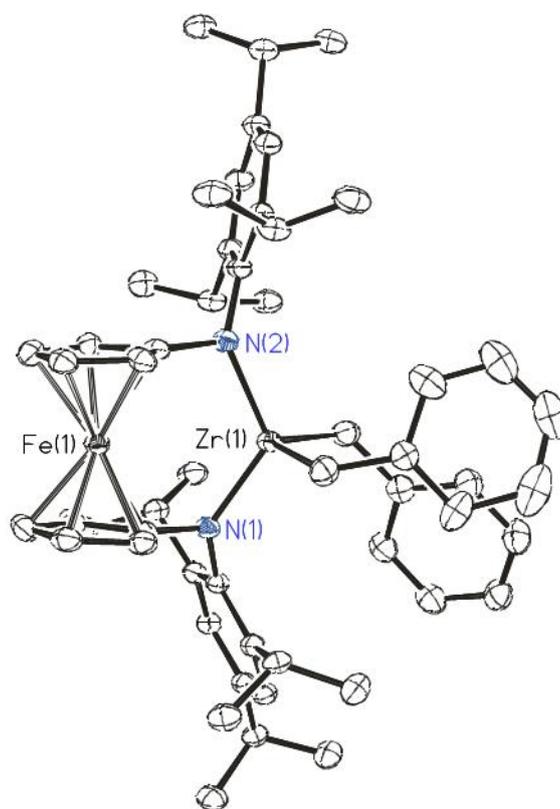
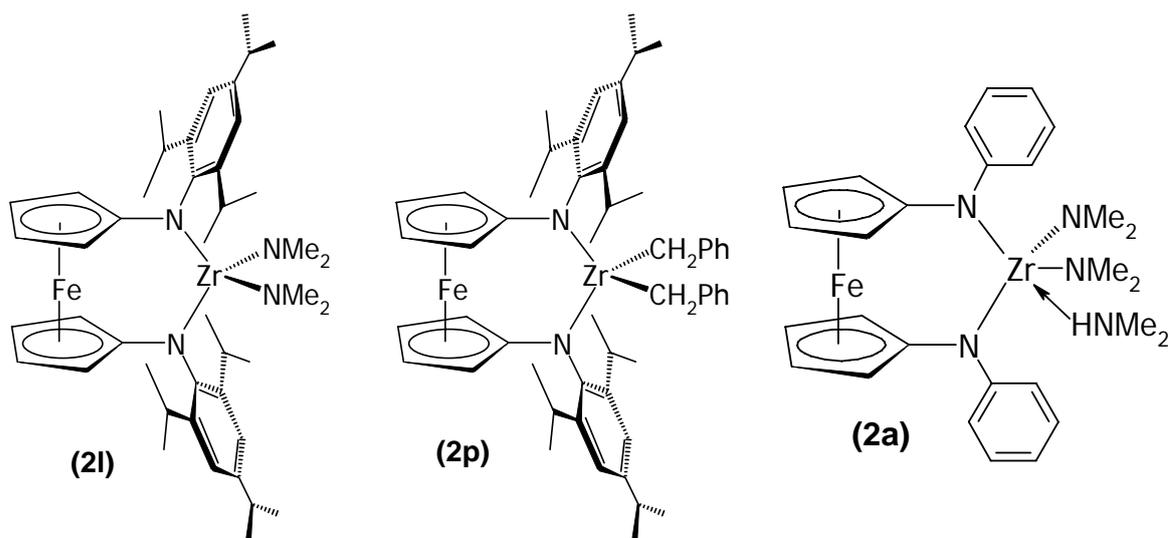


Abb. 62: Strukturen von **2p** und **2l** im Kristall.



**Abb. 63:** Senkrechte Anordnung der Phenylringe zur N-Zr-N in den Komplexen **2l** und **2p**. In Komplex **2a** liegt eine horizontale Orientierung der Phenylringe vor.

Die Orientierung der Arylringe senkrecht zur N-Zr-N-Ebene ermöglicht also in den Komplexen **2l** und **2p** in optimaler Weise die Orbitalüberlappung, die nach Ziegler zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität in der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation führen sollte (siehe Abb. 55 und Abb. 57).

Die Komplexe **2l** und **2p** sind nach geeigneter Aktivierung aktive Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation, allerdings entgegen der Erwartung mit geringen Aktivitäten.

Komplex **2l** weist nach Aktivierung mit MAO eine Aktivität von 0.8 g/mmol·bar·h auf und ist damit weniger aktiv als sein Phenylamido-Analogon **2a** (3.3 g/mmol·bar·h).

Der Bezyllkomplex **2p** liefert nach Aktivierung mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eine Aktivität von 4 g/mmol·bar·h. Da die Synthese des Phenylamido-Analogons **2o** misslang, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylgruppen eine Aktivitätssteigerung zur Folge hat.

Die oxidierte Form **2p**<sup>+</sup> ist in der Ethylenpolymerisation inaktiv, d.h. durch einen Oxidationsvorgang am Ferrocenkörper kann die Aktivität des Katalysators ausgeschaltet werden.

Abschließend ist also festzustellen, dass die aufgrund der theoretischen Resultate von Ziegler angestrebte und im Rahmen dieser Arbeit auch verwirklichte optimale Orbitalüberlappung im Fall von Di(amido)-Chelatkomplexen mit  $d^0$ -Metallen nicht zu

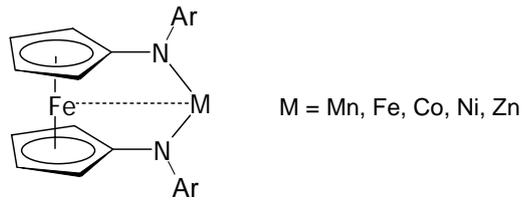
einer Steigerung der katalytischen Aktivität führt. Die Gründe für dieses Ergebnis können vielfältig sein. Ob strukturelle und/oder sterische Parameter für die geringe Aktivität verantwortlich sind, oder eventuell sogar Defizite im Ziegler-Modell vorliegen, sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Weitere zukunftsorientierte Anwendungen könnten Di(arylamino)ferrocene auch auf einem weiteren, sehr interessanten Gebiet der Koordinationschemie finden. In letzter Zeit beansprucht die Chemie niederkoordinierter Metallkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten steigendes Interesses.<sup>[1]</sup> Mit den in dieser Arbeit synthetisierten Di(arylamino)ferrocenen könnten besonders niedrige Koordinationszahlen verwirklicht werden, denn die hier beschriebenen Untersuchungen haben z.B. gezeigt, dass der Zirkoniumkomplex **2a** mit unsubstituierten Phenylringen pentakoordiniert ist, während bei **2l** mit alkylsubstituierten Phenylringen eine Tetraoordination des Zentralatoms auftritt.

Besonders interessante Eigenschaften könnten niederkoordinierte Di(amido)-Chelatkomplexe mit späten Übergangsmetallen aufweisen.

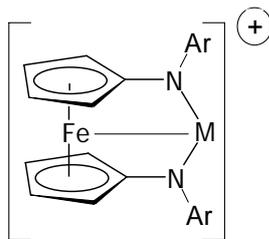
In der Literatur wird über zweifachkoordinierte Amidokomplexe mit späten Übergangsmetallen berichtet, die durch sterisch anspruchsvolle Silylamido-<sup>[2-6]</sup> oder Bor-ylamidogruppen<sup>[7][8]</sup> stabilisiert werden. Sind Übergangsmetalle mit leeren bzw. unvollständig gefüllten d-Orbitalen beteiligt, findet man häufig starke strukturelle Verzerrungen, weil dem Metallatomen so durch Wechselwirkung mit anderen Molekülteilen Elektronendichte geliefert wird.<sup>[2][9]</sup> Diese strukturellen Verzerrungen äußern sich bei zweifachkoordinierten Komplexen in einer mehr oder weniger starken Abweichung von der linearen Anordnung der Substituenten, die bei zweifachkoordinierten Komplexen mit d<sup>10</sup>-Metallen auftritt.

Da bei Verwendung von Di(arylamido)ferrocenliganden aufgrund der strukturellen Gegebenheiten nicht zu erwarten ist, dass eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem der Arylringe und dem Lewis-sauren Übergangsmetall vorliegt, könnten diese Komplexe besonders interessante Eigenschaften aufweisen. Es ist vorstellbar, dass in diesen Spezies eine dative Fe-M-Bindung vorliegt. So könnte das Eisenatom der Ferroceneinheit als Donoratom fungieren und Elektronendichte liefern (Abb. 64).



**Abb. 64:** Mögliche Ausbildung einer Fe-M-Donorbindung in niederkoordinierten Komplexen mit späten Übergangsmetallen.

Die elektrochemischen Eigenschaften solcher Komplexe könnten sehr interessant sein, denn es ist durchaus zu erwarten, dass Redoxvorgänge am Eisenatom direkt zu einer Beeinflussung der Lewis-Acidität des Metallzentrums führen. So könnte durch Oxidation die Lewis-Acidität erhöht und so eine Verstärkung der Fe-M-Donorbindung bewirkt werden (Abb. 65).



**Abb. 65:** Mögliche Erhöhung der Lewis-Acidität des Metallzentrums mit einhergehender Fe-M-Bindungsstärke im oxidierten Komplex.

Es ist durchaus vorstellbar, dass mit diesen niederkoordinierten Verbindungen ein intensives Studium der Eisen-Metall-Donorbindung möglich ist.

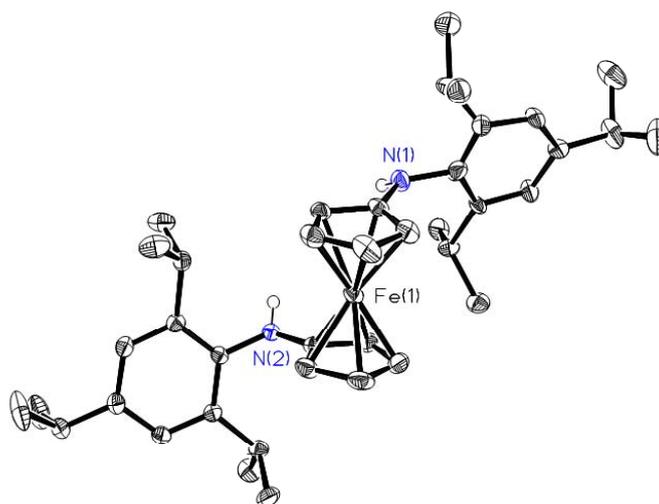
## 5.1 Literaturverzeichnis

- [1] Siehe z.B. a) F. Majoumo-Mbe, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, *24*, 5287.  
b) M. Westerhausen, M. W. Oßberger, J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 2386.
- [2] P. P. Power, *Chemtracts: Inorg. Chem.*, **1994**, *6*, 181.
- [3] R. Andersen, K. Faegri, Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1782.
- [4] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7563.
- [5] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4338.
- [6] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 5013.
- [7] R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 325.
- [8] H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1048.
- [9] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, H. H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 49.



## 6 Anhang

### 6.1 Kristallstrukturen



#### (3i)

Measurement device	STOE IPDS 2
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> Fe N <sub>2</sub>
Formula weight	620.72
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 10.7844(6) Å      alpha = 90.260(4)° b = 15.6589(9) Å      beta = 100.200(4)° c = 15.9946(8) Å      gamma = 98.973(4)°
Volume	2624.4(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	3, 1.178 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.460 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1008
Crystal size	0.25·0.2·0.1 mm
Theta range for data collection	1.82° to 27.71°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	36984 / 12213 [R(int) = 0.0484]
Completeness to theta = 25.50	100.0 %
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9520 and 0.8996
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12213 / 3 / 709
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.188
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1668
R indices (all data)	R1 = 0.1023, wR2 = 0.1724
Extinction coefficient	0.0034(2)
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.630 e/Å <sup>3</sup>

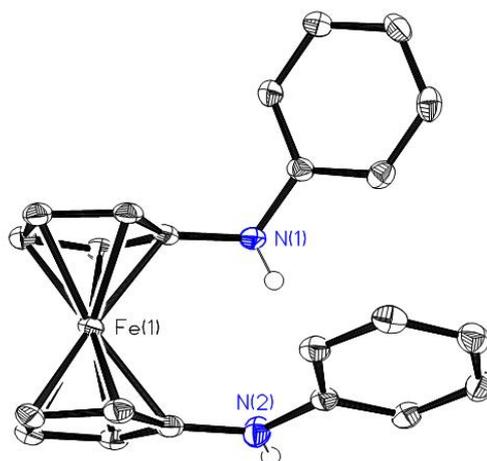
Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ).  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	6126(1)	4206(1)	2156(1)	22(1)
C(1)	4289(4)	3763(3)	1498(3)	24(1)

C(2)	4260(4)	3988(3)	2353(3)	27(1)
C(3)	4828(5)	4878(3)	2500(3)	37(1)
C(4)	5176(5)	5195(3)	1733(3)	40(1)
C(5)	4870(4)	4503(3)	1117(3)	29(1)
C(6)	7302(4)	3506(3)	3004(3)	22(1)
C(7)	7731(4)	4413(3)	3096(3)	28(1)
C(8)	8008(4)	4713(3)	2292(3)	35(1)
C(9)	7701(4)	4003(3)	1703(3)	32(1)
C(10)	7250(4)	3256(3)	2138(3)	24(1)
N(1)	3763(3)	2951(2)	1087(2)	20(1)
C(11)	3433(4)	2902(2)	180(2)	18(1)
C(13)	3687(4)	2398(3)	-1195(3)	23(1)
C(12)	4148(4)	2513(3)	-321(3)	21(1)
C(14)	2570(4)	2682(3)	-1590(3)	23(1)
C(15)	1923(4)	3110(2)	-1076(3)	21(1)
C(16)	2323(4)	3224(3)	-198(2)	19(1)
C(17)	5375(4)	2194(3)	60(3)	25(1)
C(18)	6465(4)	2546(3)	-404(3)	37(1)
C(19)	5201(4)	1207(3)	86(3)	35(1)
C(20)	2048(4)	2514(3)	-2528(3)	24(1)
C(21)	3087(5)	2628(4)	-3077(3)	51(2)
C(22)	1286(6)	1601(4)	-2682(3)	48(1)
C(23)	1542(4)	3680(3)	322(3)	22(1)
C(24)	1593(4)	4624(3)	86(3)	31(1)
C(25)	174(4)	3220(3)	216(3)	32(1)
N(2)	7055(4)	2936(2)	3641(2)	25(1)
C(26)	7309(5)	3213(3)	4522(3)	34(1)
C(27A)	6503(12)	3406(8)	5024(7)	24(2)
C(28A)	6904(12)	3630(7)	5885(6)	25(2)
C(29A)	8160(12)	3756(7)	6272(6)	27(2)
C(30A)	9080(11)	3663(6)	5785(6)	22(2)
C(32A)	5127(11)	3275(8)	4595(7)	28(2)
C(33A)	4347(11)	3899(8)	4920(9)	45(3)
C(34A)	4485(12)	2346(9)	4681(10)	41(3)
C(35A)	8578(9)	4020(7)	7214(7)	30(2)
C(36A)	8584(9)	4986(7)	7348(6)	33(2)
C(37A)	7769(10)	3477(8)	7763(8)	44(3)
C(27B)	6065(11)	3131(9)	4861(7)	22(2)
C(28B)	6243(10)	3255(8)	5752(6)	28(2)
C(29B)	7448(11)	3417(7)	6253(7)	26(2)
C(30B)	8508(11)	3444(7)	5859(6)	24(2)
C(32B)	4727(10)	2926(8)	4354(7)	23(2)
C(33B)	3941(10)	3640(7)	4485(8)	32(2)
C(34B)	4061(13)	2057(8)	4561(9)	34(3)
C(35B)	7595(9)	3503(8)	7209(7)	43(3)
C(36B)	8212(10)	2741(9)	7646(7)	51(4)
C(37B)	8383(12)	4351(10)	7566(9)	55(4)
C(31)	8565(6)	3360(3)	4952(3)	41(1)
C(38)	9684(5)	3262(3)	4523(3)	40(1)
C(39)	10383(7)	2541(4)	4895(4)	64(2)
C(40A)	10583(10)	4065(7)	4815(8)	38(3)
C(40B)	10674(9)	4125(6)	4303(7)	32(3)
Fe(2)	0	0	0	18(1)
C(41)	1817(4)	535(3)	701(3)	20(1)
C(42)	1641(4)	816(3)	-150(3)	21(1)
C(43)	1405(4)	69(3)	-707(3)	23(1)
C(44)	1407(4)	-672(3)	-199(3)	24(1)
C(45)	1629(4)	-393(3)	672(3)	21(1)
N(3)	2211(3)	1078(2)	1429(2)	20(1)
C(46)	2145(4)	749(3)	2254(2)	21(1)
C(47)	1180(4)	924(2)	2694(3)	21(1)
C(48)	1133(4)	570(3)	3488(3)	27(1)
C(49)	1994(4)	52(3)	3859(3)	28(1)
C(50)	2969(4)	-85(3)	3426(3)	27(1)
C(51)	3071(4)	265(3)	2633(3)	23(1)
C(52)	240(4)	1507(3)	2308(3)	23(1)
C(53)	833(4)	2464(3)	2481(3)	29(1)
C(54)	-1038(4)	1334(3)	2618(3)	31(1)

C(55)	1884(5)	-320(3)	4724(3)	38(1)
C(56)	2696(7)	-1021(4)	4974(3)	57(2)
C(57)	2182(6)	388(4)	5424(3)	52(2)
C(58)	4220(4)	182(3)	2217(3)	26(1)
C(59)	4806(5)	-630(3)	2444(3)	36(1)
C(60)	5228(4)	980(3)	2470(3)	34(1)

---



### (3d)

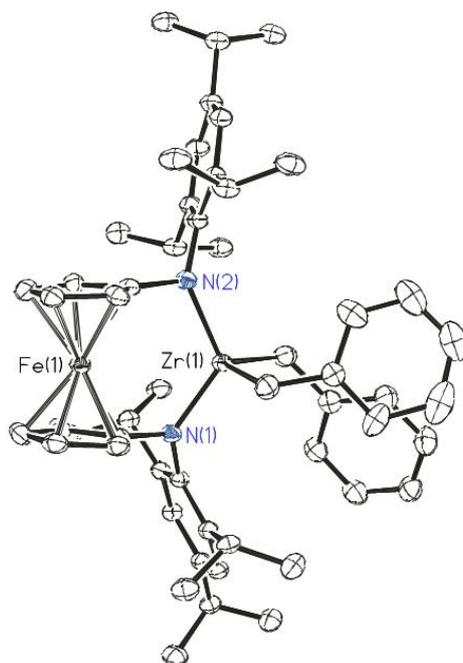
Measurement device	STOE IPDS 2	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Fe N <sub>2</sub>	
Formula weight	368.25	
Temperature	110(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.3096(3) Å <i>b</i> = 23.3352(12) Å <i>c</i> = 19.5945(8) Å	alpha = 90° beta = 90.374(3)° gamma = 90°
Volume	3342.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.464 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.908 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1536	
Crystal size	0.40·0.20·0.10 mm	
Theta range for data collection	1.36° to 26.81°	
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Reflections collected / unique	34134 / 7112 [R(int) = 0.0421]	
Completeness to theta = 26.50	100.0 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9147 and 0.7127	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7112 / 4 / 466	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.901	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0253, wR <sub>2</sub> = 0.0554	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0405, wR <sub>2</sub> = 0.0578	
Extinction coefficient	0.00052(13)	
Largest diff. peak and hole	0.271 and -0.345 e/Å <sup>3</sup>	

Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ).  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4558(1)	2014(1)	8411(1)	15(1)
Fe(2)	-295(1)	4386(1)	8683(1)	15(1)
C(1)	6623(2)	1756(1)	7790(1)	19(1)
C(2)	5249(2)	1323(1)	7827(1)	20(1)
C(4)	6336(2)	1483(1)	8915(1)	21(1)
C(3)	5083(2)	1151(1)	8522(1)	22(1)
C(5)	7303(2)	1856(1)	8465(1)	20(1)
C(6)	3352(2)	2718(1)	7950(1)	19(1)
C(7)	2012(2)	2289(1)	8098(1)	20(1)
C(8)	2056(2)	2186(1)	8818(1)	22(1)
C(9)	3414(2)	2550(1)	9112(1)	22(1)

C(10)	4222(2)	2874(1)	8578(1)	20(1)
N(1)	7254(2)	2033(1)	7184(1)	22(1)
C(11)	7809(2)	1672(1)	6645(1)	19(1)
C(12)	7304(2)	1784(1)	5970(1)	21(1)
C(13)	7894(2)	1427(1)	5449(1)	23(1)
C(14)	9012(2)	961(1)	5586(1)	23(1)
C(15)	9537(2)	853(1)	6257(1)	26(1)
C(16)	8935(2)	1202(1)	6780(1)	24(1)
N(2)	3793(2)	2985(1)	7336(1)	22(1)
C(17)	3540(2)	2799(1)	6663(1)	19(1)
C(18)	4124(2)	3165(1)	6141(1)	21(1)
C(19)	3880(2)	3015(1)	5463(1)	25(1)
C(20)	3046(2)	2498(1)	5287(1)	26(1)
C(21)	2505(2)	2130(1)	5802(1)	24(1)
C(22)	2761(2)	2272(1)	6486(1)	21(1)
C(23)	-1644(2)	3709(1)	8215(1)	20(1)
C(24)	-829(2)	3538(1)	8849(1)	21(1)
C(25)	-1596(2)	3879(1)	9378(1)	22(1)
C(26)	-2843(2)	4272(1)	9070(1)	21(1)
C(27)	-2881(2)	4168(1)	8352(1)	21(1)
C(28)	1843(2)	4609(1)	8076(1)	18(1)
C(29)	2477(2)	4483(1)	8750(1)	20(1)
C(30)	1582(2)	4864(1)	9209(1)	22(1)
C(31)	416(2)	5230(1)	8820(1)	21(1)
C(32)	560(2)	5070(1)	8122(1)	20(1)
N(3)	-1277(2)	3427(1)	7603(1)	24(1)
C(33)	-1455(2)	3617(1)	6933(1)	20(1)
C(34)	-2019(2)	4172(1)	6753(1)	23(1)
C(35)	-2127(2)	4327(1)	6069(1)	27(1)
C(36)	-1665(2)	3947(1)	5555(1)	30(1)
C(37)	-1093(2)	3398(1)	5735(1)	28(1)
C(38)	-998(2)	3233(1)	6409(1)	23(1)
N(4)	2423(2)	4334(1)	7463(1)	20(1)
C(39)	2984(2)	4690(1)	6920(1)	18(1)
C(40)	4067(2)	5171(1)	7048(1)	23(1)
C(41)	4681(3)	5509(1)	6513(1)	26(1)
C(42)	4217(2)	5376(1)	5845(1)	28(1)
C(43)	3138(2)	4899(1)	5718(1)	27(1)
C(44)	2529(2)	4555(1)	6247(1)	23(1)

---



## (2p)

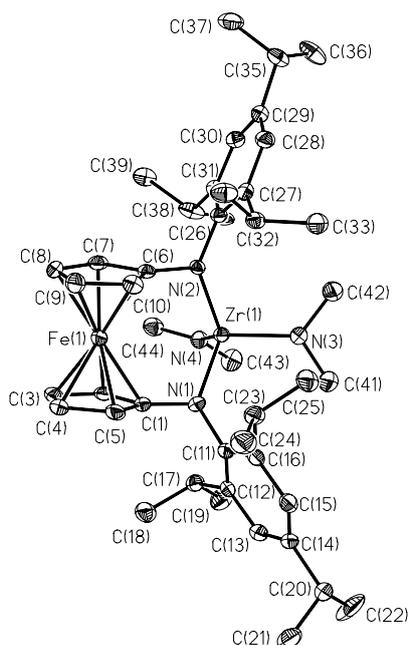
Measurement device	Nonius Kappa CCD	
Empirical formula	C <sub>57.50</sub> H <sub>71.50</sub> Fe N <sub>2</sub> Zr	
Formula weight	937.74	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 12.2718(9) Å	alpha = 104.515(5)°
	b = 14.0496(10) Å	beta = 102.502(5)°
	c = 15.2858(10) Å	gamma = 95.830(6)°
Volume	2456.8(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.268 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.546 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	993	
Theta range for data collection	1.42° to 25.00°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	31993	
Independent reflections	8579 [R(int) = 0.0694]	
Reflections observed	7166	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8579 / 1 / 573	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1060	
R indices (all data)	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1093	
Extinction coefficient	0.0052(7)	
Largest diff. peak and hole	0.708 and -1.100 e/Å <sup>3</sup>	

Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ).  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

-----	x	y	z	U(eq)
-----				

C(1)	9833(2)	1470(2)	9259(2)	38(1)
C(2)	9987(2)	2264(2)	10106(2)	44(1)
C(3)	9246(2)	1973(2)	10621(2)	49(1)
C(4)	8651(3)	1010(2)	10116(2)	50(1)
C(5)	8992(2)	696(2)	9275(2)	45(1)
C(6)	7766(2)	2636(2)	8290(2)	35(1)
C(7)	7841(2)	3301(2)	9191(2)	40(1)
C(8)	7127(2)	2825(2)	9627(2)	44(1)
C(9)	6622(2)	1874(2)	9017(2)	46(1)
C(10)	7014(2)	1745(2)	8194(2)	42(1)
C(11)	11166(2)	804(2)	8384(2)	34(1)
C(12)	12310(2)	1080(2)	8899(2)	35(1)
C(13)	13060(2)	428(2)	8703(2)	36(1)
C(14)	12730(2)	-486(2)	8024(2)	36(1)
C(15)	11596(2)	-747(2)	7541(2)	36(1)
C(16)	10800(2)	-124(2)	7706(2)	36(1)
C(17)	12738(2)	2051(2)	9675(2)	39(1)
C(18)	12878(3)	1845(2)	10628(2)	51(1)
C(19)	13830(2)	2621(2)	9600(2)	52(1)
C(20)	13559(2)	-1199(2)	7849(2)	39(1)
C(21)	13918(3)	-1602(2)	8691(2)	53(1)
C(22)	14592(2)	-736(2)	7609(2)	50(1)
C(23)	9577(2)	-489(2)	7145(2)	40(1)
C(24)	9077(2)	-1426(2)	7365(2)	49(1)
C(25)	9453(2)	-711(2)	6096(2)	51(1)
C(26)	7525(2)	3017(2)	6820(2)	33(1)
C(27)	7137(2)	3941(2)	6920(2)	35(1)
C(28)	6321(2)	4066(2)	6187(2)	37(1)
C(29)	5875(2)	3328(2)	5356(2)	37(1)
C(30)	6298(2)	2438(2)	5256(2)	39(1)
C(31)	7106(2)	2257(2)	5964(2)	35(1)
C(32)	7551(2)	4804(2)	7804(2)	41(1)
C(33)	7974(3)	5773(2)	7594(2)	56(1)
C(34)	6628(3)	4975(2)	8328(2)	54(1)
C(35)	4964(2)	3486(2)	4580(2)	42(1)
C(36)	3944(2)	2646(2)	4234(2)	54(1)
C(37)	5454(3)	3627(2)	3774(2)	50(1)
C(38)	7492(2)	1245(2)	5765(2)	39(1)
C(39)	6522(2)	396(2)	5593(2)	50(1)
C(40)	8012(2)	1077(2)	4923(2)	48(1)
C(41)	10879(2)	4063(2)	9031(2)	48(1)
C(42)	11464(2)	4692(2)	8571(2)	42(1)
C(43)	12628(3)	4865(3)	8725(3)	64(1)
C(44)	13116(4)	5488(3)	8228(3)	90(2)
C(45)	12387(5)	5859(3)	7614(3)	82(1)
C(46)	11256(5)	5658(3)	7452(3)	86(1)
C(47)	10815(4)	5092(3)	7924(2)	68(1)
C(48)	10585(2)	2303(2)	6656(2)	51(1)
C(49)	11842(2)	2374(2)	6677(2)	45(1)
C(50)	12423(3)	1589(2)	6774(2)	51(1)
C(51)	13575(3)	1680(3)	6855(2)	59(1)
C(52)	14195(3)	2556(3)	6843(2)	60(1)
C(53)	13629(3)	3334(2)	6741(3)	61(1)
C(54)	12469(3)	3250(2)	6661(2)	52(1)
C(55)	9166(7)	5430(7)	5149(4)	130(3)
C(56)	10132(11)	5953(7)	5046(5)	178(5)
C(57)	8979(10)	4332(10)	5056(7)	207(6)
C(58)	8251(11)	5637(12)	5265(8)	123(5)
N(1)	10396(2)	1501(2)	8543(1)	35(1)
N(2)	8300(2)	2832(2)	7595(1)	35(1)
Fe	8343(1)	1991(1)	9336(1)	33(1)
Zr	9955(1)	2606(1)	7942(1)	33(1)

---



## (21)

Measurement device	Nonius Kappa CCD
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> Fe N <sub>4</sub> Zr + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Formula weight	876.19
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 18.7520(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.95400(10)$ Å $\beta = 96.1320(7)^\circ$ $c = 25.1740(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4672.03(9)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.246 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.570$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1864
Crystal size, colour and habit	$0.30 \cdot 0.10 \cdot 0.09$ mm <sup>3</sup> , yellow needle
Theta range for data collection	$2.99^\circ$ to $25.00^\circ$
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-29 \leq l \leq 29$
Reflections collected / unique	72390 / 8133 [R(int) = 0.062]
Completeness to theta = 25.00	99.0%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9505 and 0.8476
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8133 / 0 / 570
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.316
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1232 [7159]
R indices (all data)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1257
Largest diff. peak and hole	$0.532$ and $-0.485$ e/Å <sup>3</sup>
remarks	Disorder of two methyl groups (C39/C40) on two positions in a ratio of 52:48. Disorder of benzene in a 50:50 ratio near an inversion center. Both molecules were fixed as regular hexagons.

Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ).  
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	5375(1)	5761(1)	2146(1)	17(1)
Fe(1)	4261(1)	7088(1)	1061(1)	21(1)
N(1)	5487(2)	5073(4)	1379(1)	20(1)
N(2)	4355(2)	6354(4)	2285(1)	16(1)
N(3)	5714(2)	4283(4)	2668(1)	23(1)
N(4)	6141(2)	7269(4)	2281(1)	22(1)
C(1)	5165(2)	5941(4)	978(2)	21(1)
C(2)	5323(3)	7344(4)	928(2)	24(1)
C(3)	4857(3)	7870(5)	493(2)	28(1)
C(4)	4413(3)	6803(5)	266(2)	27(1)
C(5)	4597(3)	5626(5)	571(2)	25(1)
C(6)	3948(2)	6902(4)	1822(2)	20(1)
C(7)	3946(2)	8294(4)	1663(2)	23(1)
C(8)	3468(3)	8441(5)	1193(2)	28(1)
C(9)	3175(3)	7163(5)	1051(2)	29(1)
C(10)	3471(2)	6215(5)	1433(2)	22(1)
C(11)	5855(2)	3904(4)	1214(2)	20(1)
C(12)	6577(2)	3997(4)	1108(2)	22(1)
C(13)	6935(3)	2828(5)	982(2)	26(1)
C(14)	6601(3)	1582(5)	962(2)	25(1)
C(15)	5890(3)	1513(5)	1068(2)	26(1)
C(16)	5503(3)	2646(4)	1188(2)	23(1)
C(17)	6943(2)	5363(5)	1105(2)	24(1)
C(18)	6892(3)	5917(5)	533(2)	34(1)
C(19)	7723(3)	5336(5)	1351(2)	37(1)
C(20)	6979(3)	307(5)	802(2)	31(1)
C(21)	6929(3)	204(6)	197(2)	38(1)
C(22)	7747(4)	191(7)	1040(3)	68(2)
C(23)	4720(3)	2512(5)	1285(2)	25(1)
C(24)	4289(3)	1725(5)	833(2)	38(1)
C(25)	4645(3)	1877(5)	1832(2)	31(1)
C(26)	4025(2)	6467(4)	2777(2)	17(1)
C(27)	3503(2)	5535(4)	2900(2)	19(1)
C(28)	3184(2)	5701(5)	3378(2)	24(1)
C(29)	3386(2)	6706(4)	3737(2)	22(1)
C(30)	3923(2)	7586(5)	3620(2)	22(1)
C(31)	4242(2)	7492(4)	3146(2)	20(1)
C(32)	3265(2)	4351(4)	2544(2)	21(1)
C(33)	3371(3)	3009(5)	2839(2)	31(1)
C(34)	2480(2)	4471(5)	2302(2)	30(1)
C(35)	2998(3)	6911(5)	4235(2)	28(1)
C(36)	3521(3)	6971(6)	4744(2)	42(1)
C(37)	2537(3)	8186(6)	4173(2)	43(1)
C(38)	4830(3)	8482(5)	3060(2)	30(1)
C(39)	4483(15)	9980(3)	3035(11)	24(4)
C(40)	5457(12)	8460(4)	3426(10)	31(5)
C(39B)	4710(2)	9880(3)	3182(17)	39(6)
C(40B)	5547(16)	7930(4)	3487(12)	38(6)
C(41)	6313(3)	3391(5)	2599(2)	34(1)
C(42)	5417(3)	3992(5)	3171(2)	32(1)
C(43)	6864(3)	6958(5)	2524(2)	33(1)
C(44)	6090(3)	8686(5)	2147(2)	29(1)
C(45)	4195(6)	2935(12)	4249(3)	67(6)
C(46)	4486(5)	3601(10)	4707(4)	64(4)
C(47)	4296(5)	3218(9)	5204(3)	56(3)
C(48)	3815(5)	2168(10)	5243(3)	48(4)
C(49)	3525(5)	1501(9)	4785(4)	54(5)
C(50)	3715(5)	1885(11)	4288(3)	63(4)
C(45B)	4406(7)	2793(12)	4360(4)	88(9)
C(46B)	3773(6)	2814(9)	4600(4)	63(4)
C(47B)	3622(5)	1783(10)	4944(4)	47(4)

C(48B)	4105(6)	732(9)	5047(4)	63(4)
C(49B)	4739(5)	712(12)	4806(5)	102(8)
C(50B)	4889(5)	1742(15)	4463(5)	96(8)

---

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

