



Synthese, Charakterisierung und Polymerisationseigenschaften verbrückter Halbsandwichkomplexe des Titans, Zirconiums und Hafniums; Die Molekülstruktur von $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^i\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$

Helmut G. Alt *, Klaus Föttinger, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 23 Dezember 1997

Abstract

The synthesis of new ansa halvesandwich complexes of the type $[\text{Cp}^\# \text{-SiMe}_2\text{-N}^i\text{Bu}]\text{MCl}_2$ ($\text{Cp}^\# = \text{C}_{13}\text{H}_8, \text{C}_9\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_3^i\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) as catalyst precursors for the polymerization of ethylene is described. The complexes were characterized by ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{15}N - and ^{14}N -NMR spectroscopy. From $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^i\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$ an X-ray structure was obtained. The activities of the catalysts and the properties of the polymers were investigated. The influence of the catalyst structure on the polymerization behaviour is discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese neuer ansa-Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{Cp}^\# \text{-SiMe}_2\text{-N}^i\text{Bu}]\text{MCl}_2$ ($\text{Cp}^\# = \text{C}_{13}\text{H}_8, \text{C}_9\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_3^i\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) als Katalysatorvorstufen für die Homopolymerisation von Ethylen wird beschrieben. Alle Komplexe wurden mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{15}N - und ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^i\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Aktivitäten dieser Katalysatoren und die Eigenschaften der erhaltenen Polymere wurden untersucht. Der Einfluß der Katalysatorstruktur auf den Polymerisationsverlauf wird diskutiert. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

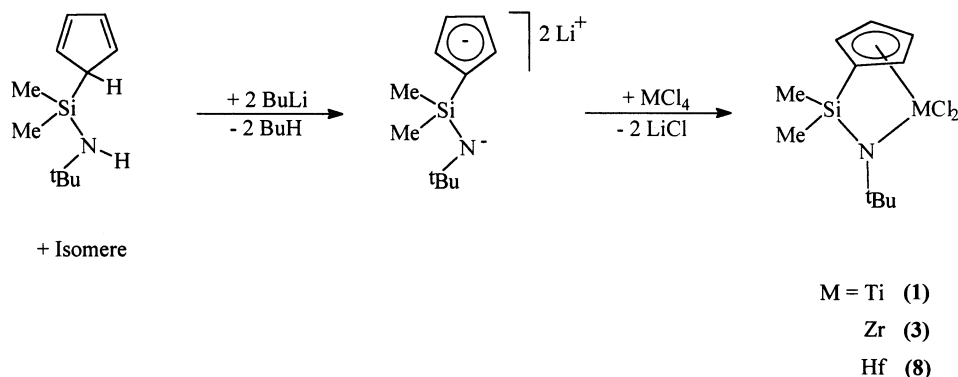
Schlüsselwörter: Ansa-Halbsandwichkomplexe; Die Homopolmerisation von Ethylen

1. Einleitung

Amidofunktionalisierte Cyclopentadienylkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe (Ti, Zr, Hf) sind wissenschaftlich und industriell von steigendem Interesse [1–3]. In Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) entstehen aus diesen Komplexen sogenannte

‘single-site’ Katalysatoren, welche Ethylen und höhere α -Olefine polymerisieren [4]. Aufgrund ihrer koordinativ ungesättigten Valenz sind diese Katalysatorsysteme in der Lage, bei der Copolymerisation von Ethylen mit Propylen, 1-Octen, 1-Hexen oder Styrol, diese α -Olefine in hohem Maß in die entstehende Polymerkette einzubauen [5]. Die erhaltenen Copolymere sind aufgrund ihrer elastomeren und kautschukelastischen Eigenschaften (EP-Rubber) von großer technischer Bedeutung.

* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.



Schema 1. Synthese verbrückter Halbsandwichkomplexe.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung der verbrückten Halbsandwichkomplexe

Im allgemeinen werden die $[(\eta^1\text{-}tert\text{-Butylamido})\text{dimethylsilyl}(\eta^5\text{-Cp}^\#)]\text{dichlorotitan-}, \text{-zirconium- und -hafniumverbindungen}$ ($\text{Cp}^\# = \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_3\text{Bu}, \text{C}_5\text{Me}_4, \text{C}_9\text{H}_6, \text{C}_{13}\text{H}_8$) durch Umsetzung der entsprechenden dilithiierten Ligandenvorstufe $\text{Li}_2[\text{Cp}^\#(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]$ mit dem jeweiligen Metalltetrachlorid erhalten [1,4] (Schema 1).

Im Vergleich zu den entsprechenden verbrückten oder unverbrückten 16-Elektronen-Metalloendichloridkomplexen des Titans, Zirconiums und Hafniums sind ansa-Monocyclopentadienylamidoverbindungen formal 14-Elektronen-Komplexe, wenn man davon ausgeht, daß das N-Atom das freie Elektronenpaar zur Bindung an das Metall beisteuert. Die schwache π -Donoreigenschaft und die vergleichsweise geringe sterische Raumerfüllung des Amidoliganden im Vergleich zu anderen π -Liganden, wie z. B. Cyclopentadienyl, Indenyl oder Fluorenyl erhöht die Lewisacidität des Zentralmetalls. Der Elektronenmangel am Metallzentrum dieser ansa-Komplexe kann durch eine koordinative Bindung von Donor-Lösungsmittelmolekülen, wie z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran kompensiert werden. Deshalb lagen solche Komplexe bisher fast ausschließlich adduktstabilisiert vor [5,6].

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch Variation des Lösungsmittels (Et_2O anstatt THF) konnten nicht nur die Ausbeuten erhöht, sondern konnte zum ersten Mal auch der ansa-Amidofluorenylzirconiumkomplex **7** ohne stabilisierende Donor-Lösungsmittelmoleküle erhalten werden. Dieses Resultat wird eindeutig durch die erhaltene Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1) belegt.

Die analoge Darstellung der Cyclopentadienyl- und Indenyl-derivate des Zirconiums, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) und $[\text{C}_9\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$ (**6**), bereitet Schwierigkeiten. Hierbei entstehen die gewünschten

ansa-Halbsandwichkomplexe nur in geringer Ausbeute. Das Hauptprodukt bilden die spiranoiden Zirconacyclobis[$(tert\text{-butylamido-dimethylsilyl})\text{-cyclopentadienyl}$]- und Bis[$(tert\text{-butylamido-dimethylsilyl})\text{-indenyl}$]-zirconium [7]. Auch eine Variation des Lösungsmittels und des Molverhältnisses der Reaktionspartner führt immer zu den spiro-Zirconocenverbindungen (Schema 2).

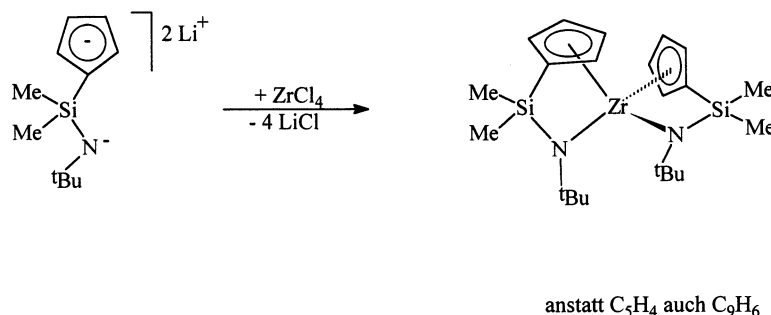
Die Komplexe **3** und **6** sind jedoch in guten Ausbeuten durch Desaminierung [8] der verbrückten Bisdialkylamido-Halbsandwichverbindungen synthetisierbar. Die Darstellung der Komplexe kann bequem in einer 'Eintopfreaktion' durchgeführt werden. Hierbei werden die Bisdialkylamidoverbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute durch Reaktion der jeweiligen Ligandenvorstufe mit Tetrakis(diethylamino)zirconium in siedendem Toluol erhalten [9]. Anschließend werden die Diethylamidoliganden nach Reaktion mit Trimethylchloresilan durch Chloroliganden ersetzt (Schema 3).

Diese Art der Amineliminierung wurde bei der Darstellung von ansa-Zirconocenkomplexen [8,10] und $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ erfolgreich durchgeführt [11].

Wie hier nun gezeigt werden konnte, ist dieses Verfahren zur Herstellung artverwandter Komplexe allgemein anwendbar. Lediglich die Verbindung **7** ist auf diesem Weg nicht zu synthetisieren. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich die geringere Acidität des Protons am Fünfring der Fluorenylligandenvorstufe und deren große sterische Raumerfüllung [12]. Mit einem pK_a von ca. 20–22 [13–15] ist das Proton nicht mehr reaktiv genug, um mit dem Zirconiumtetraethylamid unter Abspaltung von Diethylamin zum entsprechenden ansa-Fluorenylamidokomplex zu reagieren (Schema 4).

2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopische Charakterisierung der beschriebenen dimethylsilylverbrückten Halbsandwichkomplexe erfolgte mit Hilfe der Massenspek-



Schema 2. Spiranoide Zirconocenverbindungen.

troskopie sowie der Multikern-NMR-Spektroskopie. Neben der routinemäßigen Charakterisierung mittels ¹H-NMR sowie ¹³C-NMR Spektroskopie wurden die ansa-Halbsandwichkomplexe **1–8** zusätzlich ²⁹Si-, ¹⁵N- und ¹⁴N-NMR spektroskopisch untersucht (Tabelle 1).

2.2.1. ¹H-NMR Spektroskopie

Die ¹H-NMR Signale der unsubstituierten Verbindungen **1**, **3** und **8** zeigen für die aromatischen Protonen jeweils ein virtuelles Triplet für ein AA'BB' Spinsystem im Bereich von 6.9 bis 6.3 ppm. Für die Protonen der *tert*-Butylaminogruppe und die der verbrückenden Dimethylsilylgruppe beobachtet man Singuletts bei 1.4 ppm, bzw. bei 0.6 ppm.

2.2.2. ¹³C-NMR Spektroskopie

Die ¹³C-NMR Daten liegen im erwarteten Bereich (ca. 120 ppm CH, 110 ppm C_q, 60 ppm C(CH₃)₃, 33 ppm C(C₂H₅)₃, 1 ppm Si(C₂H₅)₃), und die der ²⁹Si-Resonanzen findet man in einem für diese Verbindungsklasse typischen Wert bei -20 ppm.

Bei den am Cp-Ring substituierten Komplexen **2**, **4**, **6** und **9** sind die beiden Methylgruppen am verbrückenden Siliciumatom aufgrund der Asymmetrie des Liganden chemisch inäquivalent und zeigen jeweils ein Singulett bei ca. 0.6–0.9 ppm.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der direkt am Siliciumatom sitzenden quartären Kohlenstoffatome (C_q-1) miteinander, dann lassen sich bei den Zirkoniumverbindungen **3**, **6** und **7** sowie bei den Titankomplexen **1** und **2** Aussagen über die Haptizität und Bindungswertigkeit des aromatischen Liganden (Cp, Ind, Flu) treffen [16] (Tabelle 2).

Auffallend ist die zunehmend starke Hochfeldverschiebung der betreffenden Kohlenstoffatome in der Reihe Cp, Ind, Flu mit zunehmender Alkylsubstitution des Fünfrings dieser Komplexe. Die Werte der Cyclopentadienylkomplexe des Titans (**1**), des Zirkoniums (**2**) und des Hafniums (**8**) liegen mit 110, 109.7 bzw. 109.6 ppm eindeutig im aromatischen Bereich. Im Fall einer Anellierung der Cp-Ringe verschieben sich die ¹³C_q-1 Resonanzen bei den Indenylkomplexen des Titans (**2**) und Zirkoniums (**6**) um ca. 15 ppm zu

höherem Feld bei jeweils 98.3, bzw. 94.1 ppm. Bei der Fluorenylverbindung **7** findet man die betreffende Resonanz bei 95.8 ppm. Ein ähnliches, nicht ganz so stark ausgeprägtes Verhalten kann man auch bei steigender Alkylsubstitution am η⁵-Liganden beobachten. In der Reihe C₅H₄, C₅H₃tBu, C₅Me₄ kommt es zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanz von 109.7 über 106.5 bis zu 101 ppm.

Je stärker der Cp-Ring der ansa-Halbsandwichkomplexe substituiert wird, umso weiter wird die Resonanz des mit dem Brückenelement verbundenen Kohlenstoffatoms C_q-1 in den aliphatischen Bereich verschoben. Mit der Hochfeldverschiebung des Signals geht ein zunehmender σ-Bindungsanteil in der Zirkonium-Kohlenstoffbindung einher, was zu einer Haptizitätserniedrigung des aromatischen Liganden führt.

Die NMR-spektroskopischen Daten sind auch mit den durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungsabständen konsistent.

2.2.3. ¹⁵N-NMR- und ¹⁴N-NMR-Spektroskopie

Zum ersten Mal wurden von einer solchen Substanzklasse (Komplexe **1–8**) Stickstoffresonanzen untersucht. Hierzu wurden sowohl die ¹⁴N- als auch die ¹⁵N-Resonanzen detektiert [17–19].

Mit seiner hohen natürlichen Häufigkeit (99.63%) und seine relativ kleinen Quadrupolmoment (Q = 0.017 × 10⁻²⁸) eignet sich der ¹⁴N-Quadrupolkern (I = 1) hervorragend für Direktmessungen. Je höher die Symmetrie am Stickstoffatom ist, desto klein wird die Halbwertsbreite für das Resonanzsignal. Bei den untersuchten Komplexen erhält man Signale mit Halbwertsbreiten von ca. 280–900 Hz im Bereich von ca. 0 bis –150 ppm (Tabelle 3).

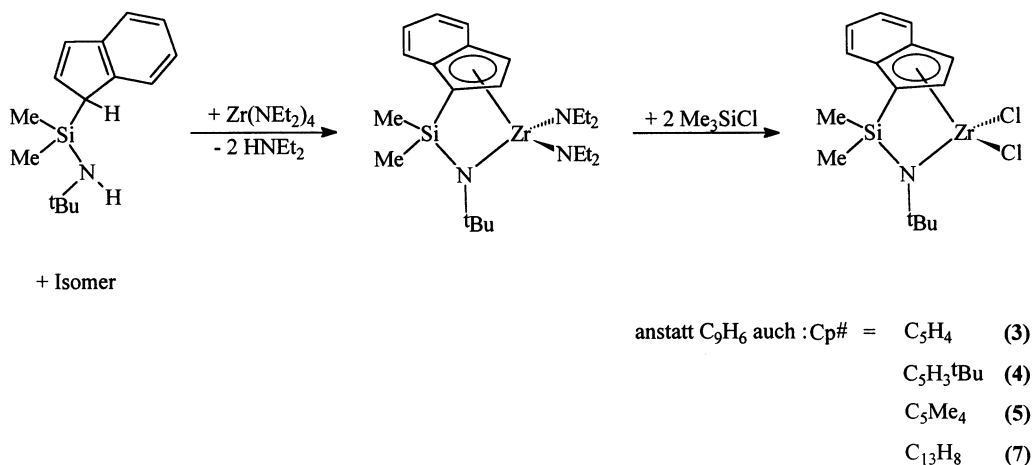
Bei der Detektion der ¹⁵N-Isotope sind die sehr geringe natürliche Häufigkeit (0.37%) des Halbspinkerns und seine langen Relaxationszeiten von großem Nachteil. Diese Nachteile werden durch den Einsatz spezieller Pulssequenzen und Polarisations- und Transfersteuertechniken und durch seine im Vergleich zu ¹⁴N-Resonanzen äußerst geringe Linienbreite nivelliert.

Bei den beschriebenen Beispielen **1–8** konnten die ¹⁵N-Resonanzen mit Hilfe einer INEPT-Pulssequenz,

Tabelle 1
¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-, ¹⁵N- und ¹⁴N-NMR Daten der Verbindungen 1–8

	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]	²⁹ Si-NMR δ [ppm]	¹⁵ N-NMR δ [ppm]	¹⁴ N-NMR δ [ppm]
1	7.05 (m, 2H), 6.46 (m, 2H), 1.46 (s, 9H); 0.59 (s, 6H)	126.2 (CH), 125.4 (CH), 110.0 (C _q), 63.8 (C _q), 32.1 (CH ₃), –0.1 (CH ₃)	–19.5	–2.3	1
2	7.75 (m, 2H), 7.41 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 6.56 (m, 1H)	135.8 (C _q), 134.7 (C _q), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 126.2 (CH), 119.8 (CH), 98.3 (C _q), 63.2 (C _q), 32.1 (CH ₃), 3.3 (CH ₃), 0.9 (CH ₃)	–19.0	–10.1	–8
3	6.89 (m, 2H), 6.33 (m, 2H), 1.32 (s, 9H); 0.56 (s, 6H)	122.1 (CH), 121.3 (CH), 109.7 (C _q), 57.4 (C _q), 32.7 (CH ₃), 0.7 (CH ₃)	–19.1	–115.0	–119
4	6.84 (m, 1H), 6.37 (m, 1H), 6.18 (m, 1H), 1.37 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 0.52 (s, 3H) 0.51 (s, 3H)	152.1 (C _q), 123.9 (CH), 119.4 (CH), 116.7 (CH), 106.5 (C _q), 57.6 (C _q), 33.1 (C _q), 32.9 (CH ₃), 32.9 (CH ₃), 30.8 (CH ₃), 1.1 (CH ₃), 0.7 (CH ₃)	–20.2	–150.4	–148
5	2.18 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 1.39 (s, 9H), 0.61 (s, 6H)	134.2 (C _q), 131.5 (C _q), 101.0 (C _q), 56.6 (C _q), 34.2 (CH ₃), 14.7 (CH ₃), 12.0 (CH ₃), 6.0 (CH ₃)	–20.7	–121.2	–126
6	7.76 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.06 (m, 1H), 6.62 (m, 1H)	132.8 (C _q), 132.7 (C _q), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.4 (CH), 125.7 (CH), 125.2 (CH), 111.0 (CH), 94.2 (C _q), 57.2 (C _q), 32.7 (CH ₃), 3.9 (CH ₃), 1.8 (CH ₃)	–19.7	–109.7	–112
7	8.15(m, 2H), 7.87 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 1.31 (s, 9H); 0.91 (s, 6H)	140.8 (C _q), 137.1 (C _q), 126.3 (CH), 122.6 (CH), 120.7 (CH), 120.1 (CH), 95.8 (C _q), 56.2 (C _q), 28.8 (C _q), 1.0 (CH ₃)	–20.1	n.b.	n.b.
8	7.05 (m, 2H), 6.46 (m, 2H), 1.46 (s, 9H); 0.59 (s, 6H)	120.5 (CH), 120.3 (CH), 109.6 (C _q), 56.1 (C _q), 37.7 (CH ₃), 1.3 (CH ₃)	–19.5	–142.1	–148

m.b. = nicht bestimmt.



Schema 3. Synthese von ansa-Halbsandwichkomplexen mittels Desaminierung.

basierend auf $^3J(^{15}N^1H)$ -Kopplung (5 Hz) der Protonen der *tert*-Butylamidogruppe gut detektiert werden.

Zur genauen Bestimmung des Stickstoffsignals wurden die ^{15}N -Resonanzen der Verbindungen 1–8 herangezogen (Abb. 1), da aufgrund der teilweise sehr hohen Linienbreite der ^{14}N -Signale nur eine ungefähre Ermittlung des Signalmaximums möglich ist.

Die Halbwertsbreite $\pi W_{1/2} = 3/8 \chi^2 (1 + 1/3 \eta^2) \tau_q$ der ^{14}N -Signale ist stark von der Asymmetrie η , dem Bewegungsfaktor τ_q und dem elektrischen Feldgradienten χ abhängig, wobei letzterer den größten Einfluß auf die Linienbreite ausübt. Eine trigonal planare Umgebung des Stickstoffatoms und eine Koordination zum Übergangsmetall bedingen kleine χ -Werte. Sehr geringe Werte des elektrischen Feldgradienten werden für vorhandene π -lone-pair-Elektronen am Stickstoffatom beobachtet.

Diese Tatsache steht in Einklang mit den Ergebnissen, die man aus der Festkörperstruktur von Verbindung 7 erhält. Auch bei analogen Titan- und Zirkoniumkomplexen ist das Stickstoffatom im Festkörper jedesmal trigonal planar koordiniert. Das freie Elektronenpaar befindet sich in einem p_z -Orbital und kann mit einem Hybridorbital des Zentralmetalls in Wechselwirkung treten. Vergleicht man die homologen Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums untereinander, so beobachtet man eine stetige Hochfeldverschiebung des Stickstoffsignals mit steigender Atommasse des Übergangsmetalls. Bei der Titanverbindung ist das Stickstoffatom am meisten entschirmt. Die gefundene Stickstoffresonanz bei ca. 0 ppm zeigt im Vergleich zu den homologen ansa-Komplexen des Zirkoniums und Hafniums, daß das Titanatom als elektronegativstes Element der homologen Reihe das größte Bestreben hat, seine effektive Elektronendichte zu erhöhen. Je höher die effektive Ladungsdichte am Zentralmetall der ansa-Halbsandwichverbindung ist, umso größer ist auch die katalytis-

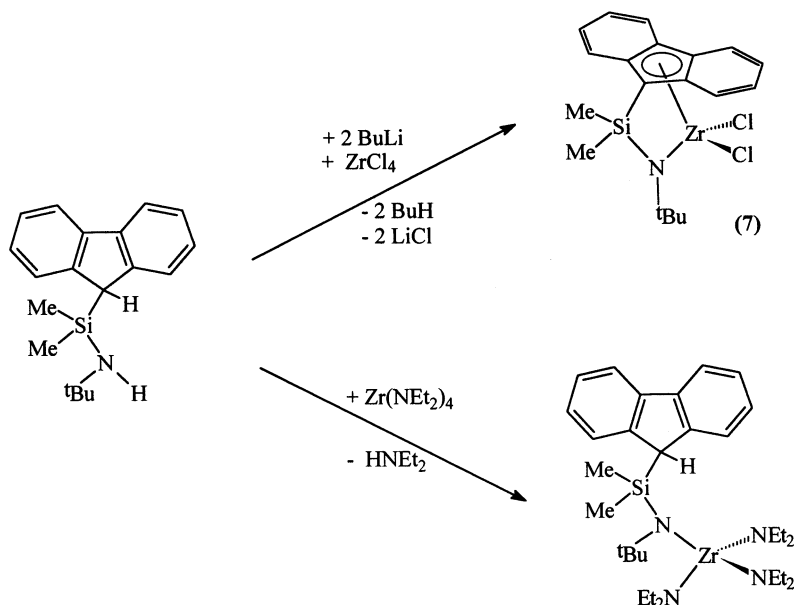
che Aktivität der Katalysatorvorstufe. Die Produktivität der Katalysatoren nimmt von der Titanverbindung bis zur Hafniumverbindung hin stark ab.

Die Halbwertsbreite der ^{14}N -Signale wird auch durch den Bewegungsfaktor bestimmt. Der Bewegungsfaktor τ_q ist eine Variable, die von der Molekülgröße abhängig ist. Mit zunehmender Größe des Moleküls wächst auch τ_q , was zu einer Linienverbreiterung des ^{14}N -Signals führt. Diese Tendenz läßt sich gut bei den Verbindungen 3–6 beobachten. Beim unsubstituierten ansa-Zirkoniumkomplex 3 erhält man eine ^{14}N -Resonanz mit einer Halbwertsbreite von ca. 300 Hz. Eine zunehmende Substitution des aromatischen Fünfrings über den *t*Bu-substituierten Komplex 4 und den tetramethylierten Zirkoniumkomplex 5 bis hin zu der benzanellierten Verbindung, dem Indenylkomplex 6, führt zu einer dreimal größeren Halbwertsbreite des ^{14}N -Signals.

2.3. Molekülstruktur von $[C_{13}H_8-SiMe_2-N^tBu]ZrCl_2$

Im Festkörper ist das Zirkoniumatom der Verbindung 7 nicht zentrosymmetrisch an den Fünfring des Fluorenylliganden gebunden (Abb. 2). Der Abstand zwischen dem Zentralmetall und dem Kohlenstoffatom C(9) ist mit 238 pm um 23 pm geringer, als der Abstand zwischen dem Metallzentrum und den beiden entferntesten Kohlenstoffatomen C(11) und C(12) des koordinierenden Fünfrings. Dies spricht eher für eine Trihaptizität [20,21] als für eine Pentahaptizität des koordinierenden Fünfringliganden.

Das Zirkoniumatom liegt mit dem Stickstoff-, dem Silicium-, dem Kohlenstoff- C(9) und dem Kohlenstoffatom C(16) der *tert*-Butylgruppe praktisch in einer Ebene. Infolge seiner trigonal planaren Umgebung ist das Stickstoffatom dieser Verbindung sp^2 -hybridisiert. Die Stickstoff-Zirkoniumbindung liegt mit 203.4 pm im erwarteten Bereich der Bindungslänge zwischen einem vierwertigem Zirkoniumatom und einem Amidoligan-



Schema 4. Reaktion einer Aminofluorenylligandenvorstufe mit Zirconiumtetraamid

den eines Halbsandwichzirconiumdichloridkomplexes wie $(C_5H_5)Zr(N(SiMe_3)_2)Cl_2$ (202.5 pm [10]), bzw. $[C_5Me_4-SiMe_2-N^tBu]ZrCl_2$ (205.2 pm [22]). Die Zr–N Bindungslänge und die Hybridisierung am Stickstoffatom deuten darauf hin, daß der Amidosubstituent in diesem Komplex als 4 e[−]-Ligand wirkt und die ansa-Halbsandwichverbindung 7 folglich als 14 e[−]-Komplex vorliegt. Die π -‘lone-pair’-Elektronen am Stickstoffatom des *tert*-Butylamidoliganden befinden sich aufgrund der Hybridisierung an diesem Heteroatom in einem p_z-Orbital. Durch Interferenz dieses p_z-Orbitals mit den Atomorbitalen des Zentralsmetalls kompensiert das Elektronenpaar durch Koordination zum Zirconiumatom weitgehend das vorhandene Elektronendefizit (Tabelle 4).

2.4. Polymerisationseigenschaften

Die ansa-Halbsandwichkomplexe 1–8 sind als Katalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation geeignet. Die Aktivierung erfolgt mit Methylaluminoxan (MAO) (Tabelle 5).

Tabelle 2

¹³C-Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome C_q-1

Komplex	$\delta(C_q-1)$
(1) Cp-Ti	110.0
(3) Cp-Zr	109.7
(4) ^t BuCp-Zr	106.5
(5) C ₅ Me ₄ -Zr	101.0
(8) Cp-Hf	109.6
(2) Ind-Ti	98.3
(6) Ind-Zr	94.1
(7) Flu-Zr	95.8

Die Variation und die Substitution des aromatischen Liganden bei den beschriebenen ansa-Halbsandwichkomplexen üben einen sehr starken Einfluß auf die Ethylenpolymerisation aus. Je stärker der Cp-Ring substituiert wird, desto größer ist die Aktivität. Der tetramethylsubstituierte Komplex 5 besitzt eine ca. 15 mal höhere Aktivität als der unsubstituierte Komplex 3. Eine noch größere Aktivitätssteigerung läßt sich beobachten, wenn man den Indenylkomplex 6 mit dem Cyclopentadienylkomplex 3 vergleicht. Durch die Variation des aromatischen Liganden konnte die Polymerausbeute nochmals um den Faktor 2 gesteigert werden. Den gleichen Trend kann man bei den entsprechenden Titankomplexen 1 und 2 verfolgen (Abb. 3).

Beim Fluorenylkomplex 7 fallen hingegen die Polymerisationsaktivität sowie die Schmelzpunkte des Polyethylens auf ein Minimum ab. Außergewöhnlich ist auch die erhaltene DSC-Schmelzkurve des Polymeren. Man erkennt einen relativ breiten Schmelzpeak bei

Tabelle 3

¹⁵N- und ¹⁴N-NMR-Daten der Verbindungen 1–8

Komplex ^a	$\delta^{15}N$ (ppm)	$\delta^{14}N$ (ppm) ^b	$h_{1/2}$ (Hz)
(1) Cp-Ti	−2.3	1	500
(3) Cp-Zr	−115.0	−119	270
(4) ^t BuCp-Zr	−150.4	−148	450
(5) C ₅ Me ₄ -Zr	−121.2	−126	380
(8) Cp-Hf	−142.1	−148	400
(2) Ind-Ti	−10.1	−8	500
(6) Ind-Zr	−109.7	−112	900

^a Die Kürzel geben die Substitution des aromatischen Liganden der Verbindungen 1–8 an.

^b $\delta^{14}N \pm 10$ (ppm)^b.

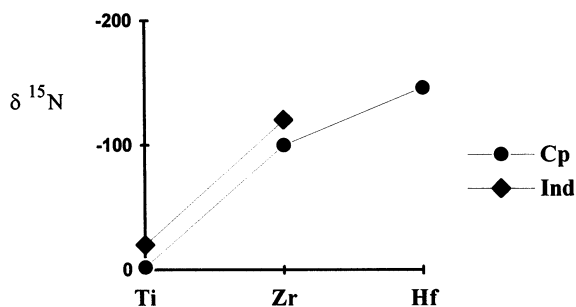


Abb. 1. Abhängigkeit der ^{15}N -Resonanzsignale von Ligandenstruktur und Metallzentrum beim Komplex $[\text{Cp}^\#-\text{SiMe}_2-\text{N}^t\text{Bu}]\text{MCl}_2$ ($\text{Cp}^\# = \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_9\text{H}_6$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).

104.8°C und einen sehr scharfen, aber wesentlich kleineren und schärferen Peak bei 123.4°C. Dies läßt vermuten, daß der Fluorenylligand des Halbsandwichkomplexes während der Polymerisation eine 'ring-slippage'-Reaktion eingeht [23–25], wobei eine katalytisch weniger aktive Spezies gebildet wird (Schema 5).

Diese Beobachtung würde auch mit der zunehmenden Tendenz zur 'ring-slippage'-Reaktion in der Reihe $\text{Cp} < \text{Ind} < \text{Flu}$ übereinstimmen. Der neue Bindungszustand des Fluorenylliganden bedingt eine Verminderung der Haptizität zum Zentralmetall, was den Aktivitätsverlust bei der Polymerisation verursachen könnte. Das durch die 'ring-slippage'-Reaktion des Fluorenylliganden entstandene neue polymerisationsaktive Metallzentrum produziert ein Polymer mit niedrigerem Schmelzpunkt und breiterer Molmassenverteilung als das Katalysatormolekül vor der 'ring-slippage'-Reaktion.

Durch eine Variation des Zentralmetalls der ansa-Halbsandwichkomplexe (Ti, Zr, Hf) werden sowohl die

Katalysatoraktivitäten als auch die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere beeinflusst. In der Reihe der ansa-Cyclopentadienylkomplexe nimmt das Molekulargewicht des produzierten Polyethylens vom Titankomplex 1 über den Zirkoniumkomplex 3 bis zum Hafniumkomplex 8 stetig zu. Diese Beobachtung wird durch die Tatsache verständlich, daß die Hf–C-Bindung fester ist als die Ti–C- und Zr–C-Bindung. Infolgedessen wird eine Kettenabbruchreaktion durch β -Wasserstoffübertragung stärker unterdrückt. Daraus resultiert ein höheres Molekulargewicht des Polymeren.

Bezüglich der Aktivitäten der Polyethylenbildung läßt sich ein anderes Verhalten feststellen. Die jeweiligen ansa-Halbsandwichkomplexe des Titans erzielen vor den homologen Zirkonium- und Hafniumkomplexen die höchsten Aktivitäten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Aktivitäten, die man mit den homologen Metallocendichloriden der vierten Gruppe erhält. Hierbei steigert sich die Polymerausbeute unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen in der Reihe $\text{Hf} < \text{Ti} < \text{Zr}$.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Hilfe der Schlenktechnik unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wurde gereinigtes und getrocknetes Argon (BTS-Katalysator, Molekularsieb) verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Et_2O , Toluol, *n*-Pentan) oder über P_2O_5 und anschließend über CaH_2 (CH_2Cl_2) getrocknet.

3.1. Allgemeine Synthesevorschrift für Ligandenvorstufen des Typs $\text{Cp}^\# \text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ ($\text{Cp}^\# = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7, \text{C}_{13}\text{H}_9, \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}, \text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}$)

10 mmol der jeweiligen $\text{Cp}^\# \text{H}$ -Verbindung werden in 100 ml Et_2O gelöst oder suspendiert und langsam mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösungen oder Suspensionen werden 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Methanentwicklung zur Trockene gebracht. Die Lithiumsalze werden nun bei -78°C portionsweise zu der dreifachen Menge Me_2SiCl_2 , gelöst in 200 ml Pentan, gegeben. Die Suspensionen werden nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur noch weitere 12 h gerührt. Anschließend werden die Ansätze über Na_2SO_4 filtriert und das Lösungsmittel und das überschüssige Me_2SiCl_2 abgezogen. Die rohe $\text{Cp}^\# \text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Ligandenvorstufe wird in 200 ml Pentan gelöst, bzw. suspendiert. Zum Reaktionsansatz wird die dreifache Menge *tert*-Butylamin, gelöst in 20 ml Pentan, bei 0°C zugetropft und nach vollständiger Zugabe 12 h gerührt.

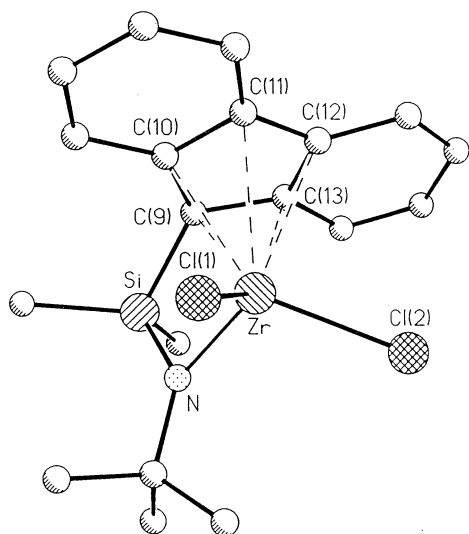


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{C}_{13}\text{H}_8-\text{SiMe}_2-\text{N}^t\text{Bu}]\text{ZrCl}_2$ (7).

Tabelle 4

Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung 7

Zr–Cl(1)	239.9(1)	Zr–N	203.4	Zr–Si	300.0(1)
Zr–Cl(2)	239.7(1)	Zr–C(9)	237.9(3)	Zr–C(10)	250.3(3)
Zr–C(11)	261.3(3)	Zr–C(12)	261.4(3)	Zr–C(13)	250.6(3)
Si–C(9)	187.0(3)	Si–N	175.3(3)	Si–C(14)	158.8(3)
Si–C(15)	186.0(3)	N–C(16)	149.4(4)	C(16)–C(18)	152.5(4)
Cl(1)–Zr–Cl(2)	102.9(1)	N–Si–C(9)	93.5(1)	Si–N–Zr	104.5(1)
Si–N–C(16)	127.7(2)	Zr–N–C(16)	127.4(2)	C(14)–Si–C(15)	107.8(2)

Die Reaktionslösung wird über Na_2SO_4 filtriert, eingeeengt, und schließlich im Vakuum destilliert.

3.1.1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ (3 Isomere)

Gelbe Flüssigkeit; M/S, m/e 195 (M^+).

3.1.2. $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ (2 Isomere)

Gelbes Öl; M/S, m/e 251 (M^+).

3.1.3. $\text{C}_5\text{H}_4^t\text{BuSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ (3 Isomere)

Gelbes Öl; M/S, m/e 251 (M^+).

3.1.4. $\text{C}_9\text{H}_7\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ (2 Isomere)

Gelbes Öl; M/S, m/e 245 (M^+).

3.1.5. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$

Gelbes Öl; M/S, m/e 295 (M^+).

3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die ansa-Halbsandwichkomplexe des Typs $(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$; ($\text{Cp}^\# = \text{C}_5\text{H}_4$, C_9H_6 , $\text{C}_5\text{H}_3\text{Bu}$)

1 mmol Tetrakis(diethylamido)zirconium wird in 20 ml Toluol gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zum Reaktionsansatz werden 1 mmol der entsprechenden Ligandenvorstufe, gelöst in 5 ml Toluol, getropft. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur läßt man die Reaktionslösung 5 Stunden rühren und erhitzt anschließend weitere 5 Stunden unter Rückfluß. Zur vollständigen Entfernung des entstandenen Diethylamins legt man kurz Vakuum an, oder leitet für 5 Minuten Argon durch die Reaktionslösung. Nun gibt man 2 mmol Trimethylchlorsilan zum Reaktionsansatz und erhitzt nochmals 5 Stunden unter Rückfluß. Die Suspension wird über Na_2SO_4 filtriert, die Lösung im Vakuum eingeeengt und bei -30°C kristallisiert.

3.2.1. $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (3)

Farblose Kristalle; MS, m/e 355 (M^+).

3.2.2. $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{BuSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (4)

Farblose Kristalle; MS, m/e 411 (M^+).

3.2.3. $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (6)

Gelbliche Kristalle; MS, m/e 405 (M^+).

3.3. Allgemeine Synthesevorschrift für die ansa-Halbsandwichkomplexe des Typs $(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^\# \text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$; ($\text{Cp}^\# = \text{C}_5\text{H}_4$, C_{13}H_8 ; $\text{M} = \text{Hf}$, Zr)

3 mmol der entsprechenden Ligandenvorstufe werden in 50 ml Diethylether bei -78°C mit der doppelt äquimolaren Menge BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 10 Stunden gerührt. Die Suspension wird im Vakuum zur Trockene gebracht und die dilithiierte Ligandenvorstufe dreimal mit Pentan gewaschen. Der Feststoff wird in 5 ml Diethylether suspendiert und mittels einer Spritze langsam zu einer Suspension von 3 mmol ZrCl_4 in 50 ml Et_2O bei -78°C getropft. Man läßt den Reaktionsansatz langsam erwärmen und rührt noch 48 Stunden bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der entstandene Komplex wird mit Methylenchlorid über Na_2SO_4 filtriert. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und bei -30°C kristallisiert.

3.3.1. $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (7)

Gelbe Kristalle; MS, m/e 455 (M^+).

3.3.2. $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{HfCl}_2$ (8)

Farblose Kristalle; MS, m/e 442 (M^+).

3.4. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 25°C an dem Gerät Bruker ARX 250 vermessen. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren beziehen sich auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für Chloroform), die der ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform- d_1), die der ^{29}Si -NMR-Spektren auf die Resonanz von TMS extern ($\delta = 0.0$ ppm, $\Xi(^{29}\text{Si}) = 19.867184$) und die der ^{14}N -($\Xi(^{14}\text{N}) = 7.226455$) und ^{15}N -($\Xi(^{15}\text{N}) = 10.136767$) NMR-Spektren auf die Resonanz von Nitromethan extern ($\delta = 0.0$ ppm).

3.5. MS

Die EI-Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH7-Massenspektrometer (Direkteinlaß, EI = 70 eV) aufgenommen.

Tabelle 5

Polymeranalytische Ergebnisse der Polymerisation von Ethylen

Komplex ^a		Aktivität (g PE/mmol [M] h)	$\overline{M}_n$ (kg/mol)	T _m ^b (°C)
1	Cp-Ti	4500	320	139.6
2	Ind-Ti	26 000	370	138.9
3	Cp-Zr	1100	430	141.1
4	^t BuCp-Zr	1400	360	136.2
5	C ₅ Me ₄ -Zr	12 900	440	137.4
6	Ind-Zr	22 700	570	136.8
7	Flu-Zr	900	65	104.8, 123.4
8	Cp-Hf	100	550	139.0

^a Die Kürzel geben die Substitution des aromatischen Liganden der Verbindungen 1–8 an.^b Maximum des endothermen Schmelzpeaks der DSC-Kurve

3.6. Polymerisationsversuche

Ethylen (getrocknet über Alox) wurde in einem 1 l Metallautoklaven der Firma Büchi (Modell 280 BEP) polymerisiert. Die Aktivierung erfolgte durch Zugabe eines 1000fachen, molaren Überschuß an MAO (30 Gew.-% in Toluol; Firma Witco). Die Polymerisationen wurden in Lösung (500 ml Pentan) bei einem Ethylen-Druck von 10 bar und bei einer Temperatur von 60°C eine Stunde lang durchgeführt. Die Polymerproben wurden anschließend mit MeOH/HCl gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

3.7. Viskosimetrie

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Polyethylenproben wurden mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Für die Bestimmung von $\overline{M}_n$ standen Eichkurven für drei verschiedene Polymerkonzentrationen zur Verfügung ($c = 0.03, 0.1$ und 3.0 g dl^{-1}).

3.8. DSC

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polyethylenproben stand das Gerät der Firma Netzsch

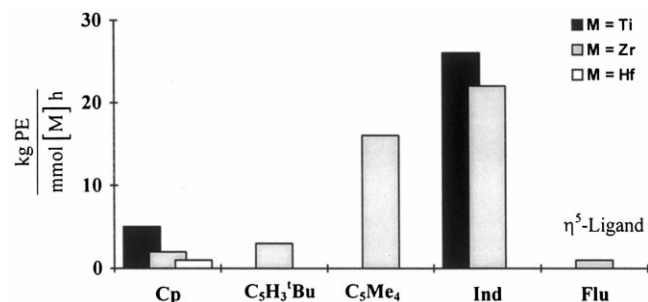


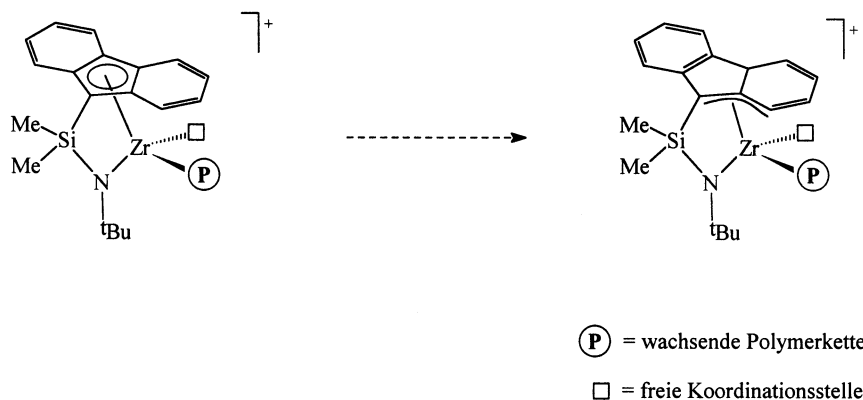
Abb. 3. Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von Ligandenstruktur und Metallzentrum.

DSC 200 zur Verfügung. Jeweils ca. 5 mg PE wurden in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen. 1. Aufheizphase $20^\circ\text{C min}^{-1}$ von 40°C auf 200°C , isotherme Phase (3 min) bei 200°C , Abkühlphase (-20°C/min) auf 40°C , 2. Aufheizphase ($20^\circ\text{C min}^{-1}$) von 40°C auf 200°C . Die Schmelzpunkte wurden während der 2. Aufheizphase gemessen.

3.9. Röntgenstrukturanalyse von 7

Die Kristallstrukturanalyse wurde an einem Siemens P4-Diffraktometer erstellt, wobei Mo-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von $0.71073 \text{ \AA}$ verwendet wurde. Zur Strukturaufklärung wurde das Programmpaket SIEMENS SHELXTL PLUS (VMS) herangezogen. C₁₉H₂₃Cl₂NSiZr (7), gelbe Prismen der Dimension $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin; Raumgruppe C2/c; $a = 24.723(5) \text{ \AA}$, $b = 12.076(2) \text{ \AA}$ und $c = 14.475(3) \text{ \AA}$; $\beta = 112.97(3)^\circ$; $V = 3978.7(13) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$, $M = 455.6 \text{ g mol}^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1.521 \text{ Mg m}^{-3}$, Absorptionskoeffizient: 0.882 mm^{-1} , $F(000) = 1856$, Meßtemperatur: 296 K , Meßbereich: $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, gemessene Reflexe: 5575, unabhängige Reflexe: 4570 ($R_{\text{int}} = 1.32\%$), beobachtete Reflexe: 3886 ($F > 2.0\sigma(F)$), verfeinerte Parameter: 218, Absorptionskorrektur: semi-empirisch (Ψ -scans), minimale Transmission 0.7620, maximale Transmission 0.8551, Goodness-of-Fit: 1.24, R -Wert: $R = 3.68\%$, wR -Wert ($w^{-1} = \sigma^2(F)$): 2.66%, Maximum der Restelektronendichte: $0.60 \text{ e \AA}^{-3}$, Minimum der Restelektronendichte $-0.46 \text{ e \AA}^{-3}$. Der verwendete Kristall wurde aus Toluol kristallisiert und zum Vermessen in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408533 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Schema 5. 'Ring slippage'-Reaktion des katalytisch aktiven ansa-Fluorenylkomplexes 7.

Anerkennung

Wir danken der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung. Der Firma Witco (Bergkamen) danken wir für die großzügige Bereitstellung wichtiger Chemikalien.

Bibliographie

- [1] J. Okuda, Chem. Ber. 123 (1990) 1649.
- [2] A.K. Hughes, A. Meetsma, J.H. Teuben, Organometallics 12 (1993) 1936.
- [3] W.J. Richter, T. Schmidt, Nachr. Chem. Tech. Lab. 42 (1994) 138.
- [4] J.A.M. Canich, US Pat. 5 026 798, 13.09.90.
- [5] J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.Y. Lai, US Pat. 90309496.9, 30.08.90..
- [6] J. Okuda, F.J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, Organometallics 14 (1995) 789.
- [7] U. Böhme, K.-H. Thiele, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 39.
- [8] G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 8024.
- [9] W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, J. Organomet. Chem. 482 (1994) 169.
- [10] G.M. Diamond, S. Rodewald, R.F. Jordan, Organometallics 14 (1995) 5.
- [11] D.W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J.T. Kupec, J.L. Peterson, Organometallics 15 (1996) 1572.
- [12] W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, T. Priermeier, J. Organomet. Chem. 506 (1996) 351.
- [13] R. Kuhn, H. Fischer, F.A. Neugebauer, Justus Liebigs Ann. Chem. 654 (1962) 64.
- [14] R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki, Justus Liebigs Ann. Chem. 689 (1962) 1.
- [15] R. Kuhn, D. Rewicki, Angew. Chem. 79 (1967) 648; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6 (1967) 635.
- [16] Y.F. Oprunenko, Y.N. Luzikov, Y.A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 231 (1982) 137.
- [17] J. Mason, Multinuclear NMR, Plenum Press, New York, 1987.
- [18] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [19] G.J. Martin, M.L. Martin, J.-P. Gouesnard, ^{15}N -NMR Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1981.
- [20] C. Kowala, P.C. Wailes, H. Weigold, J.A. Wunderlich, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1972) 993.
- [21] M. Schmid, Dissertation, Universität Bayreuth 1994.
- [22] T.K. Woo, F.L. Ziegler, Organometallics 13 (1994) 2252.
- [23] M. Bochmann, S.J. Lancaster, Organometallics 12 (1993) 4718.
- [24] A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, T.N. Rybina, Y.A. Ustynyuk, Y.F. Oprunenko, O.I. Trifonova, J. Organomet. Chem. 184 (1980) 63.
- [25] R.N. Biagioni, I.M. Lorkovic, J. Skelton, J.B. Hartung, Organometallics 9 (1990) 547.