

V Zusammenfassung

Erstmalig wurden in dieser Arbeit verschiedene verbrückte Bis(indenyl)-Ligandensysteme Ind-X-Ind (Ind = C₉H₇) systematisch hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die zur salzmetathetischen Umsetzung alternative „Amidroute“ ausführlich untersucht und umfassend charakterisiert, d. h. mittels IR, MS, ¹H-, ¹³C-, ¹³C-APT-, ¹H-¹H-, ¹³C-¹H-NMR, teils RSA. Da die „Amidroute“ (siehe allgemeines Reaktionsschema, S.143) äußerst reine organische Liganden erfordert, wurden alle erhaltenen Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt und, wenn möglich, in verschiedene Fraktionen getrennt. Eine erstmals näher entwickelte Modellvorstellung bezüglich der zu erwartenden stereochemischen Produktvielfalt führte zur eindeutigen Zuordnung diskreter diastereomerer Produkte, die insbesondere durch eine Vielzahl unterschiedlicher Kernresonanz-Experimente eindeutig beschrieben werden konnten.

In den letztlich zu synthetisierenden Übergangsmetall-Komplexen sollte auch die etwaige Koordination eines elektronenreichen Heteroatoms aus der Brücke X des Liganden an das Metallatom ermöglicht werden, um so dem Präkatalysator der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen oder Ethen eine möglichst hohe Aktivität zu verleihen.

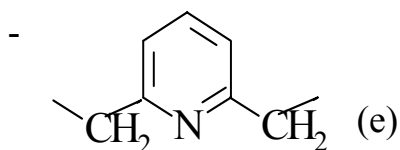
Bevorzugt wurden drei- und fünfgliedrige Brücken X verwendet, die oftmals Sauerstoffatome, gepaart mit Silicium- oder Stickstoffatomen enthielten, wobei im Gegensatz zu einem fünfgliedrigen relativ starren Brückengerüst (e) andere Brückensegmente eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit innerhalb des Brückenfragments zuließen (a-d).

X = 3: -Me₂SiOSiMe₂- (a)

X = 5: - Me₂SiOSiMe₂OSiMe₂- (b)

- CH₂Me₂SiOSiMe₂CH₂- (c)

- CH₂CH₂OCH₂CH₂- (d)

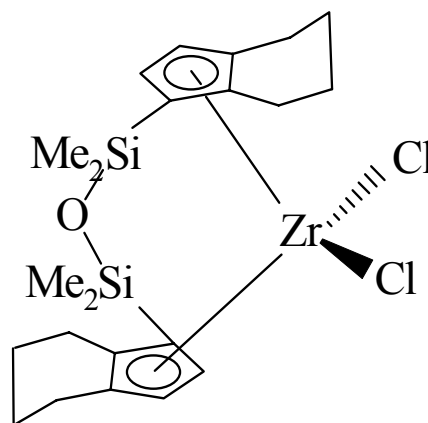
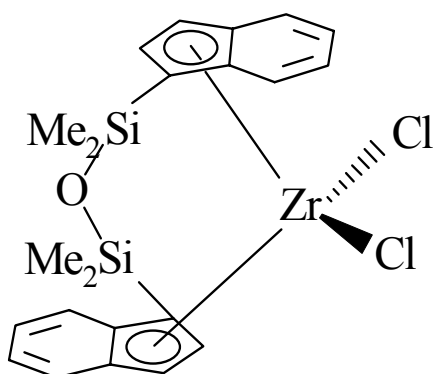


Die hier erhaltenen Ligandenvorstufen Ind-X-Ind vom Typ(a) bis (e) präsentierten sich in allen denkbaren Variationen: als ein nahezu singuläres Diastereo-

mer (e), in Form zweier Diastereomere (a), als vier Diastereomere (b), ausnahmslos als eine Spiroverbindung (c), als Mischung aus erwartetem Produkt und der Spiroverbindung (d).

Erstmalig konnten in dieser ausführlichen Charakterisierung die neuen organischen Ligandenvorstufen $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**, $\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$ **8**, $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$ **11**, $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13** sowie die neuen Spiroverbindungen $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** und $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** gewonnen werden. Die beiden Spiroverbindungen **10** und **12** waren einer erstmaligen und bislang singulären Röntgenstrukturanalyse durch Erhalt von Kristallen zugänglich.

Weitere Früchte dieser Arbeit sind die ebenfalls erstmalig umfassend charakterisierten (IR, MS, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, 1H - 1H -, ^{13}C - 1H -, 1H -Tiefemperatur-, ^{13}C -Tiefemperatur-NMR, RSA), durch „klassische“ salzmetathetische Umsetzung gewonnenen Komplexe



$\{O(Me_2SiC_9H_7)_2\}ZrCl_2$ **15** und $\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$ **17**,

deren Röntgenstrukturanalyse in beiden Fällen ein Racemat mit C_1 -Symmetrie ergab. Zirconocenophan **15** konnte erstmalig in Lösung NMR-spektroskopisch durch unterschiedliche Löseverfahren auch neben reinem Racemat als Mischung aus racemischer und meso-Form nachgewiesen werden.

Erst arbeitsteilig war es möglich, die in dieser Arbeit dargestellten Synthesen und Charakterisierungen so ausführlich und tiefgehend zu beschreiben: im Arbeitskreis Prof. KAMINSKY, Universität Hamburg, erfolgten die vielversprechenden Polymerisationsversuche mit $\{O(Me_2SiC_9H_7)_2\}ZrCl_2$ **15** und $\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$ **17**, im Arbeitskreis Dr. ANWANDER, Technische Uni-

versität München, - durch eine dort entwickelte „erweiterte Amidroute“ - die erfolgreiche Synthese von neuen Lanthanoidocenophanen unter Verwendung der Ligandensysteme $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7** und $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**.

In Lösung zeigen beide Komplexe *rac*-**15** und *rac*-**17** NMR-spektroskopisch das Verhalten einer „pseudo“-C₂-symmetrischen Verbindung. Zum ersten Mal konnte die *konformative Instabilität* des in Lösung fluktuierenden Systems sowohl von *rac*-**15** als auch von *rac*-**17** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Äußerst ungewöhnlich stellt sich diese gefundene Beweglichkeit dar: bei *rac*-**15** und *rac*-**17** sind zwischen -88°C und +25°C (¹H-NMR) davon jeweils nur eine ausgesuchte CH-Gruppe des benzoiden Aromaten, das benachbarte quartäre C-Atome und die anschließende olefinische CH-Gruppe des Cyclopentadienylrings betroffen.

Es könnte ein gewisser Zusammenhang bestehen zwischen der in Lösung der Verbindungen *rac*-**15** und *rac*-**17** auftretenden „inneren“ Molekülbeweglichkeit und den von beiden Verbindungen gewonnenen unerwartet hohen katalytischen Eigenschaften in der Ziegler-Natta-Polymerisation.

Das weltweite Interesse an der Substanzklasse der Tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenyl)-Zircon-Systeme zeigt sich in bereits 1996 für den Wirtschaftsbereich der VR China von dortigen Arbeitsgruppen angemeldetem Patentverfahren zur Ziegler-Natta-Katalyse von Polyethen.

Komplexe wie **15** und **17** beantworten allerdings keine Fragen zu Modellvorstellungen der Ziegler-Natta-Polymerisation, sondern werfen eher neue Fragen auf.

Der bislang noch kaum untersuchte Einfluß eines *fluktuierenden* Präkatalysators auf die Qualität der Ziegler-Natta-Katalyse sollte auch an der hier untersuchten Verbindungsklasse noch ausführlicher erforscht werden.

V Abstract

The main subject of this Thesis has been the systematic exploration of bridged bis(indenyl) systems, Ind-X-Ind, containing hetero atoms as components of the respective bridge. A second important subject is the preparation and description of zirconium(IV) complexes with protonated and deprotonated Ind-X-Ind. First, a variety of new ligand precursors of the type „Ind-X-Ind“ has been prepared and examined in detail by IR, MS, ^1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, ^1H - ^1H -, ^{13}C - ^1H -NMR techniques, as well as by X-ray structure analysis. All rough products obtained had to be purified by column chromatography - leading actually to different fractions, because the so-called „Amido Route“ requires very pure organic ligands. During these studies, a concept has been designed differentiating clearly, definitely discrete diastereochemical products out of the larger variety of stereochemical dissimilar products. These could be described unambiguously by means of a number of different nuclear magnetic resonance techniques.

The transition metal complexes finally synthesized should reflect experimentally the coordination of an electron-donating hetero atom belonging to the bridging unit. Thus, a tailor-made metallocene of „constrained geometry“ was obtained with highly promising precatalyst activity for Ziegler-Natta-polymerization of propene or ethene.

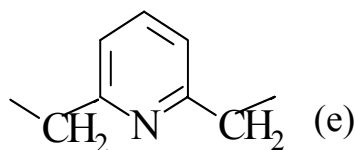
Three- or five-membered bridges have been preferred with oxygen or nitrogen atoms accompanied by silicon atoms. In contrast to relatively rigid bridging units (e), some bridging-segments should, alternatively, allow a comparatively high flexibility within the bridging fragments (a-d).

X = 3: $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2-$ (a)

X = 5: $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2-$ (b)

$-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2-$ (c)

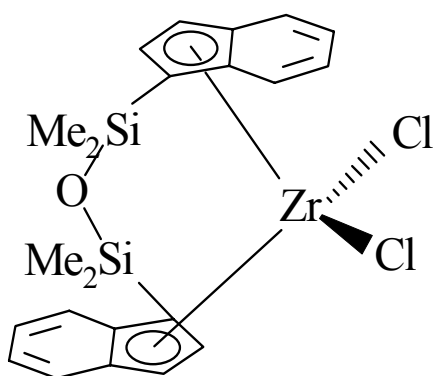
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (d)



The various ligand precursors Ind-X-Ind studied in this Thesis of the types (a) to (e) turn out to adopt all variations imaginable: an almost singular diastereomer (e), two diastereomers (a), four diastereomers (b), exclusively a spiro compound (c), a mixture of the expected product and a spirane (d).

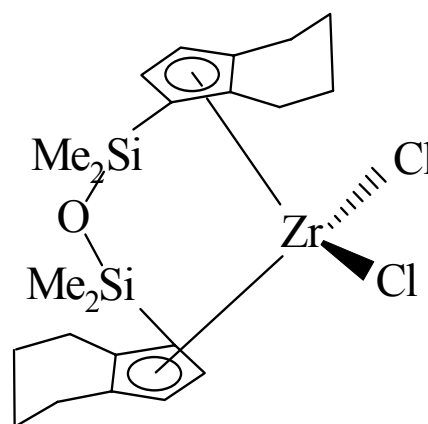
The new organic ligand systems $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**, $\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$ **8**, $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$ **11**, $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13** as well as the new spiro compounds $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** and $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** which have been synthesized for the first time were characterized in great detail. In particular, the two spiranes **10** and **12** have been investigated by X-ray analysis as the first examples of this type.

Further results presented in this Thesis are the new metallocenophanes synthesized by the more „classical“ metathetic route:



$[O(Me_2SiC_9H_6)_2]ZrCl_2$ **15**

and



$[O(Me_2SiC_9H_{10})_2]ZrCl_2$ **17**.

They were completely characterized by IR, MS, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, 1H - 1H -, ^{13}C - 1H -, 1H -low-temperature-, ^{13}C -low-temperature-NMR, and X-ray structure analysis, respectively.

Both complexes display C_1 -symmetry and turn out to be racemic pairs owing to X-ray structure analysis. Complex **15** according to solution NMR-spectroscopy results either as a mixture of the racemic and meso forms or, after recrystallization, as the pure racemate.

The extended and detailed characterization of the compounds described in this Thesis has only been possible by teamwork: the research group of Prof. KAMINSKY, University of Hamburg, conducted the Ziegler-Natta-polymerizations of great promise with $[O(Me_2SiC_9H_6)_2]ZrCl_2$ **15** and $[O(Me_2SiC_9H_{10})_2]ZrCl_2$ **17**.

17. The group of Dr. ANWANDER, Technical University of Munich, successfully synthesized new lanthanoidocenophanes by means of the „extended amide route“ developed in their laboratory, utilizing the two ligand precursors $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7** and $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**.

In solution, the two complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** display the NMR-spectroscopic behaviour of „pseudo“-C₂-symmetrical metalorganic compound. *Conformative instability* of the fluctuating complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** in solution has firmly been proved by variable-temperature NMR-spectroscopy. This intramolecular mobility presents itself extremely unusual: In *rac*-**15** and *rac*-**17** between -88°C and +25°C (¹H-NMR) only a selected number of signals of CH-groups of the benzoid-aromatic system could be detected, the neighboured quaternary C-atoms and the subsequent olefinic CH-groups of the anellated cyclopentadienyl ring.

There could exist a close connection between the „inner“ molecular mobility of the zirconocenophanes *rac*-**15** and *rac*-**17** in solution and its aptitude for unexpectedly high catalytic behaviour in Ziegler-Natta-polymerization.

The worldwide interest in the class of compounds involving tetramethyl-disiloxane-bridged bis(indenyl) ligands coordinated to Zr is demonstrated inter alia by Chinese patent applications referring to Ziegler-Natta-polymerization, in particular with respect to the economic area of the People's Republic of China. The new synthesized complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** do not yield exhaustive answers to all questions referring to the mechanism of Ziegler-Natta-polymerization. Instead they seem to raise new questions.