

C2.5 : Polymerisationskatalysatoren mit Push-Pull-Liganden

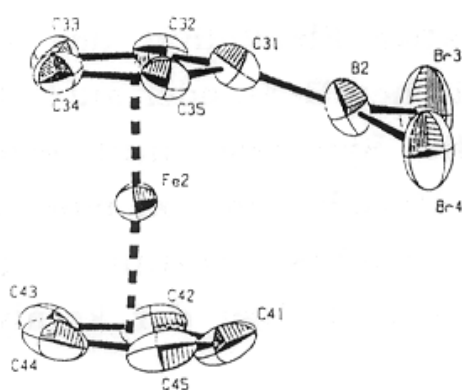
2. Statusbericht

1. Konzept

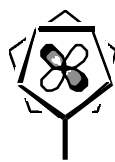
Dative Bor-Stickstoff-Bindungen zeichnen sich im Vergleich zu den isoelektronischen C-C-Bindungen durch ihre *spontane Bildung*, die *Reversibilität* der Verknüpfung und eine hohe *Polarität* aus. Diese Eigenschaften lassen sich zur Realisierung neuartiger Struktur motive in der metallorganischen Chemie nutzen: In einem Zielmolekül mit klassischem Kohlenstoffskelett identifiziert man gewisse "kritische Bindungen", die entweder schwer zu knüpfen sind, oder die eine besondere Bedeutung für die konformative Flexibilität des Moleküls besitzen. Ihr Ersatz durch die isoelektronischen B-N-, oder auch durch B-P-Bindungen erleichtert einerseits die Synthese und ermöglicht andererseits das gezielte und reversible Umschalten von einer stabilen Konfiguration in eine andere. Im Berichtszeitraum wurde die Leistungsfähigkeit dieses Konzepts auf dem Gebiet der katalytischen Olefinpolymerisation nachgewiesen.

Als Bausteine benötigt man Organometallverbindungen, die Lewis-saure oder -basische Substituenten in ihrer Ligandensphäre tragen. Während letztere unter einer Vielzahl möglicher Systeme ausgewählt werden können, gibt es vergleichsweise wenige geeignete Akzeptor-substituierte Komplexe. Unter diesen zeichnet sich die Stoffklasse der Ferrocenylborane durch gute Zugänglichkeit, hohe Stabilität und große Variationsbreite aus, weshalb diese Verbindungen eine Schlüsselrolle bei unseren Forschungsarbeiten einnehmen. Bislang waren wichtige Details ihrer Molekülstrukturen und Bindungsverhältnisse nicht endgültig geklärt; daher wurden diese Fragestellungen anhand des monosubstituierten Derivats FcBR_2 ($\text{R} = \text{Br}, \text{H}$) mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ($\text{R} = \text{Br}$) und Dichtefunktionalrechnungen ($\text{R} = \text{H}$) untersucht. Durch einen Vergleich mit dem Ferrocenylmethylion-Kation FcCR_2^+ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$) sowie mit den di- und tetraborylierten Spezies $1,1'\text{-Fc}(\text{BR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Br}, \text{H}$) und $1,1',3,3'\text{-Fc}(\text{BBr}_2)_4$ kommt man zu folgenden Ergebnissen: (a) Eine direkte elektronische Wechselwirkung zwischen d-Orbitalen des Eisens und den leeren p-Orbitalen der Borzentren führt zu einer Abwinklung der exocyclischen BR_2 -Substituenten aus der Ebene des Cp-Rings heraus zum zentralen Eisenatom hin. Der Knickwinkel α^* besitzt bei FcBR_2 den größten Wert (Kristallstruktur von **1**: $\text{R} = \text{Br}$: $\alpha^* = 17.7^\circ, 18.9^\circ$, zwei unabhängige Moleküle in der

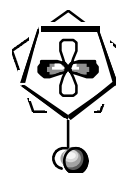
Elementarzelle; Dichtefunktionalrechnungen, LDA/NL-Niveau, R = H: $\alpha^* = 21.6^\circ$); wenn zusätzliche BR_2 -Reste um den Ferrocenzylinder herumgruppiert werden nimmt α^* kontinuierlich ab. (b) Im Vergleich zur $Fe-C_{exo}$ -Wechselwirkung im Kation $FcCH_2^+$ ist die $Fe-B$ -Bindung in $FcBH_2$ erheblich schwächer ausgeprägt. (c) Der Knickwinkel α^* nimmt sukzessive ab, wenn zusätzliche Borylsubstituenten in das Ferrocen-Rückgrat eingebracht werden.



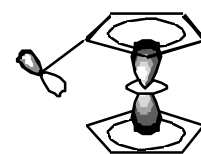
höchste besetzte Orbitale von **1**



HOMO



HOMO-1



HOMO-2

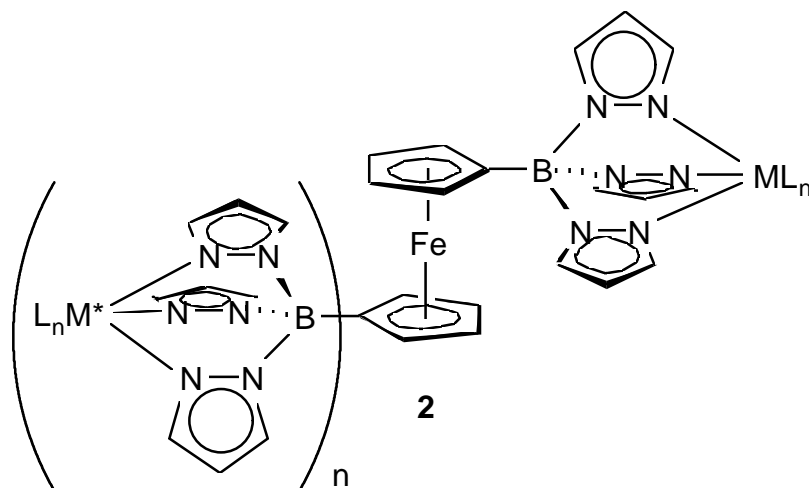
1

2. Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe

Ausgehend von Ferrocenylboranen können mononukleare metallorganische Bausteine durch Bor-Stickstoff-Bindungen auf unkomplizierte und effiziente Weise zu oligonuklearen Komplexen verknüpft werden. Sowohl dative als auch kovalente B-N-Brücken lassen sich ausnutzen, um verschiedene Übergangsmetallzentren in enge Nachbarschaft zueinander zu bringen. Aufgrund der Verwandtschaft zwischen Cyclopentadienyl- und Tri-1-pyrazolylborat-Liganden bieten Verbindungen **2** im Hinblick auf die Olefinpolymerisation besonders vielversprechende Perspektiven. Die Synthesen der verwendeten dreizähligen Liganden verlaufen mit nahezu quantitativer Ausbeute. Sie gestatten die Darstellung di- ($n = 0$) und trinuklearer ($n = 1$) Heterooligometallkomplexe, welche so unterschiedliche Einheiten ML_n und ML_n^* wie Tl^I , $Mo^0(CO)_3Li$, $Mo^{II}(CO)_2(\eta^3\text{-Methylallyl})$, $Zr^{IV}Cl_3$, enthalten. ^[3,4] Durch einfache Umsetzung von THF-Lösungen der

Liganden mit wäßrigen Lösungen divalenter Metalle M (z. B. M = Fe^{II}, Co^{II}, und Ni^{II}) erhält man darüberhinaus trimetallische Fe₂M-Komplexe und oligometallische (FeM)_n-Aggregate.

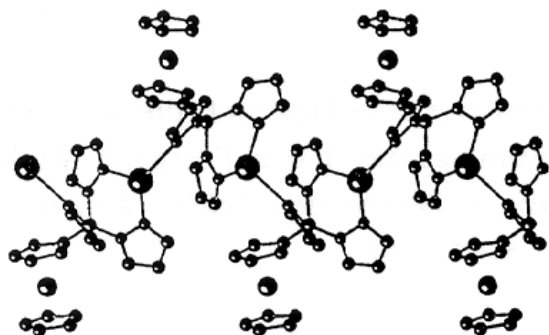
Aus dem Vergleich der verschiedenen Derivate läßt sich die Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke vom Oxidationszustand des Ferrocen-Rückgrats abschätzen und die Wechselwirkung zwischen den beiden koordinierten Komplexfragmenten ML_n und ML_n* studieren.



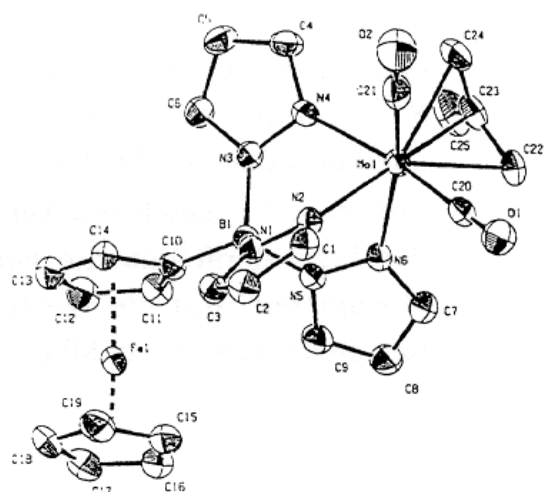
Man findet eine beträchtliche Abhängigkeit des Fe(II)/Fe(III) Redoxübergangs von der Natur der koordinierten Komplexfragmente.

So läßt sich im Falle des dreikernigen Thalliumderivats ($n = 1$; $ML_n = ML_n^* = Tl(I)$) die Ferroceneinheit bei $E^{\circ} = +0.38$ V (vs. S.C.E.) oxidieren, während beim analogen Molybdänkomplex ($n = 1$; $ML_n = ML_n^* = Mo(CO)_2(\eta^3\text{-Methylallyl})$) $+0.80$ V notwendig sind. Entsprechend ist nach Oxidation des zentralen Eisenatoms im IR-Spektrum der letztgenannten Verbindung eine signifikante Verschiebung der CO-Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen zu verzeichnen. Daraus läßt sich folgern, daß die Ligandenfeldstärke des von uns entwickelten Ligandensystems auf elektrochemischem Wege beeinflußt werden kann.

Das Anion $FcB(pz)_3^-$ verwirklicht im festen Zustand unterschiedliche Koordinationsformen: Der Tl(I)-Komplex **3** ($n = 0$; $ML_n = Tl(I)$) besitzt eine polymere Struktur, die bislang in der Chemie der Tri-1-pyrazolylborate einzigartig ist. Auf konventionelle Weise als dreizählige Einheit koordiniert der Ligand dagegen das Komplexfragment $Mo(CO)_2(\eta^3\text{-Methylallyl})$ (**4**).



3



4

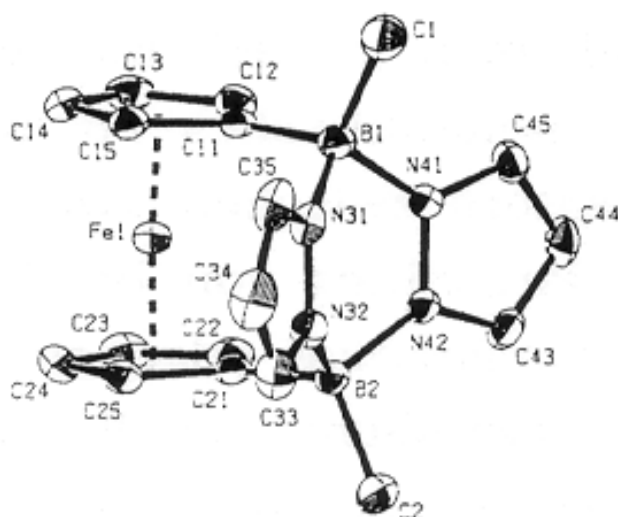
Mit Ausnahme der Lithium-Salze und der Tl(I)-Komplexe zeichnen sich alle Verbindungen durch eine Rotationsbarriere von rund 60 kJ mol^{-1} um die C-B-Achsen aus. So liegt die Verbindung **4** nicht nur im festen Zustand, sondern auch bei Temperaturen unter $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer chiralen Konformation vor.

Mit den geschilderten Untersuchungen ist die Optimierung der Ligand- und Komplexsynthesen abgeschlossen. Die von uns durchgeführten spektroskopischen, elektrochemischen und kristallographischen Studien ergeben ein detailliertes und konsistentes Bild der Eigenschaften dieser neuartigen Stoffklasse. Auf der Basis unserer Ergebnisse ist es möglich, durch gezielte Variation des Ligandensystems dessen Eigenschaften in vorhersagbarer Weise zu modifizieren. Für die Polymerisation von Olefinen wurden die di- und trinuklearen Zirconiumkomplexe **2** ($\text{ML}_n = \text{ML}_n^* = \text{ZrCl}_3$) dargestellt. Die katalytische Aktivität von Komplexen $(\text{HBpz}_3)\text{ZrCl}_3$ (pz = 1-pyrazolyl) in der Ziegler-Natta-Katalyse ist literaturbekannt^[1] und wurde durch unsere eigenen Versuche mit dem dinuklearen Komplex **2** ($n = 0$) bestätigt. Die entsprechende trimetallische Verbindung ($n = 1$) repräsentiert ein seltenes Beispiel für wohldefinierte Polymerisations-katalysatoren mit zwei aktiven Zentren im selben Molekül. Durch die reversible Oxidation des Ferrocenfragments läßt sich die Donorstärke des Liganden verändern, was einen merklichen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Zirconiumzentrums haben dürfte; darüberhinaus entsteht mit dem

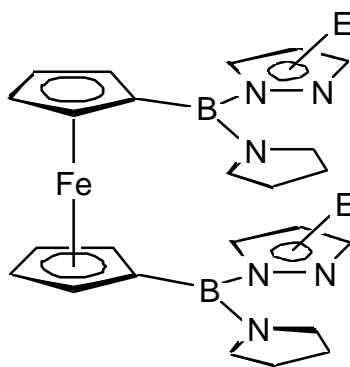
Ferriciniumion ein Lewis-acider Cokatalysator im System.

3. Ansa-Metallocene

Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen lassen sich auch intramolekular zur Synthese von Ferrocenophanen heranziehen. Dies führt zu neuartigen Strukturmotiven, die mit konventionell C-C-verknüpften Systemen nicht zu realisieren sind. So erhält man *ansa*-Ferrocene mit Pyrazabol-Brücken in einer einstufigen Synthese aus diborylierten Ferrocenen $1,1'$ -Fc(BBrR) $_2$ und verschiedensten Pyrazolderivaten HpzR $^{\#}$ nach Vereinigung der Komponenten bei tiefen Temperaturen in Gegenwart einer Abspaltbase (**5**).



5



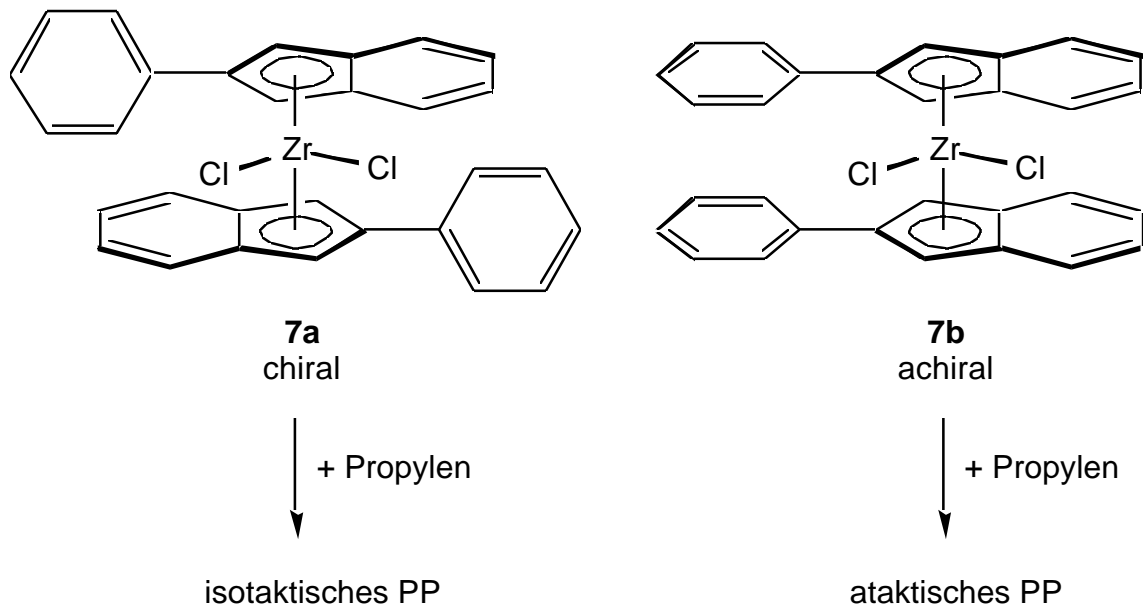
6 ; E = 3,4,5-COOEt

Durch gezielte Variation der Substituenten R und R[#] wurden die Einflüsse des Substitutionsmusters auf die Brückenstabilität des Ferrocenophans und das Redoxpotential des zentralen Eisenatoms studiert: Die Oxidation des Ferrocen-Rückgrats stärkt die interannulare Brücke. Elektronenschiebende Reste R an Bor und elektronenziehende Gruppen R[#] am Pyrazol schwächen das Pyrazabol-Dimer. Hierbei wirken π -Donoren R nicht nur über eine Absättigung dreifach koordinierter Boratome, sondern schwächen die *ansa*-Brücke aktiv durch negative Hyperkonjugation bereits mit den tetrakoordinierten Borzentren. Nur die gleichzeitige Anwesenheit von Elektronendonoren an Bor (R = NC₄H₈) und -akzeptoren am Pyrazol (R[#] = 3,4,5-COOEt; 3,5-CF₃) im selben Molekül vermag die Bildung einer interannularen Brücke zu unterdrücken und führt zu offenkettigen Konfigurationen (**6**). Somit läßt sich die konformative Rigidität des Ferrocenophans durch geschickte Wahl seines Substitutionsmusters einstellen. Man erhält eine "schaltbare" *ansa*-Brücke, welche sich z. B. durch Variation der Temperatur oder den Zusatz Lewis-saurer Additive reversibel öffnen läßt.

Die elektronischen Effekte der Substituenten werden in hohem Maße über die Pyrazaboleinheit an das Eisenzentrum weitergegeben. Je nach Substituenten R und R[#] werden Redoxpotentiale für den reversiblen Fe(II)/Fe(III)-Übergang zwischen +0.15 und +0.67 V (vs. S.C.E.) gemessen.

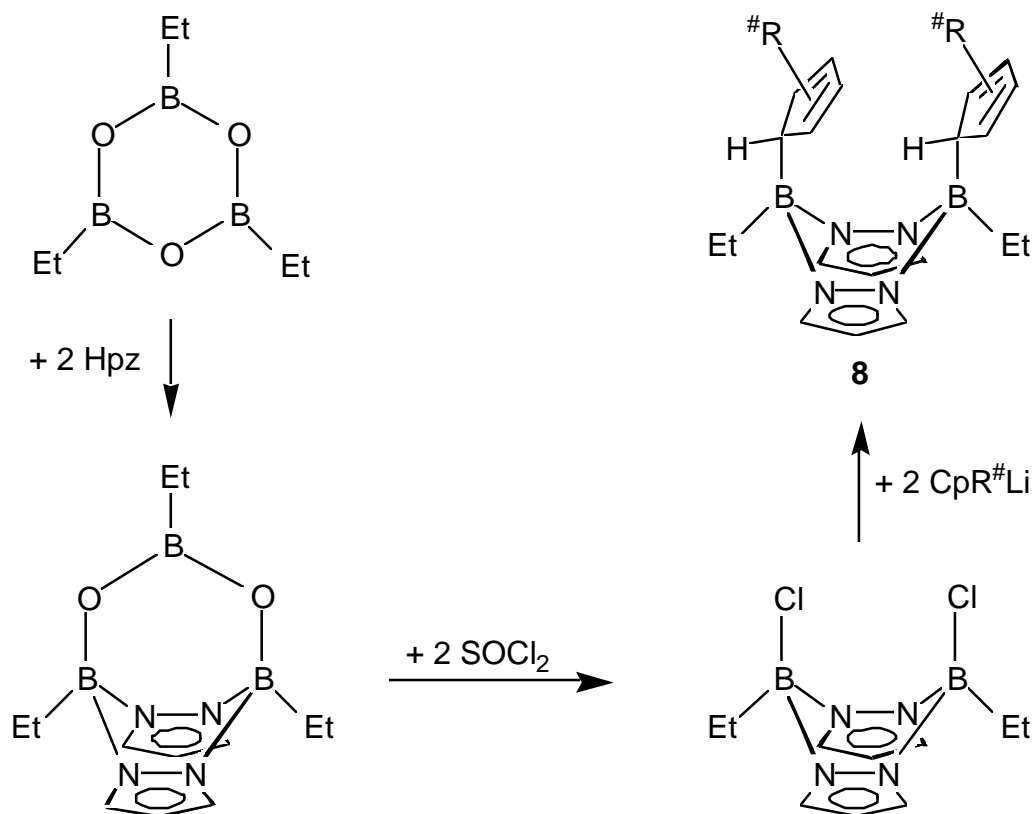
Anhand des Modellsystems Ferrocen wurde dargelegt, wie durch die Ausbildung von B-N-Adduktbindungen eine schaltbare *ansa*-Brücke zwischen zwei Cyclopentadienylringen aufgebaut werden kann. Ein derartiges Ligandensystem besitzt großes Potential in der homogenen Katalyse, da die Stereochemie der Reaktionsprodukte meist stark von der Konfiguration des Katalysators abhängt.^[2] Im Falle der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propylen, erhält man je nach Katalysatorgeometrie ataktisches, isotaktisches oder syndiotaktisches Polypropylen.^[3] Ein gezieltes Umschalten des Katalysators zwischen zwei verschiedenen Konfigurationen sollte daher die Darstellung von Blockpolymeren mit Abschnitten unterschiedlicher Stereoregularität erlauben. Dieses Prinzip wurde erfolgreich von *Waymouth* verwirklicht, der die interne Rotation der Cp-Ringe im Metallocen nicht durch eine feste *ansa*-Brücke vollständig unterband, sondern durch Verwendung sperriger Phenyl-Substituenten lediglich stark einschränkte.^[4] Entsprechend oszilliert das Katalysatormolekül während des Polymerisationsprozesses zwischen einer chiralen (**7a**) und einer achiralen (**7b**) Konformation und erzeugt dadurch

statistische Blockpolymere aus isotaktischem und ataktischem Polypropylen.

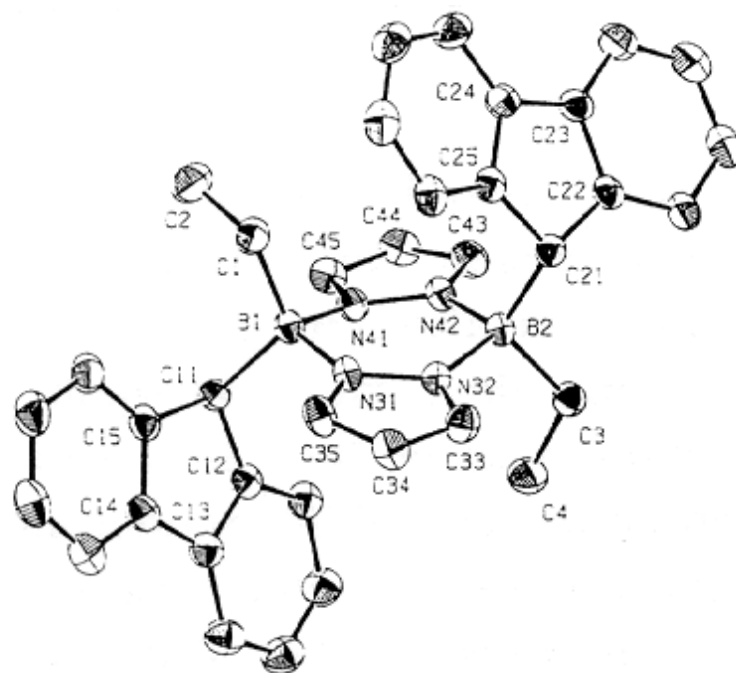


Eines unserer Ziele besteht darin, Metallocene mit analogen Eigenschaften zu erzeugen, in denen das Umschalten zwischen verschiedenen Konfigurationen jedoch nicht über sterische Wechselwirkungen kontrolliert wird und somit regellos erfolgt, sondern in denen die Molekülgeometrie über die reversible Bildung von Lewis-Säure-Base-Paaren gezielt beeinflusst werden kann. Im Hinblick auf die Synthese von Ziegler-Natta-Katalysatoren kann man noch einen weiteren Vorteil erwarten: Die Lewis-aciden Zentren werden in der *ansa*-verbrückten Struktur durch Donoren stabilisiert. Durch einen Bruch der Adduktbindungen lassen sie sich jedoch entschützen und können dann als intramolekulare Cokatalysatoren in den Katalysezyklus eingreifen ("internes MAO").

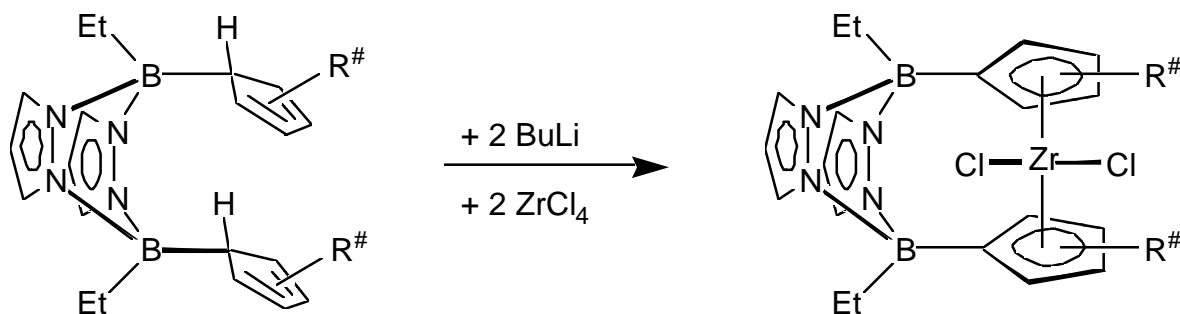
Wir haben Synthesen ausgearbeitet, die in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden freien Liganden **8** in der benötigten *cis*-Konfiguration führen (CpR[#] = Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl).



Um die Struktur der Liganden zweifelsfrei belegen zu können, wurden ebenfalls die entsprechenden trans-konfigurierten Liganden synthetisiert. Von letzteren gelang eine Röntgenstrukturanalyse (Cp[#] = Fluorenyl).



Die Pyrazabol-verbrückten Bis(cyclopentadienyl)liganden **8** lassen sich quantitativ zweifach lithieren und mit ZrCl_4 zu den gewünschten Zirconocenkomplexen umsetzen. Im Falle des Bis(indenyl)derivats sind die Ausbeuten am besten.



Die bislang erzielten Ergebnisse belegen, daß der Einbau dativer Bor-Stickstoff-Bindungen in das Molekülgerüst metallorganischer Systeme (a) zu beträchtlich vereinfachten Synthesen führen kann und (b) die Darstellung von Strukturmotiven ermöglicht, die mit konventionellen organischen Liganden nicht zu realisieren sind. Nach unserer Methode konnten einerseits wohldefinierte mehrkernige und andererseits konformativ flexible, "schaltbare" Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelt werden. Während bisher das Ligandendesign, Komplexsynthesen und qualitative Polymerisationsversuche im Mittelpunkt unserer Forschung standen, wird im dritten Förderungsjahr der Schwerpunkt auf systematischen Katalyseexperimenten liegen.

[1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.

[2] B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996.

[3] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1643.

[4] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.

Im Rahmen des FORKAT-Projektes entstandene Veröffentlichungen:

- 1) F. Jäkle, M. Mattner, T. Priermeier, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 123-130;
"Donor-acceptor substituted ferrocenes. Novel structural motifs by intramolecular acid-base pairing".
- 2) F. Jäkle, T. Priermeier, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1765-1766;
"Novel *ansa*-Ferrocenes with *o*-Phenylene-type Bridges by B-N Adduct Formation".
- 3) F. Jäkle, T. Priermeier, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1163-1169;
"Oligonuclear Organometallic Complexes with Boron-Nitrogen Bridges".
- 4) A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188-1194;
"Fe-B Bonding in (Dibromoboryl)ferrocene: A Structural and Theoretical Investigation".
- 5) F. Jäkle, T. Priermeier, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 2033-2040;
"Synthesis, Structure and Dynamic Behavior of *ansa*-Ferrocenes with Pyrazabole Bridges".
- 6) F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 603-606;
"Novel Ferrocene-Based Mono- and Bifunctional Tri-1-pyrazolylborate Ligands".
- 7) E. Herdtweck, F. Jäkle, G. Opromolla, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello *Organometallics*, **1996**, 15, 5524-5535;
"Structural Features and Electrochemical Properties of *ansa*-Ferrocenes with Pyrazabole Bridges".

- 8) E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 515-519.
"Diazosulfonate Substituents: A Way to Transition Metal Complexes with Switchable Water Solubility."
- 9) F. Jäkle, M. Wagner, *Advances in Boron Chemistry* **1996**, *im Druck* ;
"Novel Structural Motifs in Organometallic Chemistry by Boron-Nitrogen(Phosphorus) Donor-Acceptor Bonding".
- 10) F. F. de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **1997**; *im Druck*;
"Ferrocene-Based Tri-1-pyrazolylborates: Complexation Behavior and Electrochemical Properties."