

- kind), JAI, Greenwich, CT, **1995**, S. 129; H.-J. Knölker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 151.
- [2] a) A. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1979**, 1255; A. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 400; A. J. Pearson, M. Chandler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 2238; b) A. J. Pearson, D. C. Rees, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3937; A. J. Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4637; A. J. Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 489.
- [3] H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1678.
- [4] H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1953.
- [5] C. Guillou, F. Bintein, J.-P. Biron, C. Thal, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4331.
- [6] H.-J. Knölker, K. Hartmann, *Synlett* **1991**, 428.
- [7] A. Eschenmoser, *Quart. Rev.* **1970**, 24, 366; L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 180.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **8:** $C_{19}H_{21}FeNO_6$, $M_r = 415.22 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $a = 10.401(2)$, $b = 11.480(4)$, $c = 16.260(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.26(2)^\circ$, $V = 1843.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.496 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.831 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2) \text{ K}$, θ -Bereich: $5.22 - 28.09^\circ$; 4118 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0443$, $wR_2 = 0.1001$; max. Restelektronendichte: 0.419 e \AA^{-3} . **10a:** $C_{20}H_{23}FeNO_6$, $M_r = 429.24 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $a = 8.232(4)$, $b = 10.759(5)$, $c = 12.318(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.98(3)$, $\beta = 84.86(4)$, $\gamma = 73.25(4)^\circ$, $V = 1008.9(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.413 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.783 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2) \text{ K}$, θ -Bereich: $1.71 - 25.99^\circ$; 3966 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.1036$; max. Restelektronendichte: 0.431 e \AA^{-3} . **10b:** $C_{20}H_{23}FeNO_6$, $M_r = 429.24 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $a = 19.630(10)$, $b = 15.928(11)$, $c = 15.375(5) \text{ \AA}$, $\beta = 124.12(2)^\circ$, $V = 3979.8(37) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.433 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.773 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2) \text{ K}$, θ -Bereich: $1.79 - 27.50^\circ$; 4473 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.1075$; max. Restelektronendichte: 0.372 e \AA^{-3} . Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, **1986**), SHELXL-93 (Göttingen, **1993**); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-134504 (**8**), -134505 (**10a**) und -134506 (**10b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] P. H. Lambert, M. Vaultier, R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1224; N. Knouzi, M. Vaultier, R. Carrié, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1985**, 815; N. Khoukhi, M. Vaultier, R. Carrié, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1811.
- [10] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 336; H.-J. Knölker, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 190.
- [11] H.-J. Knölker, H. Hermann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 341; H.-J. Knölker, P. Gonser, T. Koegler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2405; H.-J. Knölker, H. Goemann, H. Hermann, D. Herzberg, G. Rohde, *Synlett* **1999**, 421; H.-J. Knölker, H. Hermann, D. Herzberg, *Chem. Commun.* **1999**, 831.

Dialkylaminoethyl-funktionalisierte *ansa*-Zirconocendichloride: Präkatalysatoren zur Steuerung der Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen**

Christian Müller, Dieter Lilge, Marc Oliver Kristen* und Peter Jutzi*

Professor Reinhard Schmutzler zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Metallocenderivaten, die sich in Kombination mit Methylalumoxan (MAO) als Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen einsetzen lassen, ist derzeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Gestaltung der Koordinationsphäre am jeweiligen Metallzentrum gelegt: Variationen im Substitutionsmuster und die Verknüpfung von Cyclopentadienylliganden machen ein Maßschneidern dieser Single-Site-Katalysatoren möglich. Damit lassen sich Polymerparameter wie z. B. stereochemische Mikrostruktur (Taktizität), Molekulargewichtsverteilung, Kristallinität und Copolymereneinbau gezielt beeinflussen.^[1, 2] Für die Entwicklung zukünftiger Materialien auf Polyolefinbasis spielt diese neue Generation an Katalysatoren damit eine entscheidende Rolle.

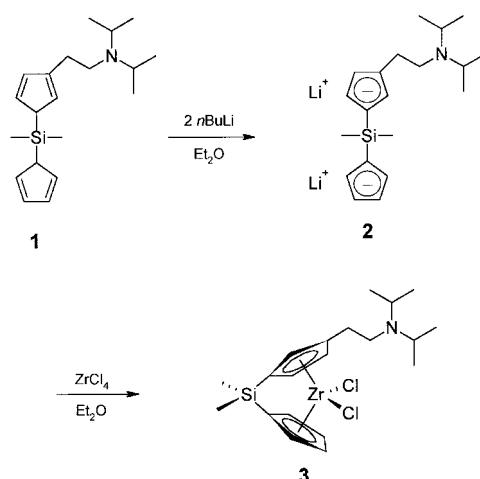
Die mit $[Cp_2ZrCl_2]/\text{MAO}$ -Katalysatoren erreichten Molekulargewichte liegen für Polyethylen (PE) zwischen etwa 100000 und $1000000 \text{ g mol}^{-1}$, für Polypropylen hingegen bei $200 - 1000 \text{ g mol}^{-1}$. Während Polymere aus klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Polymerisationen breite Molekulargewichtsverteilungen mit hohen Polydispersitätswerten von $M_w/M_n = 5 - 10$ aufweisen, produzieren Single-Site-Metallocenkatalysatoren in der Regel Polyolefine mit unimodaler Molekulargewichtsverteilung und einer Polydispersität von ca. 2. Dabei gibt es keine Unterschiede zwischen unverbrückten, verbrückten oder am Cyclopentadienylliganden substituierten Systemen.^[1a, 3]

Wir berichten hier über die MAO-aktivierte Polymerisation von Ethylen mit aminofunktionalisierten *ansa*-Zirconocendichloriden.^[4] Mit diesen Systemen ist es erstmals möglich, die Molekulargewichtsverteilung von Polyethylenen gezielt zu steuern. Mit nur einem Präkatalysator lässt sich sowohl hochmolekulares als auch niedermolekulares Polyethylen mit einer klassischen unimodalen Molekulargewichtsverteilung herstellen; des Weiteren gelingt es, eine bimodale Molekulargewichtsverteilung mit variablen Anteilen an hoch- und niedermolekularen Polymerketten zu erhalten.

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. C. Müller
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6026
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de
Dr. M. O. Kristen, Dr. D. Lilge
BASF Aktiengesellschaft, Kunststofflaboratorium
Forschung Polyolefine
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Universität Bielefeld und vom Fond der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Witco-GmbH, Bergkamen, für großzügige Spenden an Methylalumoxan und Herrn Prof. Dr. C. Janiak, Universität Freiburg, für wertvolle technische Unterstützung.

Das siliciumverbrückte, Diisopropylaminoethyl-funktionalisierte Zirconocendichlorid **3** wurde nach Schema 1 synthetisiert und fiel in 43 % Ausbeute in Form eines beigen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes an. Die Polyme-



Schema 1. Synthese von **3**.

risation von Ethylen mit dem Katalysatorsystem **3/MAO** ($\text{Zr:Al}=1:1000$) wurde bei $T=30, 45, 50, 60$ und 90°C durchgeführt. Die erhaltenen Polyethylenproben wurden per Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Tabelle 1

Tabelle 1. Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit dem Katalysatorsystem **3/MAO**.

T [$^\circ\text{C}$]	M_w	M_n	M_w/M_n	Ausb. [g]	Aktivität ^[a] [$\text{kg}_{\text{PE}}(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h bar})^{-1}$]	$\eta^{[b]}$ [dl g^{-1}]
30	1821768	144989	12.6	0.80	16	10.70
45	1193864	72504	16.5	1.50	30	6.80
50	584946	42869	13.6	2.50	50	4.78
60	389131	22306	17.5	4.45	89	3.75
90	54731	12939	4.2	19.7	394	1.00

[a] Aktivität in $\text{kg}_{\text{PE}}(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h bar})^{-1}$. [b] Viskosität in Decalin bei $T=180^\circ\text{C}$.

enthält eine Zusammenfassung über die Polymerisationsergebnisse bezüglich Aktivität des Katalysators, M_w , M_n und Viskosität η der erhaltenen Polymere. Die Molekulargewichtsverteilungen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur sind in Abbildung 1 graphisch dargestellt. Bei

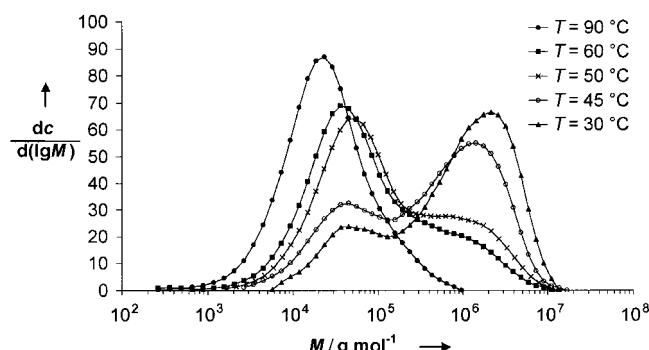
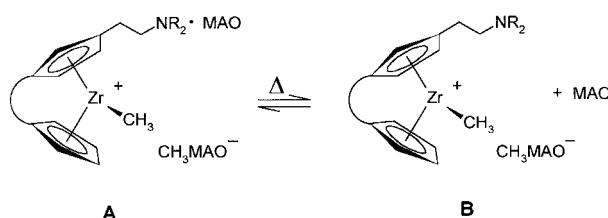


Abbildung 1. Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

$T=90^\circ\text{C}$ ist deutlich die unimodale Verteilung zu erkennen, wie sie für eine Polymerisation mit Single-Site-Katalysatoren typisch ist. Eine Erniedrigung der Temperatur auf $T=60^\circ\text{C}$ hat dagegen zur Folge, dass eine ausgeprägte „Schulter“ im höhermolekularen Bereich, bei gleichzeitiger Abnahme des niedermolekularen Bereiches, auftritt. Dieser Effekt ist bei einer Polymerisationstemperatur von $T=50^\circ\text{C}$ noch stärker ausgeprägt. Bei $T=45^\circ\text{C}$ wird nun eindeutig eine bimodale Verteilung erzielt; die beiden Maxima liegen bei $M=45\,000$ und $1\,430\,000\text{ g mol}^{-1}$. Wird schließlich bei $T=30^\circ\text{C}$ polymerisiert, entsteht vorwiegend hochmolekulares Polyethylen, der niedermolekulare Anteil hat stark abgenommen. Bei $T=20^\circ\text{C}$ erhält man hochmolekulares Polyethylen, das gelpermeationschromatographisch nicht mehr aufgetrennt werden konnte. Aus den Kurvenverläufen in Abbildung 1 kann man erwarten, dass dieses Polymer eine unimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist. Durch Wahl der Polymerisationstemperatur lassen sich demnach mit dem von uns synthetisierten Präkatalysator in Kombination mit MAO Polyethylen mit unterschiedlichen Anteilen an niedermolekularen ($M=30\,000\text{--}60\,000\text{ g mol}^{-1}$) und hochmolekularen ($M=1\,000\,000\text{--}2\,500\,000\text{ g mol}^{-1}$) Polymerketten erhalten.^[5] Die Polymereigenschaften lassen sich auf diese Weise besser steuern als mit herkömmlichen Single-Site-Katalysatoren.

Wir gehen davon aus, dass die Dialkylaminoethyl-Funktionalität eine entscheidende Rolle bei der Polymerisation spielt: MAO kann aufgrund seiner bekannten Funktion als Methylierungsmittel und als Lewis-Säure nicht nur den katalytisch aktiven, kationischen Methylkomplex bilden, sondern auch vom Stickstoffatom der Dialkylaminoethyl-Gruppe koordiniert werden.^[6] Auf diese Weise entsteht die aktive Katalysatorspezies **A**, mit der hochmolekulares Polyethylen gebildet wird (Schema 2). Bei Temperaturerhöhung entsteht die Katalysatorspezies **B**, in welcher MAO nicht



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus zur temperaturabhängigen Bildung der Katalysatorspezies **A** und **B**.

mehr von der Aminogruppe koordiniert wird. Mit **B** wird niedermolekulares Polyethylen gebildet. Infolge des Gleichgewichts zwischen **A** und **B** entsteht somit in der Polymerisationskatalyse ein Polymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung. Die unterschiedlich strukturierte Seitenkette in **A** und **B** wirkt sich offensichtlich verschiedenartig auf Kettenwachstums- und -abbruchprozesse aus.^[7] Gestützt wird die Annahme der reversiblen, temperaturabhängigen Adduktbildung ($\text{N} \rightarrow \text{MAO}$) durch ^1H - und ^{27}Al -NMR-spektroskopische Untersuchungen an einem vereinfachten System: An einer Lösung von Diisopropylamin und MAO im Verhältnis 1:2 in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ kann im Temperaturbereich von $T=-80$ bis $+80^\circ\text{C}$ eindeutig ein temperaturabhängiges Gleichgewicht

zwischen Amin-MAO-Addukten und dissozierten Spezies nachgewiesen werden.

Für die hier vorgestellten Befunde scheint sowohl die 3-Position des Dialkylaminoethyl-Substituenten als auch die *ansa*-Brücke essentiell zu sein: Nur in dieser Anordnung weist die Aminogruppe in den offenen Sektor des aktiven Zentrums; dadurch können sich Effekte an der Donorfunktionalität ohne weiteres auf Kettenwachstums- und Kettenabbruchreaktionen auswirken. Belegt wird diese Annahme durch den Befund, dass nichtverbrückte, aminofunktionalisierte Zirconocendichloride als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation das beobachtete Phänomen nicht zeigen.^[8]

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind nicht nur auf das System **3**/MAO beschränkt. Auch mit dem kohlenstoffverbrückten, Dimethylaminoethyl-funktionalisierten Zirconocendichlorid **4**^[4] kann mit MAO als Cokatalysator bei $T = 50^\circ\text{C}$ Polyethylen erhalten werden, das eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist.^[9] Für das System **4**/MAO

wurde zusätzlich mit Hilfe der Schulz-Zimm-Statistik^[10] gezeigt, dass sich der beobachtete Kurvenverlauf offensichtlich durch Überlagerung zweier unabhängiger Verteilungen ergibt: Gemessene und kalkulierte Molekulargewichtsverteilungen, die sich aus der Polymerisation mit zwei unterschiedlichen Single-Site-Katalysatoren ergeben ($M_w/M_n = 2.9$ bzw. 2.3), stimmen sehr genau überein (Abbildung 2).

Obwohl zunächst ein Einkomponenten-Präkatalysator eingesetzt worden ist, liegen offensichtlich im gewählten Temperaturbereich zwei Katalysatorsysteme vor, die Polyethylen mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung geben (Tabelle 2).

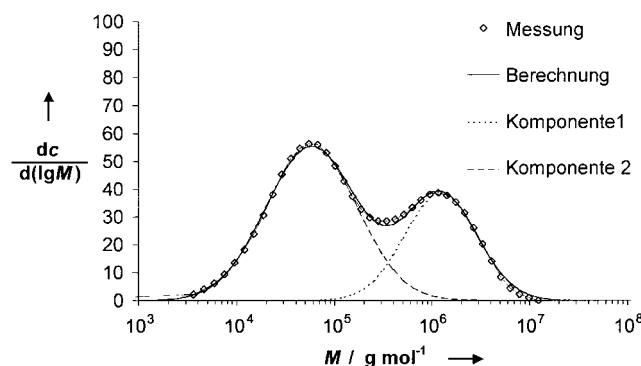


Abbildung 2. GPC-Kurve von Polyethylen im Vergleich mit einer berechneten Molekulargewichtsverteilung aus zwei unabhängigen Komponenten; Katalysatorsystem: **4**/MAO, Polymerisationstemperatur $T = 50^\circ\text{C}$.

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Molekulargewichtsparameter M_w und M_w/M_n von Polyethylen; Katalysatorsystem **4**/MAO, Polymerisationstemperatur $T = 50^\circ\text{C}$.

	M_w	M_w/M_n	Anteil
Messung	824884	15.2	–
Gesamt-Fit	817849	16.1	–
Komponente 1	1850057	2.3	41 %
Komponente 2	88049	2.9	59 %

Ähnliche Effekte sollten auch bei Dialkylaminoalkyl-funktionalisierten und sterisch fixierten Katalysatorsystemen mit anderer Zentralmetallkonstellation zu beobachten sein.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert.

3: Zu einer Lösung von 1.08 g (3.4 mmol) **1**^[11] in 10 mL Diethylether werden bei 0°C langsam 4.5 mL (7.0 mmol) *n*BuLi-Lösung (1.55 M in Hexan) getropft. Dabei fällt die Dilithiumverbindung **2** als weißer Feststoff aus. Die Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird **2** abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.00 g (3.0 mmol, 89%) **2**, das erneut in 10 mL Diethylether suspendiert und bei $T = -60^\circ\text{C}$ langsam mit 0.70 g (3.0 mmol) ZrCl_4 versetzt wird. Die sich bildende, gelbe Suspension wird allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein orangefarbener Öl, aus dem man durch Waschen mit 10 mL Pentan einen orangefarbenen Feststoff isolieren kann. Nach Umkristallisation aus Dimethoxyethan/Acetonitril (10/1) erhält man **3** in Form eines beigen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes (0.61 g, 1.3 mmol, 43%). Schmp. 124 °C; $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.14$ (s, 3 H; SiCH₃), 0.15 (s, 3 H; SiCH₃), 0.91 (d, $^{3}\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3$ Hz, 6 H; CHCH₃), 0.92 (d, $^{3}\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3$ Hz, 6 H; CHCH₃), 2.64–2.68, 2.89–2.96 (2 \times m, 6 H; CHCH₃, CH_2CH_2), 5.37 (pt, $^{3,4}\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.5$ Hz, 1 H; C₅H₃), 5.44 (m, 1 H; C₅H₄), 5.57 (m, 1 H; C₅H₄), 5.59 (pt, $^{3,4}\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.5$ Hz, 1 H; C₅H₃), 6.70 (pt, $^{3,4}\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.5$ Hz, 1 H; C₅H₃), 6.78 (m, 1 H; C₅H₄), 6.85 (m, 1 H; C₅H₄); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -5.7$ (SiCH₃), 20.9, 21.0 (NCHCH₃), 32.3 (NCH₂CH₂), 45.5 (NCH₂CH₂), 48.1 (NCH), 107.2, 107.5, 113.6, 113.8, 114.4, 114.8, 127.3, 128.3, 128.5, 141.9 (Cp-C); $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -13.8$; MS (CI): m/z (%): 476 (13) [M^+], 114 (100) [(*i*-C₃H₇)₂NCH₂⁺]; Elementaranalyse (%): ber. für C₂₀H₃₁Cl₂NSiZr (475.68): C: 50.51, H: 6.57, N: 2.94; gef.: C: 50.21, H: 6.96, N: 2.76.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethylen: Ein zuvor sorgfältig ausgeheizter 1L-Büchi-Laborautoklav, ausgestattet mit Massendurchfluss-, Druck- und Temperaturregler, wird im Argongegenstrom mit 194 mL Toluol und 3 mL MAO-Lösung (4.9 % Aluminium, $\rho \approx 0.9 \text{ g mL}^{-1}$, 1 mmol Al $\cong 0.6 \text{ mL}$ dieser Lösung) befüllt. Anschließend werden 5 bar Ethylen aufgepresst; der Inhalt wird auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Ethylendruck wird über den gesamten Polymerisationszeitraum konstant gehalten. 4.8 mg **3** (1×10^{-5} mol) werden mit 3 mL MAO-Lösung (5 mmol Al) 10 min voraktiviert und mit einer Druckbürette in den Autoklaven eingebracht. Nach 60 min wird die Polymerisation durch Zugabe von 20 mL Isopropanol abgebrochen. Die polymerhaltige Suspension wird in 200 mL einer Lösung von HCl im Methanol (1/5) gegeben und 18 h gerührt. Nach Filtration wird das Polymer sorgfältig an der Luft getrocknet.

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung: Die Polyethylenen wurden durch Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie untersucht. Verwendet wurde ein Waters-150C-Gerät mit IR-Detektor ($\lambda = 3.5 \mu\text{m}$), als Lösungsmittel wurde 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135 °C eingesetzt und mit eng- und breitverteilten linearen Polyethylenstandards kalibriert.

Eingegangen am 16. September 1999 [Z 14021]

- [1] a) H. H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143, zit. Lit.; b) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlaupt, H. H. Bräntzinger), Springer, Berlin, **1995**; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; d) M. Aulbach, F. Küber, *Chemie Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197–208.

- [2] a) C. Janiak in *Metallocenes*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, **1998**, S. 547–623; b) A. H. Hoveyda, J. P. Morken in *Metallocenes*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman),

- WILEY-VCH, **1998**, S. 625–683; c) R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [3] Ausnahmen sind möglich, wenn z. B. aufgrund von Konformationsänderungen mehrere aktive Katalysatorzentren vorliegen und diese die Polymerisation zu unterschiedlichen Polyolefinen katalysieren. Eine Überlagerung enger Verteilungen ergibt daraufhin in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung mit einer oder mehreren „Schultern“. Siehe auch: a) R. Leino, H. J. G. Luttkhedde, P. Lehmus, C.-E. Wilén, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J. V. Seppälä, J. H. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 65–72; b) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1998**, *18*, 1116–1118; c) G. H. Llinas, R. O. Day, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **1993**, *12*, 1283–1288, zit. Lit.; d) A. Yano, S. Hasegawa, T. Kaneko, M. Sone, M. Sato, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1542–1553; C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517–1529.
- [4] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663–674.
- [5] C. Müller, D. Lilge, M. O. Kristen, P. Jutzi (Elenac GmbH), Patentanmeldung OZ 0775/00013 (1. Februar 1999).
- [6] a) J. E. Park, B.-J. Bae, Y. Kim, J. T. Park, I.-H. Suh, *Organometallics* **1999**, *18*, 1059–1067; b) Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. Song, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545/546*, 99–103.
- [7] Der intramolekular basenstabilisierte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)\text{CMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_1\text{H}_8)]\text{ZrCH}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ konnte isoliert werden und ist nicht katalytisch aktiv. Erst nach Zugabe von AlR_3 erhält man eine katalytisch aktive Spezies.
- [8] a) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 4153–4161; b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1509–1515.
- [9] Zur Polymerisation von Ethylen mit 4/MAO siehe *Experimentelles*; $\text{Zr:Al} = 1:1000$, $n(\text{Zr}) = 3 \times 10^{-5}$ mol; Polymerisationstemperatur $T = 50^\circ\text{C}$, Aktivität: $59 \text{ kg}_{\text{PE}} (\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h bar})^{-1}$.
- [10] R. H. Boyd, P. J. Phillips in *The Science of Polymer Molecules*, Cambridge University Press, **1993**, S. 18–59.
- [11] Herstellung von **1**: P. Jutzi, C. Müller, *Synthesis*, im Druck.

Intrazellulärer Abbau von Diorganoquecksilber-Verbindungen durch biologische Thiole – Einblicke aus Modellreaktionen**

Henry Straskeit,* Angelika von Döllen, Wolfgang Saak und Michaela Wilhelm

Dimethylquecksilber HgMe_2 , die einfachste Diorganoquecksilber-Verbindung, wird als „Supergift“ eingestuft, von dem wenige Tropfen, auf die Haut gelangt, für einen Erwachsenen tödlich sind.^[1, 2] Bemerkenswert ist, dass nach der Exposition zunächst einige Monate vergehen, bis erste charakteristische Symptome schwere Schädigungen des Zentralnervensystems (ZNS) erkennen lassen. Schnell und mit

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Straskeit, Dr. A. von Döllen, Dipl.-Chem. W. Saak, Dipl.-Chem. M. Wilhelm
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3329
E-mail: henry.straskeit@uni-oldenburg.de

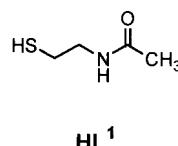
[**] Coordination Chemistry of Lipoic Acid and Related Compounds, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 2. Mitteilung: Lit. [11].

anderen Symptomen tritt dagegen die Giftwirkung des Diphenylquecksilbers HgPh_2 ein; sie ähnelt der anorganischer Hg^{II} -Salze.^[3] Auf molekularer Ebene lassen sich diese Befunde bisher nur ansatzweise erklären, doch dürften das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Abbaus der HgR_2 -Verbindungen zu RHg^+ und schließlich zu Hg^{2+} eine zentrale Rolle spielen.^[4]

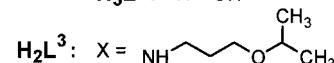
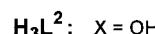
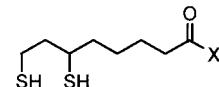
Wir haben uns aus der Sicht des Komplexchemikers mit der Frage beschäftigt, welcher Art diese Abbaureaktionen im menschlichen Organismus sein können. Der polare Charakter der Hg-C -Bindungen ($\text{Hg}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$), der unter anderem durch quantenmechanische Rechnungen an HgMe_2 und HgPh_2 bestätigt wurde,^[5] sowie die protischen Bedingungen in den meisten biologischen Kompartimenten legen Reaktionen mit Brønsted-Säuren nahe. Wegen ihrer Acidität, ihrer intrazellulären Häufigkeit und insbesondere wegen der hohen thermodynamischen Stabilität der Hg-S -Bindung („Thiophilie“ von Hg^{II}) werden biologische Thiole als wichtigste Reaktionspartner vermutet [Gl. (1)].



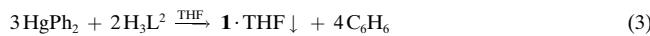
Tatsächlich konnten wir aus Umsetzungen von HgPh_2 mit dem Thiol N -Acetylcysteamin HL^1 , einem Modell für die biologischen Monothiole Glutathion und Coenzym A, nacheinander beide Dearylierungsstufen als PhHgL^1 bzw. HgL_2^1 isolieren ($\text{HgPh}_2:\text{HL}^1 = 1:2$, Raumtemperatur, Tetrahydrofuran (THF); siehe *Experimentelles*). Darüber hinaus ließ sich in $[\text{D}_7]\text{N,N-Dimethylformamid}$ NMR-spektroskopisch die Symmetrisierung von PhHgL^1 nachweisen [Gl. (2)].



HgL_2^1 muss somit nicht notwendigerweise durch den direkten Angriff von HL^1 an PhHgL^1 entstehen. Alternativ könnte HL^1 ausschließlich mit HgPh_2 reagieren, zunächst mit dem ursprünglich vorhandenen und später mit dem durch Symmetrisierung nachgelieferten. Diese Ergebnisse zeigen, dass HgPh_2 durch ein geeignetes Thiol schon unter milden Bedingungen vollständig dearyliert werden kann.^[6]



Eine analoge Umsetzung von HgPh_2 mit dem Coenzym Dihydroliponsäure H_3L^2 führte ebenfalls zu beiden Dearylierungsstufen. Unerwartet traten sie hier jedoch als Komponenten desselben Komplexes auf. Dieser Komplex, $[\text{Hg}(\text{PhHg})_2(\text{HL}^2)_2]$ **1**, wurde in guter Ausbeute als schwerlösliches THF-Addukt isoliert [Gl. (3), siehe *Experimentelles*].



$\mathbf{1} \cdot \text{THF}$ entsteht weitgehend unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis, in dem die Edukte eingesetzt werden.