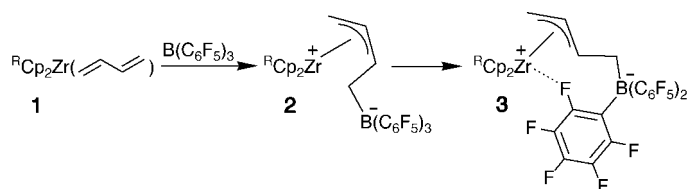


# Bildung eines zwitterionischen Einkomponentenkatalysators für die Ethenpolymerisation auf Basis von Butadiennickelkomplexen: ein alternativer Aktivierungsweg bei homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren später Übergangsmetalle\*\*

Joachim W. Strauch, Gerhard Erker,\* Gerald Kehr und Roland Fröhlich

Die homogene Ziegler-Natta-Katalyse hat in den letzten Jahren ein erhebliches Interesse erfahren.<sup>[1]</sup> Entscheidend für diese Entwicklung war die Vergrößerung der Bandbreite der eingesetzten Katalysatoren von den Metallocen-Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 4 zu Ziegler-Natta-Systemen später Übergangsmetalle mit Imin-Chelatliganden.<sup>[2]</sup> Sowohl in den Systemen mit frühen wie in denen mit späten Übergangsmetallen sind Alkylmetall-Komplexe  $L_nMR^+$  (oder ihre Ionenpaar-Äquivalente<sup>[3]</sup>) die katalytisch aktiven Spezies. Diese werden üblicherweise in situ bei Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) durch Alkylierung des entsprechenden Metaldihalogenids und anschließenden Transfer eines Alkylanionen-Äquivalents gebildet. Andere Aktivatoren wie  $B(C_6F_5)_3$ ,  $R_3C^+$  oder  $R_3NH^+$ <sup>[4]</sup> wurden ebenfalls erfolgreich eingesetzt.

Wir entwickelten vor kurzem eine alternative Aktivierungsmethode zur Erzeugung von homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Metallocenen mit Übergangsmetallen der Gruppe 4 und verwandten Systemen. Die Addition von  $B(C_6F_5)_3$  an Butadienzirconocenkomplexe **1** liefert dabei die zwitterionischen Metallocenspezies **3** (Schema 1). Diese

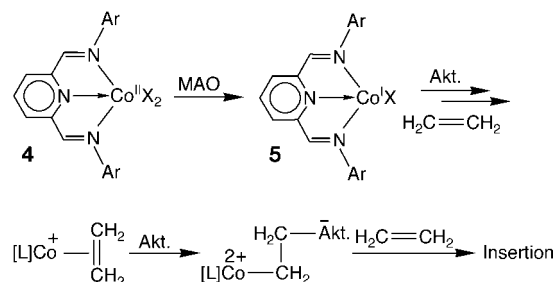


Schema 1. Bildung von **3** durch Addition von  $B(C_6F_5)_3$  an **1**.

Systeme sind aktive neutrale Einkomponentenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation, die keine weiteren Aktivatoren benötigen.<sup>[5]</sup> Die Komplexe **3** erwiesen sich als ideal für experimentelle Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Alken-C-C-Verknüpfung an solchen Katalysatoren.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die unseres Wissens erstmalige

Herstellung eines verwandten zwitterionischen „Butadien-Borat“-Ziegler-Natta-Katalysators mit einem späten Übergangsmetall durch Addition des elektrophilen Borans  $B(C_6F_5)_3$  an einen Butadiennickelkomplex.

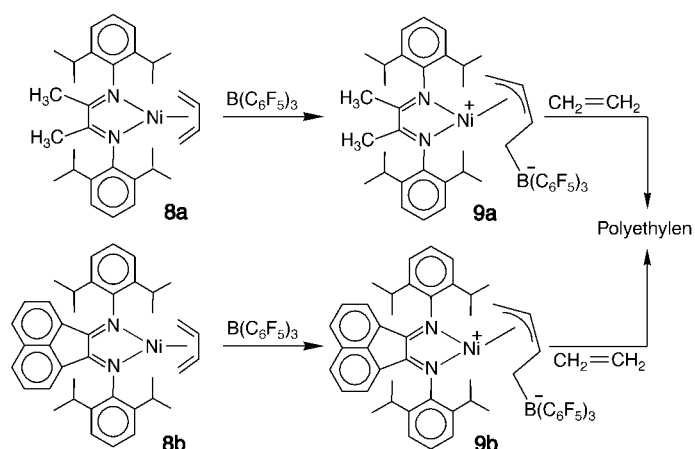
Die Chemie dieser Systeme könnte im Hinblick auf einige neue Befunde zu Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle von besonderer Bedeutung sein. Es wurde beobachtet,<sup>[7,8]</sup> dass die Bis(imin)halogencobalt(II)-Chelatkomplexe **4** bei der Behandlung mit MAO nicht primär alkyliert, sondern zu den  $Co^I$ -Komplexen **5** reduziert werden (Schema 2).<sup>[9,10]</sup> Die nachfolgende Alkylierung von **5** und Abstraktion eines Alkylanions muss dann zu einem Kation



Schema 2. Reduktion von **4** zu **5** und anschließende Alkylierung.

führen, das keinen  $\sigma$ -gebundenen Alkyligenanden enthält und als direkte Vorstufe des aktiven Katalysators anzusehen ist, obwohl ihm die notwendige Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung fehlt.<sup>[11]</sup> Eine mögliche Erklärung für die gleichwohl katalytische Aktivität bei der Olefinpolymerisation stützt sich auf die Annahme, dass die aktivierende Lewis-Säure an eine kationische  $[L]_nCo(Ethen)^+$ -Zwischenstufe addiert (Schema 2). Unsere hier vorgestellte Reaktion unter Beteiligung eines Bis(imin)nickel-Chelatkomplexes kann als das Vinyl-Analogon eines solchen Aktivierungswegs ohne Beteiligung eines  $\sigma$ -Alkyligenanden aufgefasst werden.

Die Reaktion von  $[(Biacetylbis(2,6\text{-diisopropylphenyl-imin}))NiBr_2]$  mit dem oligomeren „Butadien-Magnesium“-Reagens<sup>[14]</sup> lieferte den bekannten  $(\eta^4\text{-Butadien})$ nickelkomplex **8a** (Schema 3).<sup>[13]</sup> Die Addition von  $B(C_6F_5)_3$ <sup>[12]</sup> an **8a** verlief glatt zum Chelatkomplex **9a** (Ausbeute nach Isolierung



Schema 3. Bildung der Katalysatoren **9a** und **9b** für die Ethenpolymerisation.

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. J. W. Strauch, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich<sup>[+]</sup>  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-36503  
E-mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgenkristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Fond der Chemischen Industrie (und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



6.96 (2d, 2H; Aryl), 4.88 (1H,  $^3J = 14.3$ , 7.2 Hz; Allyl-2-H), 4.21 (br.s, 1H, 3-H), 2.69 (d, 1H, 1-H<sub>anti</sub>), 2.57 (d, 1H, 1-H<sub>syn</sub>), 2.00, 1.03 (br.s, je 1H, 4-H/H'), 3.73, 2.98, 2.64, 2.29 (sept., je 1H; CHMe<sub>2</sub>), 1.57, 1.49, 1.12, 1.01, 0.98, 0.97, 0.92, 0.77 (d, je 3H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16, 1.15 ppm (s, je 3H, N=CCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 150.8 MHz, 298 K):  $\delta = 173.1$ , 172.5 (C=N), 148.1 (d,  $^1J_{CF} = 240$  Hz), 138.4 (d,  $^1J_{CF} = 250$  Hz), 136.7 (d,  $^1J_{CF} = 250$  Hz); *o*-, *p*-, *m*-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 143.1, 141.1 (arom. C1), 138.2, 137.6, 137.5, 136.0 (arom. C2, C6), 128.0, 127.8, 124.2, 124.1, 123.8, 123.5 (arom. CH), 110.9 (Allyl-C2), 100.7 (C3), 54.3 (C1),  $\approx 26$  (br.s; C4), 30.6, 29.5, 29.1, 28.6 (CHMe<sub>2</sub>), 24.4, 24.2, 24.0, 23.9, 23.3, 22.7, 22.2, 22.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5, 18.4 ppm (N=CCH<sub>3</sub>).

Röntgenstrukturanalyse von **9a**: C<sub>50</sub>H<sub>46</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Ni · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $M_r = 1068.46$ , dunkelroter Kristall  $0.50 \times 0.40 \times 0.30$  mm,  $a = 14.550(1)$ ,  $b = 23.070(1)$ ,  $c = 15.141(1)$  Å,  $\beta = 99.91(1)^\circ$ ,  $V = 5006.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.418$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 4.82$  cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur mit SORTAV (0.795 <  $T$  < 0.869),  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 198$  K,  $\omega$ - und  $\varphi$ -Scans, 31004 gemessene Reflexe ( $\pm h, k, l$ ),  $((\sin \theta)/\lambda) = 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 11452 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.035$ ) und 9345 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 659 verfeinerte Parameter,  $R = 0.040$ ,  $wR^2 = 0.93$ , max. Restelektronendichte  $\pm 0.43$  e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert. Der Datensatz wurde mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit rotierender Anode (FR591) aufgenommen; verwendete Programme siehe Lit. [17]. CCDC-180390 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

**9b**: Die Umsetzung von **8b** (200 mg, 326  $\mu$ mol) mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (16.7 mg, 326  $\mu$ mol) wurde analog zur Synthese von **9a** ausgeführt (Ausbeute **9b**: 334 mg (91%)); Schmp. 182 °C. Elementaranalyse ber. (%) für C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>BF<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Ni (1125.5): C 61.90, H 4.12, N 2.49; gef.: C 62.09, H 4.57, N 2.40. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 600 MHz, 298 K):  $\delta = 7.40$  (t, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.19–7.13 (m, 4H; Ph), 7.13, 7.08, 6.62, 6.59, 6.54, 6.47 (Acenaphth.-H), 5.10 (1H; Allyl-2-H), 4.64 (1H; 3-H), 2.99 (1H; 1-H<sub>anti</sub>), 2.87 (1H; 1-H<sub>syn</sub>), 2.32, 1.45 (br.s, je 1H; 4-H/H'), 4.04, 3.41, 3.17, 2.84 (sept., je 1H; CHMe<sub>2</sub>), 1.57, 1.53, 1.45, 1.20, 1.03, 0.96, 0.77, 0.74 ppm (d, je 3H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymerisationen: Ein 1-L-Glasautoklav wurde mit Toluol (200 mL) und Triisobutylaluminium (0.5 mL) beschickt. Die Mischung wurde bei 25 °C gerührt (700 rpm) und mit Ethen (2 bar) gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Injizieren einer Lösung des entsprechenden zwitterionischen Komplexes in Toluol (hergestellt in situ durch Reaktion von ca. 35  $\mu$ mol **8a** oder **8b** mit einer äquimolaren Menge B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 8 mL Toluol) gestartet. Nach 1 h wurde die Polymerisation durch Zugabe von 15 mL HCl<sub>aq</sub> in Methanol beendet. Das Polymer wurde mit Methanol (100 mL) ausgefällt, nach Filtration isoliert, mit HCl<sub>aq</sub> (6N, 100 mL), Wasser (200 mL) und Aceton (50 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 20. März 2002 [Z18937]

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [2] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203.
- [3] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [4] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–

- 3625; J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571; M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830–832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780–782; Übersicht: E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [5] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867–1869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755–1757; Übersicht: G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309–317.
- [6] M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820–2828; M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986–7998.
- [7] T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4855–4858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4719–4722.
- [8] V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252–2253.
- [9] Ein Elektronentransfer wurde schon früher bei der Aktivierung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Metallocenbasis beobachtet oder angewendet: R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387.
- [10] Für neuere Hinweise für einen Elektronentransfer bei Reaktionen mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> siehe z. B. C. J. Harlan, T. Hascall, E. Fujita, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7274–7275; C. J. Beddows, A. D. Burrows, N. G. Connelly, M. Green, J. M. Lynam, T. J. Paget, *Organometallics* **2001**, *20*, 231–233; R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818–3820.
- [11] Für formal ähnliche homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 4 ohne  $\alpha$ -Alkylgruppen siehe: J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2563–2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495–2497; J. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708–709, zit. Lit.
- [12] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250; A. G. Massey, A. J. Park in *Organometallic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, New York, **1986**, S. 461.
- [13] J. C. M. Sinnema, G. H. B. Fendesak, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 237–250.
- [14] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics*, **1982**, *1*, 388–396, zit. Lit.
- [15] Für strukturell verwandte Metallocenkomplexe mit Metallen der Gruppe 4 siehe: J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 59–62; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956–2967.
- [16] Das so erhaltene Polyethylen enthält erwartungsgemäß überwiegend Methylverzweigungen: L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664–11665; C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007; B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144; S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634–10635; NMR-Charakterisierung: G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620–1625.
- [17] Verwendete Programme: Datensammlung mit COLLECT (B. V. Nonius, **1998**), Datenreduktion mit Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326), Absorptionskorrektur mit SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 421–426), Strukturlösung mit SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473), Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**), graphische Darstellung mit SCHAKAL (E. Keller, Universität Freiburg, **1997**).