

- [26] Die intermolekulare Br⁻···Br-C-Wechselwirkung ließ sich auch in Lösung nachweisen. In ¹⁹F-NMR-Spektren erscheinen die Signale der CFBr- und der CF₂Br-Gruppe in einer Lösung von **3** bei höherem Feld als in einer Lösung von reinem **2**. Dies stimmt damit überein, daß man bei der Bildung von R_FCF₂X···E-Komplexen zwischen Perfluoralkylhalogeniden R_FCF₂X (X = Br, I) und neutralen Elektronendonoren E (E = N, O, S) Verschiebungen zu höherem Feld beobachtet.^[10] Das Fluoratom der CFBr-Gruppe weist dabei eine größere Verschiebung als die beiden Fluoratome der CF₂Br-Gruppe auf ($\Delta\delta = \delta_{3,\text{CDCl}_3} - \delta_{2,\text{CDCl}_3}$; $\Delta\delta_{\text{CFBr}} = +0.09$; $\Delta\delta_{\text{CF}_2\text{Br}} = +0.04$; $\Delta\delta_{\text{CF}_3} = 0.00$). In Lösung entsprechen größere Verschiebungen stärkeren Wechselwirkungen.^[10] Man kann darum folgern, daß in Lösungen von **3** in Chloroform die Bromidionen an die CFBr-Gruppe fester binden als an die CF₂Br-Gruppe, was auch mit dem kleineren Abstand (d.h. mit der stärkeren Wechselwirkung) übereinstimmt, den man für die intermolekulare Br⁻···Br-C-Wechselwirkung im festen Zustand findet.
- [27] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 100.
- [28] Während der Wert der von uns gemessenen CF₂Br-Bindungslänge mit 1.910(12) Å dem in der Gasphase mit Elektronenbeugung gemessenen Wert von 1.922(13) Å^[29] sehr ähnlich ist, wurde eine beträchtliche Verlängerung der CF-Br-Bindung festgestellt (1.959(8) Å in **3** im Vergleich zu 1.908(13) Å für **2** in der Gasphase). Dies stimmt mit einer stärkeren Wechselwirkung am der Bindungsstelle mit dem sekundären C-Atom (Br⁻···Br-CF) im Vergleich zu der am primären C-Atom (Br⁻···Br-CF₂) überein.
- [29] L. Postmyr, *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, 77.
- [30] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1258.
- [31] A. Farina, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [32] Ergebnisse aus Fourier-Methoden legen in Übereinstimmung mit der Analyse der Abstände N···Br und H···Br sowie der C-N-Bindungslängen nahe, daß das Ammonium-H-Atom an das Atom N(16) der konkaven Molekülseite gebunden ist und dort durch das freie Elektronenpaar am Atom N(1) gehalten wird, das ebenfalls in diese Richtung weist. In reinem **1** wird statt dessen wahrscheinlich eher das Atom N(1) protoniert.^[31]
- [33] C. Wakselman, A. Lantz in *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. E. Tatlow), Plenum, New York, **1994**.
- [34] Kürzlich wurden durch Verwendung von Verbindungen mit niedrigem Fluorgehalt Fortschritte erzielt,^[35] doch bei Derivaten mit höherem Fluorgehalt und bei perfluorierten Verbindungen gibt es weiterhin größere Schwierigkeiten. So ist Desfluran ein im klinischen Einsatz befindliches Narkosemittel, dessen rechtsdrehender Form die R-Konfiguration zugeordnet wurde.^[36] Nach der Röntgenstrukturanalyse wurde ihm nun aber die S-Konfiguration zugewiesen.^[37]
- [35] Y. Takeuchi, T. Takahashi in *Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-Organic Compounds, Stereochemical Challenges and Biomedical Targets* (Hrsg.: V. A. Soloshonok), Wiley, New York, **1999**.
- [36] P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.* **1993**, 82, 791.
- [37] V. Schurig, M. Juza, B. E. Green, J. Horakh, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1680.
- [38] Das eudismische Verhältnis, das das flüchtige Narkosemittel Halothan (1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethan) aufweist,^[39] wird auf dessen Bindung an ein Rezeptorprotein zurückgeführt.^[5] Die enantioselektive Erkennung, an der die Bromatome von **2** im Mischkristall **3** beteiligt sind, entspricht der Beteiligung der Bromatome von Halothan als Elektronenacceptorstelle im Komplex mit einer Donorstelle des Peptids.
- [39] M. M. Sedensky, H. F. Cascorbi, J. Meinwald, P. Radford, P. G. Morgan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 10054; M. M. Sedensky, H. F. Cascorbi, J. Meinwald, P. Radford, P. G. Morgan, *Prog. Anesthesiol. Mech.* **1995**, 220 [*Chem. Abstr.* **1997**, 124, 106260].

Donor/Acceptor-Metallocene: ein neues Strukturprinzip im Katalysatordesign**

K. Aleksander Ostoja Starzewski,* W. Mark Kelly, Andreas Stumpf und Dieter Freitag

Dr. Pol Bamelis zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallocene wurden schon bald nach ihrer Entdeckung und Strukturaufklärung^[1] als wohldefinierte metallorganische Spezies in der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation mit Alkylaluminiumhalogenid-Cokatalysatoren eingesetzt.^[2] Aber erst mit den spektakulären Arbeiten von Sinn, Kaminsky, Brintzinger, Ewen und anderen zur Steigerung der Katalysatoraktivität bei der Olefinpolymerisation durch Aluminoxane^[3] und zur Realisierung der Stereospezifität in der Propenpolymerisation mit homogenen stereorigiden C₂-symmetrischen Ansametallocenen^[4] begann das neue Zeitalter einer weltweit einsetzenden Polyolefin-Katalysatorforschung. Deren Ergebnisse betreffen einen Weltmarkt von mehr als 170 Millionen Tonnen Polymere, von denen fast die Hälfte Polyolefine ausmachen.^[5]

Die bis dato entwickelten Metallocen-Katalysatoren lassen sich in zwei große Klassen unterteilen: 1. unverbrückte und 2. kovalent verbrückte Sandwichverbindungen.^[6]

Die Katalysatoren der 1. Gruppe sind für die Polymerisation des kleinen Ethylenmoleküls hochaktiv.^[7a] Ein begrenzter Einbau von α -Olefinen (Propen, Buten, Hexen) bei der Herstellung von kurzkettenverzweigtem Niederdruckpolyethylen (LLDPE) ist möglich.^[7d-g] Die Homopolymerisation der α -Olefine mit drei oder mehr C-Atomen läuft mit stark verminderter Aktivität und liefert überwiegend niedermolekulare Produkte.^[7a,c] Möglichkeiten zur Stereokontrolle sind in dieser Gruppe unzureichend.^[7b]

Die Katalysatoren der 2. Gruppe erzwingen und definieren durch kovalente Verbrückung der beiden Ringe einen kleineren Zentroid-Metall-Zentroid-Winkel, so daß auch sterisch anspruchsvollere Monomere ungehindert verknüpft werden können.^[6] Bei der Copolymerisation gelingt ein hoher Comonomereinbau mit statistischer Verteilung (Very-low-density-Polyethylen (VLDPE), Cycloolefin-Olefin-Copolymere (COC), Ethen-Propen-Ethylennorbornen-Kautschuk (EPDM)).^[6c, 7d,g] Besonders geeignet sind solche Katalysatoren zur Homopolymerisation von Propen, aber auch von höheren α -Olefinen. Strukturoptimierte Ansaverbindungen spezieller Symmetrie (C₂, C_s) ermöglichen dabei eine nahezu

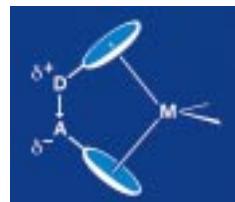
[*] Dr. Dr. habil. K. A. Ostoja Starzewski
Bayer AG, Zentrale Forschung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
D-51368 Leverkusen
Fax: (+49) 214-30-81836
E-mail: Aleksander.OstojaStarzewski.ao@bayer-ag.de
Dr. W. M. Kelly,^[+] Dr. A. Stumpf, Dr. D. Freitag
Bayer AG

[+] Gegenwärtige Adresse:
NOVA Chemicals (Kanada)

[**] Wir danken Herrn Dr. Stefan Altmann und Frau Waltraud May für die temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen, Herrn Dr. Thomas Fäcke und Herrn Dietmar Wiegel für die 2D-NMR-Untersuchungen sowie Herrn Dr. Jordi Benet-Buchholz und Herrn Dr. Axel Göhrt für die Röntgenstrukturanalysen.

perfekte Stereokontrolle für isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen (iPP bzw. sPP).^[8]

In Fortführung unserer Untersuchungen über Ylid-Nickel-Polymerisationskatalysatoren für lineares und verzweigtes Polyethylen^[11b-g] berichten wir im folgenden über eine neue Metallocen-Katalysatorklasse: die Donor/Acceptor(D/A)-Metallocene (Schema 1). In diesen trägt jeweils ein π -Ligand eines Sandwichkomplexes einen Donor-substituenten mit freiem Elektronenpaar und der andere π -Ligand einen Acceptor-substituenten mit Elektronenpaarlücke. Hierdurch entsteht zwischen beiden π -Liganden spontan eine stark polarisierte koordinative $D^+ \rightarrow A^-$ -Bindungswechselwirkung.



Schema 1. Donor/Acceptor-Metallocene.

Die Rotation der Ringe gegeneinander wird wirkungsvoll behindert und gleichzeitig der Öffnungswinkel des Metallocens beeinflusst. Dieses in der Metallocenkatalyse neuartige Strukturkonzept bietet eine breite Palette von zusätzlichen Steuerungsinstrumenten. So können unterschiedliche Donoratome (z.B. O, N, P), unterschiedliche Acceptoratome (z.B. B, Al) und deren jeweilige Substituenten zur Optimierung des katalytischen Verhaltens herangezogen werden.

Im vorliegenden Fall handelt es sich um das erste Zirconocen mit starker koordinativer P→B-Wechselwirkung. Durch schrittweise Umsetzung von Zircontetrachlorid mit dem silylierten Donorliganden $Me_2P(Cp)SiMe_3$ ($Cp = C_5H_4$) zum Donor-Halbsandwichkomplex $[Me_2P(Cp)ZrCl_3]$ und anschließende Umsetzung mit dem silylierten Acceptorliganden $Cl_2B(Cp)SiMe_3$ ^[9] entsteht das D/A-Metallocen $[(Me_2P(Cp))\{Cl_2B(Cp)\}ZrCl_2]$ **1**.

Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man **1** in Form nadelförmiger Kristalle. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 1 dargestellt.^[10] Sie zeigt ein Bis(cyclopentadienyl)zirconocen, dessen Ringe durch eine $Me_2P \rightarrow BCl_2$ -Wechselwirkung verbrückt sind. Die P-B-Bindungslänge beträgt 198 pm und der Zentroid-Metall-Zentroid-Winkel 127.9°. Die Struktur weist keine Spiegelebene auf; sie ist C_1 -symmetrisch. Im kristallinen Zustand ist das Molekül chiral und liegt als Enantiomerenpaar vor.

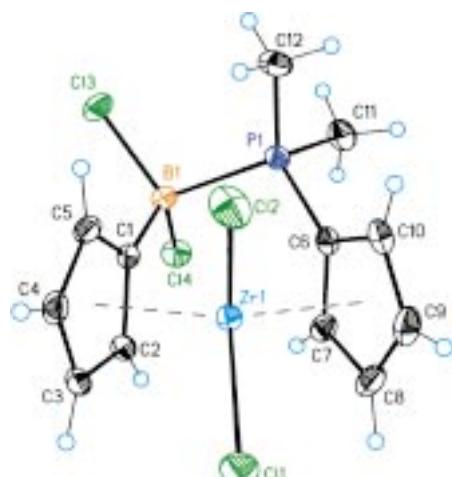


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Multikern-NMR-Untersuchungen belegen das Vorhandensein der D/A-Brücke auch in Lösung. Das 1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt auf der NMR-Zeitskala im dynamischen Mittel eine spiegelsymmetrische Struktur, d.h. jeweils nur zwei Signale für jeden Cp-Ring und nur ein Signal für die P-gebundenen Methylgruppen. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum tritt das Signal des α -Ringkohlenstoffatoms in Nachbarschaft zum vierfach koordinierten P-Atom mit $\delta = +104$ bei höherem Feld auf, was im Einklang mit einem Phosphonium-Cyclopentadienylid-Liganden steht. Zum Vergleich mit NMR-Daten von freien und komplexierten Ylidliganden siehe Lit. [11a, b, d]. Die ringverbrückende dative P→B-Wechselwirkung wird direkt im ^{11}B -NMR-Spektrum sichtbar durch eine gut aufgelöste $^{31}P\text{-}^{11}B$ -Kopplung von 120 Hz. Die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals im Vergleich zu dem des silylierten D-Liganden und die Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals relativ zu dem des silylierten A-Liganden um jeweils ca. 50 ppm ist mit einer erniedrigten Elektronendichte am Phosphor- und einer erhöhten Elektronendichte am Boratom in Einklang. Die polare D-A-Brücke ist im vorliegenden Fall thermisch sehr stabil; so ist das 1H -NMR-Spektrum in Dideuterotetrachlor Ethan auch bei 100 °C hinsichtlich des zuvor beschriebenen qualitativen Erscheinungsbilds und der Größe der $^{31}P\text{-}^1H$ -Kopplung unverändert.

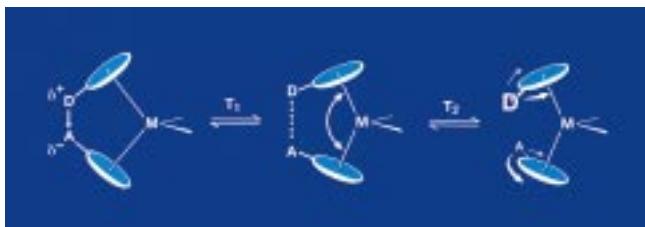
Das D/A-Metallocen **1** ist unter Methylaluminoxan(MAO)-Aktivierung ein hochwirksamer und thermisch robuster Katalysator der Ethen-Polymerisation. Er katalysiert beispielsweise bei einer Polymerisationstemperatur von 100 °C und einem Ethendruck von 10 bar die Bildung von hochmolekularem Polyethylen (PE) mit einer Katalysatoraktivität von ca. 118 Tonnen PE pro mol Katalysator und Stunde.

Das Entwicklungspotential der hier vorgestellten Katalysatorklasse sei am Beispiel der Polymerisation zu isotaktischem Polypropylen (iPP) aufgezeigt. Während die Herstellung von hochschmelzendem iPP hoher Taktizität und hoher Molekülmasse mit den bisherigen Metallocenkatalysatoren erst gelingt, wenn diese synthetisch aufwendige Substitutionsmuster aufweisen,^[6, 7a, 8a,b] ist diese Zielsetzung mit einem einfachen Bis(indenyl)zirconocen, bei dem die *rac*-Liganden-anordnung durch D/A-Wechselwirkung fixiert wird und auch unter Cokatalysatoreinwirkung im Katalysezyklus intakt bleibt, leicht erreichbar: Unter Verwendung von *rac*- $[(Et_2P(2\text{-Me-ind}))\{Cl_2B(2\text{-Me-ind})\}ZrCl_2]$ **2**, welches mit Triisobutylaluminium/Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat aktiviert wurde, erhält man bei Raumtemperatur unter 2 bar Propen in Toluol hochisotaktisches Polypropylen mit einem Isotaktizitätsindex von 97 %, isotaktische *mmmm*-Pentaden von 92 % (Fehlinserationen nicht nachweisbar), einer differenzkalorimetrisch (DSC) bestimmten Schmelztemperatur T_m von 161/158 °C (1. bzw. 2. Aufheizung) und einer mittleren, viskosimetrisch bestimmten Molekülmasse M_v von $422\,000 \text{ g mol}^{-1}$. Zum direkten Vergleich mit anderen Metallocenkatalysatoren sei auf Lit. [7a, 8a] verwiesen. Bei einer entsprechenden Polymerisation in Masse, d.h. ohne Lösungsmittel, steigen die polymeranalytischen Kenndaten: Isotaktizitätsindex 98 %, *mmmm*-Pentadenhäufigkeit 94 %, $T_m = 165/158$ °C und $M_v = 2.0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (!). Durch Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf ca. 50 °C

sinkt die Molekülmasse auf $M_v = 434\,000 \text{ g mol}^{-1}$, der Isotaktilitätsindex auf 92 % und die *mmmm*-Pentadenhäufigkeit auf 82 %. Da die Schmelztemperatur T_m mit 158/154 °C jedoch sehr hoch bleibt,^[8a] ist dies ein Hinweis auf die Entstehung ataktischer Propylensequenzen neben langen isotaktischen. Auch hier sind keine Fehlininsertionen durch 2,1- oder 1,3-Einbau nachweisbar.

Die vielfältigen elektronischen und sterischen Möglichkeiten der D- und A-Bausteine und die justierbare D → A-Bindungsstärke bieten faszinierende Möglichkeiten, Architektur und Eigenschaftsprofil der Katalysatoren zu modellieren. So beträgt die P⁺ → B⁻-Brückenlänge der D/A-Verbindung **1** 198 pm und die N⁺ → B⁻-Brückenlänge im D/A-Titanocen $\left[\{\text{Me}_2\text{N}(\text{Cp})\}\{\text{Me}_2\text{B}(\text{Cp})\}\text{TiCl}_2\right]$ **3** 174 pm.

Die hier vorgestellten Katalysatoren sind Prototypen der neuen D/A-Metallocen-Katalysatorklasse. Spezifisch optimierte Substitutionsmuster ergeben hervorragende Eigenschaften für die Synthese von hochschmelzenden, hochkristallinen Thermoplasten, amorphen Thermoplasten mit hoher Glasübergangstemperatur sowie Polyolefinelastomeren mit tiefer Glasstufe. So gelingt die statistische Copolymerisation von Ethen und Propen in jeder gewünschten Zusammensetzung ebenso wie der Einbau sperriger Cycloolefine etwa im Ethen-Propen-Ethylennorbornen (EPDM-Kautschuk) oder in amorphen Cycloolefin-Olefin-Copolymeren (COCs).^[12b-d] Darüber hinaus sind Sequenzpolymere, z. B. (EPDM-PE)_n, zugänglich, deren Bildung mit temperaturabhängigen Gleichgewichtszuständen (Schema 2) erklärt werden kann. Die Katalysatorklasse wurde weltweit zum Patent angemeldet.^[12a]



Schema 2. Gleichgewichte zwischen Donor/Acceptor-Metallocenen mit verbrückter und unverbrückter Struktur.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter streng anaeroben Bedingungen und unter Verwendung von Schlenk-Techniken oder der Hochvakuumtechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit Argon gesättigt. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zum jeweiligen Standard (¹H: Tetramethylsilan, ¹¹B: Bortrifluorid-Etherat, ¹³C: Tetramethylsilan, ³¹P: 85proz. Phosphorsäure) angegeben. Negative Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu höherem Feld.

1: In einem Schlenk-Kolben wurde 0.1 mol Trimethylsilylcyclopentadien (Fluka) mit 700 mL wasserfreiem Diethylether verdünnt und auf –20 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 0.1 mol Butyllithium (2.5 M in Hexan) tropfenweise zugegeben und die entstehende Suspension bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C 0.1 mol Dimethylchlorphosphan in 50 mL Diethylether zugetropft und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur ca. 14 h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und dann der Rückstand in 200 mL Hexan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der silylierte Donorligand Me₂P(Cp)SiMe₃ bei 10^{–2} Torr umkondensiert.

Eine Lösung von 0.07 mol des silylierten Donorliganden in 100 mL Toluol wurde in ca. 3 h zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 0.07 mol

Zirconiumtetrachlorid in 200 mL Toluol getropft und die gelbe Suspension ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Der schwerlösliche, gelbe Donor-Halbsandwichkomplex wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen, im Vakuum (10^{–3} Torr) getrocknet und mit silyliertem Acceptorliganden zum D/A-Metallocen umgesetzt. Dazu wurde 0.01 mol des Donor-Halbsandwichkomplexes in 200 mL Toluol suspendiert und bei 0 °C 0.01 mol Cl₂B(Cp)-SiMe₃^[9] in 40 mL Toluol langsam zugetropft. Nach Weiterreaktion (ca. 14 h) bei Raumtemperatur wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingeeengt und im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Durch Umkristallisieren aus Toluol wurde das D/A-Metallocen in Form feiner Nadeln für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen.

Röntgenstrukturanalyse von **1**: $d(\text{P}-\text{B}) = 198.25(13) \text{ pm}$, $d(\text{Zentroid}(\text{Cp})-\text{Zr}) = 221.5 \text{ pm}$; $d(\text{Zr-Zentroid}(\text{Cp}_B)) = 219.2 \text{ pm}$; Winkel(Zentroid-Zr-Zentroid) = 127.9°; Winkel(Cl-Zr-Cl) = 96.562(12)°; ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -7.7 \text{ (m)}$; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -0.1 \text{ (d, } ^1J^{({}^3\text{P}, {}^{11}\text{B})} = 120 \text{ Hz)}$; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = +8.7 \text{ (d, } ^1J^{({}^3\text{P}, {}^{13}\text{C})} = 41 \text{ Hz, CH}_3), +104.1 \text{ (d, } ^1J^{({}^3\text{P}, {}^{13}\text{C})} = 66 \text{ Hz, Cp}_B\text{-}\alpha\text{-C}), +119.4 \text{ (s, Cp}_B\text{-}\beta\text{-C), +120.2 (d, } ^2J^{({}^3\text{P}, {}^{13}\text{C})} = 8 \text{ Hz, Cp}_B\text{-}\beta\text{-C), +123.2 (d, } ^3J^{({}^3\text{P}, {}^{13}\text{C})} = 7 \text{ Hz, Cp}_B\text{-}\gamma\text{-C), +125.7 (s, Cp}_B\text{-}\gamma\text{-C); } ^1\text{H-NMR (400 MHz, CD}_2\text{Cl}_2): \delta = +1.94 \text{ (d, } ^2J^{({}^3\text{P}, {}^1\text{H})} = 12.0 \text{ Hz, CH}_3), +6.56 \text{ (m, Cp}_B\text{-}\beta\text{-H), +6.74 (pseudo-q, 3 Hz, Cp}_B\text{-}\gamma\text{-H), +6.79 (pseudo-t, 3 Hz, Cp}_B\text{-}\gamma\text{-H), +7.01 (pseudo-q, 3 Hz, Cp}_B\text{-}\beta\text{-H). Die Zuordnung erfolgte aufgrund der } ^1\text{H-NOESY, } ^1\text{H-}^{13}\text{C-HMQC- und } ^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC-2D-NMR-Spektren.$

2: Bei 0 °C wurden zu einer Lösung von 0.147 mol 2-Methylinden in 350 mL Diethylether 59 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in Hexan) getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und 1 h gerührt. Dann wurden 0.147 mol Diethylchlorphosphan bei 0 °C tropfenweise zugegeben, und die hellgelbe Suspension wurde bei Raumtemperatur noch ca. 1 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wurden weitere 59 mL *n*-Butyllithiumlösung zugetropft, und es wurde bei Raumtemperatur ca. 1 h gerührt, bevor bei 0 °C 0.148 mol Tributylchlorstannan zugetropft wurden. Nach ca. 1.5 h Röhren wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in 100 mL Hexan aufgenommen, und ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb der stannylierte Donorligand Tributylstannyldiethylphosphanyl-2-methylinden als gelbes Öl zurück (Ausbeute ca. 80 %, ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -36.0$), welches bei –30 °C zu einer äquivalenten Menge Zirconiumtetrachlorid in Dichlormethan gegeben wurde und unter 5 h Röhren bei 25 °C den unlöslichen Donor-Halbsandwichkomplex als gelbes Pulver gab. Die Reinigung erfolgte durch Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan. Ausbeute 78 %.

In Analogie zum D/A-Metallocen **1** wurden 0.019 mol des silylierten Acceptorliganden Trimethylsilyldichlorboranyl-2-methylinden in 50 mL Toluol zu einer Suspension des Donor-Halbsandwichkomplexes Diethylphosphanyl-2-methylinden-zirconiumtrichlorid in 350 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erhitzt und 24 h gerührt. Nach Abkühlen und Filtration wurden 300 mL Hexan zur klaren, orangefarbenen Lösung gegeben. Von einem an der Glaswand sich abscheidenden, orangefarbenen Öl wurde abdekantiert, die klare, gelbe Lösung eingeeengt und auf ca. –25 °C abgekühlt. Die *rac*-Verbindung **2** bildete sich als hellgelbes Pulver. ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = +21.4$; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = +3.7 \text{ (d, } ^1J^{({}^3\text{P}, {}^{11}\text{B})} = 108 \text{ Hz)}$; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = +8.14 \text{ (d, } J = 8.6 \text{ Hz, 1H), +7.96 (d, } J = 8.9 \text{ Hz, 1H), +7.47 \text{ bis 7.05 (verschiedene überlappende Multiplets, 6H), +6.53 (d, } J = 1.9 \text{ Hz, 1H), +6.47 (s, 1H), +3.0 \text{ bis 2.55 (verschiedene überlappende Multiplets, 4H), +2.21 (s, 3H), +2.08 (s, 3H), +1.44 (m, 3H), +1.07 (m, 3H).$

Trimethylsilyldichlorboranyl-2-methylinden: 500 mL Hexan und 70 mL Butyllithium in Hexan (2.5 M) wurden in einen 1000-mL-Kolben vorgelegt und 0.175 mol 2-Methylinden bei Raumtemperatur zugetropft; das Gemisch wurde ca. 14 h gerührt. Dann wurden 0.18 mol Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur zugetropft; es wurde weitere 8 h gerührt. LiCl wurde abfiltriert, und 70 mL Butyllithiumlösung (2.5 M in Hexan) wurden zum klaren Filtrat gegeben. Nach weiterem, ca. 14 h Röhren wurden erneut 0.18 mol Trimethylsilylchlorid zugegeben, und es wurde weitere 8 h gerührt. LiCl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bis(trimethylsilyl)2-methylinden blieb als farbloses Öl zurück. Ausbeute: 85 %. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = +7.51 \text{ (1H, d, } J = 7.7 \text{ Hz), +7.38 (d, } J = 7.5 \text{ Hz, 1H), +7.19 (t, } J = 7.4 \text{ Hz, 1H), +7.08 (t, } J = 7.3 \text{ Hz, 1H), +3.54 (s, 1H), +2.32 (s, 3H), +0.41 (s, 9H), 0.0 \text{ (s, 9H). 0.096 mol$

Bis(trimethylsilyl)-2-methylinden wurden in einem 250-mL-Schlenk-Kolben, der mit einem Trockeneisktüher (-30°C) versehen war, vorgelegt. Dazu wurden 0.096 mol Bortrichlorid gegeben, und die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur und weitere 6 h bei 55°C gerührt. Das abgespaltene Trimethylchlorsilan wurde im Vakuum entfernt, wobei das Rohprodukt als braunes Öl zurückblieb. Eine Destillation von Kühlfalle zu Kühlfalle im Ölpumpenvakuum lieferte den silylierten Acceptorliganden als farblosen, klebrigen Feststoff. Ausbeute ca. 75 %. $^{11}\text{B}[\text{H}]\text{-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = +50.0$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = +8.09$ (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), +7.37 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), +7.26 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), +3.89 (s, 1H), +2.61 (s, 3H), 0.0 (s, 9H).

3: Eine Lösung von 0.18 g (0.7 mmol) Dimethylboranylcylopentadienyl-titantrichlorid^[9b] in 10 mL Toluol wurde bei -20°C in 10 min zu einer Suspension von 0.081 g (0.7 mmol) *N,N*-Dimethylaminocyclopentadienyl-lithium^[9c] in 10 mL Toluol gegeben, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur innerhalb von 2 h wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Wiederauflösung des entstandenen roten Pulvers in 10 mL warmen Toluol und Abfiltrieren von unlöslichem Material wurde die Lösung ca. 14 h im Kühlenschrank aufbewahrt, wobei sich 0.1 g rote Nadeln bildeten (43 % Ausbeute). $^{11}\text{B}[\text{H}]\text{-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = +20.3$ (br.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = +7.00$ (t, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H), +6.47 (t, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H), +6.41 (t, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H), +6.26 (t, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H), +2.97 (s, 6H), +0.42 (s, 6H); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = +6.85$ (t, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H), +6.15 (t, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H), +6.10 (t, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H), +5.57 (t, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H), +1.98 (s, 6H), +0.35 (s, 6H).

Ethen-Polymerisation: In einen im Vakuum ausgeheizten, trockenen, sauerstofffreien, magnetisch gerührten 300-mL-V4A-Stahlautoklaven wurden 100 mL wasserfreies, argongesättigtes Toluol überführt. Der Autoklav wurde auf 100°C erwärmt, der Katalysator injiziert und der Ethylendruck auf 10 bar eingestellt. Als Katalysator wurden 0.1 μmol **1**, das mit 1.0 mmol MAO in 0.66 mL Toluol 1 h präformiert worden war, verwendet. Die Innentemperatur stieg unter Luftkühlung von 100 auf 105°C . Nach 30 min wurde die Polymerisation abgebrochen. Nach Entspannen des Autoklaven wurde die Reaktionsmischung in 450 mL Ethanol und 50 mL konzentrierte wäßrige Salzsäure gegeben und ca. 14 h gerührt, das Polymer abfiltriert, mit Ethanol gründlich gewaschen und bei 100°C im Vakuum-Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die PE-Ausbeute betrug 5.9 g, was einer Katalysatoraktivität von ca. 118 Tonnen Polymer pro mol Zirconocen und Stunde entspricht. Die Grenzviskosität $[\eta]$ (in *ortho*-Dichlorbenzol bei 140°C) betrug 1.64 dL g^{-1} was einer mittleren Molekülmasse M_v von 106 kg mol^{-1} entspricht. Das DSC-Schmelzmaximum betrug 136°C in der 2. Aufheizung.

Propen-Polymerisation: In einen im Vakuum ausgeheizten, trockenen, sauerstofffreien, magnetisch gerührten 300-mL-V4A-Stahlautoklaven wurden 100 mL wasserfreies, argongesättigtes Toluol und 0.5 mL einer 1 M Triisobutylaluminium/Toluol-Lösung überführt. Anschließend wurden 1 μmol **2**, welches 30 min mit 0.1 mmol Triisobutylaluminium (1 M in Toluol) präformiert worden war, und 4 μmol Dimethylaniliniumtetraakis-(pentafluorphenyl)borat in 1 mL Chlorbenzol injiziert, und es wurde bei Raumtemperatur unter 2 bar Propendruck polymerisiert. Nach 30 min wurde die Polymerisation abgebrochen. Der Autoklaveninhalt wurde in 450 mL Ethanol und 50 mL konzentrierte Salzsäure gegeben und das Gemisch 2 h gerührt. Das weiße Polypropylen wurde abfiltriert, gründlich mit Ethanol gewaschen und im Vakuum-Trockenschrank bei ca. 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die iPP-Ausbeute betrug 3.5 g, was einer Katalysatoraktivität von ca. 7 t Polymer pro mol Zirconocen und Stunde entspricht. Die Grenzviskosität $[\eta]$ wurde in *ortho*-Dichlorbenzol bei 140°C gemessen. Sie betrug 2.30 dL g^{-1} , was gemäß der $[\eta]/M_v$ -Beziehung für isotaktisches Polypropylen^[9d] einer mittleren Molekülmasse M_v von 422 kg mol^{-1} entspricht. Die thermoanalytischen Untersuchungen (DSC) wurden in zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen im Temperaturbereich -30°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 20 K min^{-1} aufgeheizt, mit 320 K min^{-1} auf die Anfangstemperatur der 2. Aufheizung abgeschreckt und erneut mit 20 K min^{-1} aufgeheizt. Die Schmelzmaxima der 1. und 2. Aufheizung lagen bei 161 bzw. 158°C , die Schmelzenthalpien bei 108 bzw. 90 J g^{-1} . Die $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Mikrostruktur ergab einen Isotaktizitätsindex von 97.2 % sowie einen Anteil an isotaktischen *mm*-Triaden von 95.6 %, an ataktischen *mr/rm*-Triaden von 3.2 % und an syndiotaktischen *rr*-Triaden von 1.2 %. Der Anteil an isotaktischen

mmmm-Pentaden betrug 92.2 %. Die Statistik der Pentadenanalyse belegt, daß die Polymerisation enantiomeric-site-kontrolliert verläuft.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen von Polypropylen bei 100°C in Dideuterotetrachlorethan erfolgte an einem Bruker-DRX-400-Spektrometer mit einem 5-mm-QNP-Probenkopf mit dem Lösungsmittel ($\delta = 73.88$) als Referenz.

Eingegangen am 1. April 1999 [Z 13235]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2439–2443

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Homogene Katalyse • Metallocene • Polymerisationen

- [1] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1952**, *22*, 620; b) G. Wilkinson, I. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281; c) P. L. Pauson, *Quart. Rev.* **1955**, *9*, 391; d) siehe auch *Metallocenes* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, zit. Lit.
- [2] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975; b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072; D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81; c) J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86; d) W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953; e) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488; f) J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci. Part A* **1963**, *1*, 1839.
- [3] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [4] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1982**, *232*, 233; b) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355; c) W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [5] a) W. Wunderlich, *CHEManager* **1997**, *1*, 6; b) W. Wunderlich, *CHEManager* **1998**, *2*, 6.
- [6] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; b) P. Burger, K. Hartmann, H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127; c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [7] a) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spalek, J. Rohrmann, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643; b) N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 2703; c) H. Frauenrath, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 391; d) J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 1585; *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, *36*, 319, zit. Lit.; e) R. Quijada, J. Dupont, M. S. Lacerda Miranda, R. B. Scipioni, G. B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3991; f) C. Lehtinen, P. Starck, B. Löfgren, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, *35*, 307; g) J. Suhm, M. J. Schneider, R. Mülhaupt, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 215.
- [8] a) W. Spalek, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347; b) W. Spalek, M. Antberg, M. Aulbach, B. Bachmann, V. Dolle, S. Haftka, F. Kübler, J. Rohrmann, A. Winter in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 83–97; c) J. Ewen, M. J. Eldes in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 99–109; d) A. Razavi, D. Verecke, L. Peters, K. D. Dauw, L. Nafpliotis, J. L. Atwood in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 111–147.
- [9] a) P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organometal. Chem.* **1979**, *169*, 327; b) P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organometal. Chem.* **1979**, *169*, 373; c) M. Bernheim, G. Boche, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1043, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1010; d) C. M. L. Atkinson, R. Dietz, *Macromol. Chem.* **1976**, *177*, 213.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: Bruker-Smart-CCD-Flächendetektor-system, Mo_{Ka} -Strahlung, Graphitmonochromator, Rigaku-Drehanode M18HF (betrieben bei 50 kV, 100 mA). Die Reflexe wurden bei 153 K an einem schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ unter inertem Öl (RS3000; Riedel-de Haen) bis $2\theta_{\text{max}} = 61^{\circ}$ aufgenommen. Die Daten wurden mit den Programmen SAINT (Datenreduktion, SAINT-NT V5.0) und SADABS (Absorptionskor-

rektur) bearbeitet. Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit SHELXTL (NT-Version V5.1) durchgeführt. $C_{12}H_{16}B_1Cl_4P_1Zr_1$, $M_r = 433.03$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.6429(5)$, $b = 8.3296(3)$, $c = 13.3791(5)$ Å, $\beta = 103.6560(10)^\circ$, $V = 1585.71(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.814$ Mg m⁻³, $\mu = 1.449$ mm⁻¹, 17987 gemessene Reflexe, 4834 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0264$) und 4245 beobachtete ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0171$, $wR2 = 0.0436$ (alle Daten), GOF = 1.020 für 228 Parameter. Max./min. Restelektronendichte 0.436/-0.305 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118714“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] a) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus* **1976**, 6, 177; b) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 599; c) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 63; d) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations—Ziegler Natta and Metathesis Polymerization* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**; e) K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasiliou in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**; f) W. C. Kaska, K. A. Ostoja Starzewski in *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley, New York, **1993**; g) K. A. Ostoja Starzewski in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Bräntzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 497–505, zit. Lit.
- [12] a) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), WO-A 98/01455 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 115367]; b) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, (Bayer AG), WO-A 98/01487 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 141901]; c) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), PCT WO 98/01484 (Anmeldedatum 2. Juli 1997) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 141177]; d) K. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein Ge-Zeolithanalogon mit Übergangsmetallkomplexe enthaltenden Tunneln**

Concepción Cascales, Enrique Gutiérrez-Puebla,* Marta Iglesias, M. Angeles Monge* und Caridad Ruiz-Valero

Kristalline mikroporöse Materialien werden häufig als Katalysatoren, Ionentauscher und Adsorbentien verwendet. Seit der Entdeckung der Zeolithe sind viele natürliche sowie synthetische Zeolithe,^[1–4] Silicapolymorphe, auf Alumophosphaten basierende Molekularsiebe und mikroporöse Verbindungen, die aus MO₄-Einheiten aufgebaut sind (M = Al, Si),^[5–8] hergestellt worden.

[*] Dr. E. Gutiérrez-Puebla, Dr. M. A. Monge, Dr. C. Cascales, Dr. M. Iglesias, Dr. C. Ruiz-Valero
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 913720623
E-mail: nines@immmx1.icmm.csic.es
enrique@immmx1.icmm.csic.es

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen CICYT unterstützt (MAT98-1735-E, DGESIC PB97-1200). Wir danken Prof. I. Rasines für hilfreiche Anmerkungen.

Wie Silicium- weisen auch Germaniumatome in Oxiden die Neigung auf, von Sauerstofftetraedern umgeben zu sein, die mit anderen über Ecken verknüpft sind und so größere Baueinheiten bilden; tatsächlich sind einige Verbindungen der beiden Elemente isomorph. Allerdings können die Strukturen germaniumhaltiger Zeolithanaloga aus GeO₄-Tetraedern, GeO₆-Oktaedern und in manchen Fällen auch trigonalen GeO₅-Bipyramiden aufgebaut sein. Daher überrascht es, daß so wenige mikroporöse Germanate bekannt sind. Unseres Wissens sind die einzigen vollständig charakterisierten Systeme die auf den Pharmacosideritstrukturen basierenden^[8–16] sowie jene, in denen einige der Germaniumatome fünfach koordiniert sind.^[17, 18] Nichtsdestoweniger scheint das Interesse an diesen Verbindungen im letzten Jahr zugenommen zu haben. Wir berichteten hier über das neue (NH₄)₂GeO₁₅ (ICMM-1),^[19] das erste mikroporöse Material mit Neunringen. Vor kurzem wurden neuartige mikroporöse Germanate^[20, 21] und Gallogermanate^[22–24] beschrieben. Diese Verbindungen weisen alle Gerüststrukturen sowie viele Eigenschaften von Zeolithen auf.

Wir verwendeten unsere Synthesestrategie zur Herstellung neuartiger, zeolithartiger Germanate, wobei wir das Verhältnis von GeO₆-Oktaedern zu GeO₄-Tetraedern variierten, um unterschiedlich geladene Gerüste zu erhalten, ohne ein dreiwertiges Kation einführen zu müssen. Hier berichten wir über die neuartigen Verbindungen (NH₄)⁺[M(NH₃)₂]⁺(Ge₉O₁₉)²⁻ ICMM-2 (M = Cu, Ag). Diese sind unseres Wissens die ersten mikroporösen Germanate, die Übergangsmetallkomplexe in den Kanälen enthalten. Weiterhin sind sie das Ergebnis unserer Versuche, Metalle während der Hydrothermalsynthese des zeolithartigen Feststoffs in diesen einzubringen. Wie im Fall von ICMM-1 liegt damit eine neuartige Verbindungsklasse mit zeolithartigen Strukturen vor, Verbindungen vom ICMM-2-Typ sind bisher weder als Silicate noch als Phosphate hergestellt worden.

Die relativen Stabilitäten von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen in wässrigen Lösungen hängen sehr stark vom vorhandenen Anion und anderen anwesenden Liganden ab. In Kristallen sind sie je nach Art der benachbarten Atome und des vorhandenen Lösungsmittels sehr verschieden. Bei unserer Synthese reduzieren die im Reaktionsmedium vorhandenen Amine die Cu^{II}- zu Cu^I-Ionen, und ebenfalls vorhandenes Ammoniak verhindert die Disproportionierung zu Cu⁰ und Cu^{II}. So wird das [Cu(NH₃)₂]⁺-Ion stabilisiert und in den Kristall eingebaut, um die Ladung des anionischen Gerüsts teilweise zu kompensieren.

Sowohl die Cu- als auch die Ag-Verbindungen wurden hydrothermal unter Verwendung von Reaktionslösungen synthetisiert, die GeO₂, Cu(NO₃)₂·3H₂O bzw. Ag(NO₃), Ammoniak, Wasser und, um große Kristalle zu erhalten, Ethylenglycol im Verhältnis 1:0.1:2:2:0.1 enthielten; im Fall der Cu-Verbindung wurden außerdem Propylamin und Pyridin (0.3:1) zugesetzt. Die Mischungen wurden sechs Tage auf 180 °C erhitzt. Einzelne Reaktionsbedingungen wurden variiert; besonders intensiv wurde untersucht, wie sich andere Reaktionstemperaturen und -zeiten auswirken. Die kubischen und plättchenartigen Kristalle des erhaltenen Produkts wurden als Kristalle der Titelverbindung (Ausb. ca. 70%) sowie als die bekannte kubische Phase mit Pharmacosiderit-