

# Synthese und Charakterisierung von $C_1$ - und $C_2$ -verbrückten Bis(flourenyl) komplexen des Zirconiums und Hafniums und deren Anwendung bei der katalytischen Olefinpolymerisation

Bernd Peifer <sup>a</sup>, M. Bruce Welch <sup>b</sup>, Helmut G. Alt <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany*

<sup>b</sup> *Phillips Petroleum Company, Bartlesville, OK 74004, USA*

Eingegangen 21 April 1997

## Abstract

The addition of *n*-butyl lithium to bis-biphenylene propene (1) or 1,4-bis-biphenylene butadiene (2) followed by the reaction with zirconium tetrachloride or hafnium tetrachloride leads to  $C_1$ - or  $C_2$ -bridged bis(flourenyl) complexes of zirconium or hafnium containing substituents in the bridge. Complexes of the type  $(C_{13}H_8-C(H)Bu-C_{13}H_8)MCl_2$ , ( $M = Zr$  (3), Hf (4)) are the first known examples of  $C_1$ -bridged bis(flourenyl) complexes of a group 4 metal.

## Zusammenfassung

Durch die Addition von *n*-Butyllithium an Bis-biphenylenpropen (1) oder 1,4-Bis-biphenylen-butadien (2) und die nachfolgende Reaktion mit Zirconiumtetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid werden brückensubstituierte,  $C_1$ - oder  $C_2$ -verbrückte Bis(flourenyl)komplexe des Zirconiums und Hafniums zugänglich. Die hierbei erhaltenen Komplexe des Typs  $(C_{13}H_8-C(H)Bu-C_{13}H_8)MCl_2$ , ( $M = Zr$  (3), Hf (4)) sind die ersten Beispiele  $C_1$ -verbrückter Bis(flourenyl)komplexe mit Metallen der 4. Gruppe. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Zirconium; Hafnium; Flourenyl; Fulvene; Olefin polymerization

## 1. Einleitung

Metallocenkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe haben als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation in den letzten Jahren einen außerordentlichen Aufschwung erfahren [1,2]. Ausschlaggebend hierfür war die Entdeckung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator [3] und die Entwicklung chiraler Metallocenkatalysatoren, die in der Lage sind prochirale Olefine stereospezifisch zu polymerisieren [4–6]. Neben den chiralen sind auch achirale Metallocenkomplexe bekannt, die sich nach der Aktivierung mit MAO durch besondere Polymerisationseigenschaften auszeichnen. So besitzen  $C_2$ -verbrückte Bis(flourenyl)komplexe des Typs  $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)ZrCl_2$  eine besonders

große Polymerisationsaktivität [7]. Da Bis(flourenyl)komplexe mit einer  $Me_2Si$ -Brücke zugänglich sind [8,9], stellte sich die Frage, ob es gelingt Bis(flourenyl)komplexe mit nur einem Kohlenstoffatom in der Brücke zu synthetisieren.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Vor diesem Hintergrund haben wir eine Syntheroute für  $C_1$ -verbrückte Bis(flourenyl)komplexe entwickelt, die sich auch auf die Synthese  $C_2$ -verbrückter Komplexe anwenden läßt: Organolithiumverbindungen addieren sich an die exocyclische Doppelbindung von Pentafulvenderivaten [10] unter Bildung von Cyclopentadienylanionen. Diese Reaktion läßt sich zur Synthese  $C_1$ - bzw.  $C_2$ -verbrückter Metallocendichloridkomplexe heranziehen. Als geeignete Fulvenderivate kommen

\* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

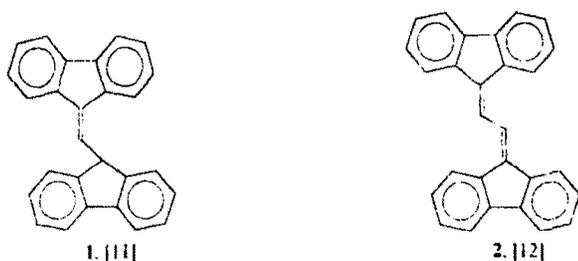


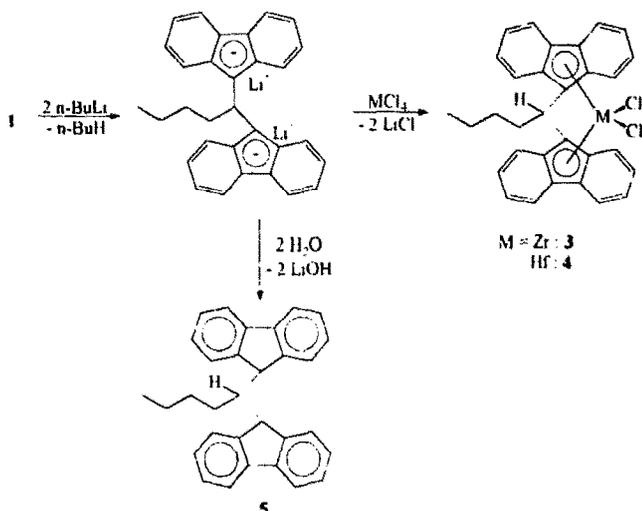
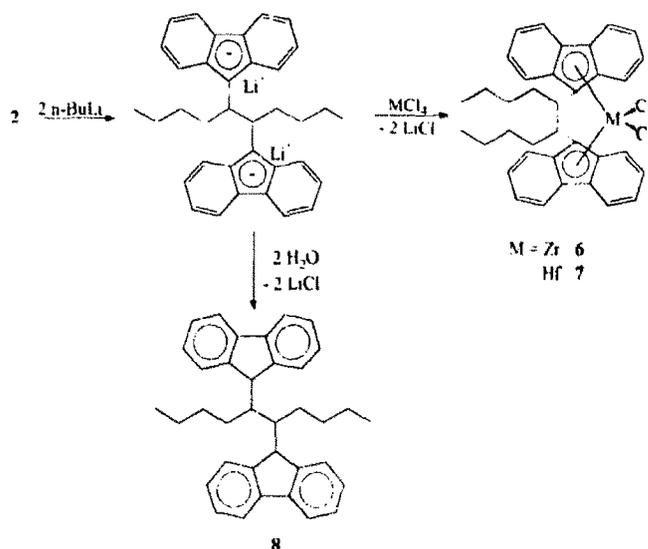
Abb. 1. Fulvenderivate 1 und 2 [11,12].

hierbei Bis-biphenylpropen [11] (1) und 1,4-Bis-biphenylbutadien [12] (2) in Frage (Abb. 1).

### 2.1. Synthese der Metallocendichloridkomplexe 3, 4, 6 und 7

Metallocendichloridkomplexe können ausgehend von diesen Fulvenderivaten in einer Eintopfsynthese dargestellt werden. Während sich bei der Verwendung von Bis-biphenylpropen (1) ein Äquivalent der Organolithiumverbindung an die exocyclische Doppelbindung des Fulvenrests addiert, deprotoniert das zweite Äquivalent die Position 9 des Fluorenylrests. Es bildet sich das Dianion einer  $C_1$ -verbrückten Ligandenvorstufe, das mit Zirconium- oder Hafniumtetrachlorid zum entsprechenden Metallocendichloridkomplex 3 bzw. 4 umgesetzt wird. Hierbei wurde als Organolithiumverbindung *n*-Butyllithium verwendet. Daneben wurde das Dianion hydrolysiert und die resultierende Bis(fluorenyl)verbindung 5 charakterisiert (Abb. 2).

Ganz analog bildet sich bei der Reaktion von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium mit 1,4-Bis-biphenylbutadien unter zweifacher Addition das Dianion einer  $C_2$ -verbrückten Ligandenvorstufe, das zu den entsprechenden Metallocendichloridkomplexen 6 und 7

Abb. 2. Synthese brückensubstituierter,  $C_1$ -verbrückter Bis(fluorenyl)metallocendichloridkomplexe (M = Zr: 3, Hf: 4).Abb. 3. Synthese brückensubstituierter,  $C_2$ -verbrückter Bis(fluorenyl)metallocendichloridkomplexe (M = Zr: 6, Hf: 7).

umgesetzt werden kann. Auch hierbei wurde in einer weiteren Reaktion das Dianion hydrolysiert und die Bis(fluorenyl)verbindung 8 charakterisiert (Abb. 3).

Die Komplexe 3 und 4 sind die ersten Beispiele  $C_1$ -verbrückter Bis(fluorenyl)metallocendichloridkomplexe des Zirconiums und Hafniums und besitzen bemerkenswerte Farben (3: grün, 4: violett), die von den Farben aller bisher bekannter Metallocendichloridkomplexe (gelb bis rot) abweichen. Durch die Variation der Organolithiumkomponente sollte es mit der hier vorgestellten Synthesemethode in einfacher Weise möglich sein, auch andere Substituenten in die Brücke einzuführen.

### 2.2. NMR-spektroskopische Charakterisierung von 3–8

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 3–8 sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Die Abb. 4 und 5 zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Komplexes 3. Beim Vergleich der Daten der  $C_1$ - und  $C_2$ -verbrückten Komplexe werden folgende Unterschiede besonders deutlich: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben der unterschiedlichen Abfolge der Signal-Multiplizitäten im Aromatenbereich der  $C_1$  und  $C_2$ -verbrückten Komplexe vor allem beim  $C_1$ -verbrückten Komplex 3 die chemische Verschiebung des Protons in der Brücke zu tiefem Feld (6.08 ppm) auffallend, die durch die beiden aromatischen Fünfringsysteme hervorgerufen wird. Dagegen sind beim  $C_2$ -verbrückten Komplex 6 die Protonen der Brücke weniger entschirmt und erscheinen bei 4.78 ppm. Während die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Butylreste bei Komplex 6 als Multipletts erscheinen und für das Vorhandensein von Isomeren — bedingt durch die nicht stereoselektive Addition von *n*-Butyllithium an 2 — sprechen, treten die

Tabelle 1  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a</sup> von 3–8

Verbindung	$\delta$ (aromat. H)	$\delta$ (H) in position 9	$\delta$ (H) CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
3	7.98 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz, 2H), 7.79 (m, 4H), 7.70 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.03 (m, 4H)	–	6.08 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 1H), 3.41 (q, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 2H), 2.10 (m, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.9 Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.11 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.3 Hz, 3H)
4	8.01 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz, 2H), 7.77 (m, 6H), 7.20 (m, 4H), 6.99 (m, 4H)	–	6.07 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.8 Hz, 1H), 3.39 (q, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 2H), 2.08 (qi, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.7 Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.11 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.3 Hz, 3H)
5	7.77 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.1 Hz, 2H), 7.70 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.5 Hz, 2H), 7.57 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.4 Hz, 2H), 7.46–7.26 (m, 6H), 7.15 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.5 Hz, 2H), 6.73 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.5 Hz, 2H)	3.81 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 2.5 Hz, 2H)	3.22 (m, 1H), 1.32–1.15 (m, 6H), 0.76 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.3 Hz, 3H)
6	8.03 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.6 Hz, 2H), 7.81 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.5 Hz, 2H), 7.70 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.19 (m, 4H), 7.05 (m, 2H)	–	4.78 (m, 2H), 2.34 (m, 4H), 1.40–1.15 (m, 6H), 0.90 (m, 2H), 0.76 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.0 Hz, 6H)
7	8.03 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.6 Hz, 2H), 7.82 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.5 Hz, 2H), 7.71 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.5 Hz, 2H), 7.47 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.01 (m, 2H),	–	4.72 (m, 2H), 2.33 (m, 4H), 1.40–1.15 (m, 6H), 0.88 (m, 2H), 0.76 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.2 Hz, 6H)
8	7.76 (m, 4H), 7.43–7.33 (m, 6H), 7.23 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 6.93 (m, 2H)	3.91 (s, 2H)	1.84 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.18 (m, 4H), 0.97 (m, 4H), 0.76 (m, 2H), 0.66 (t, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 7.2 Hz, 3H)

<sup>a</sup> In Chloroform-*d*<sub>1</sub>, bei 25°C, rel.  $\delta$  (CHCl<sub>3</sub>) = 7.24 ppm (250 MHz). s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett.

entsprechenden Signale bei Komplex 3 getrennt und in den erwarteten Multiplizitäten auf.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen sich besonders bei den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome 9 der Fluorenylidenliganden der C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>-verbrückten Komplexe deutliche Unterschiede. Im Fall des C<sub>1</sub>-verbrückten Komplexes 3 erscheint das entsprechende Signal bei 71.9 ppm. Dieser Wert weicht stark von den Werten anderer Fluorenylkomplexe [13] zu hohem Feld ab (vergleiche: 6: 103.1 ppm) und läßt sich mit dem

durch die Molekülgeometrie erzwungenen geringen Abstand des Zirconiumatoms zum Brückenkohlenstoffatom erklären.

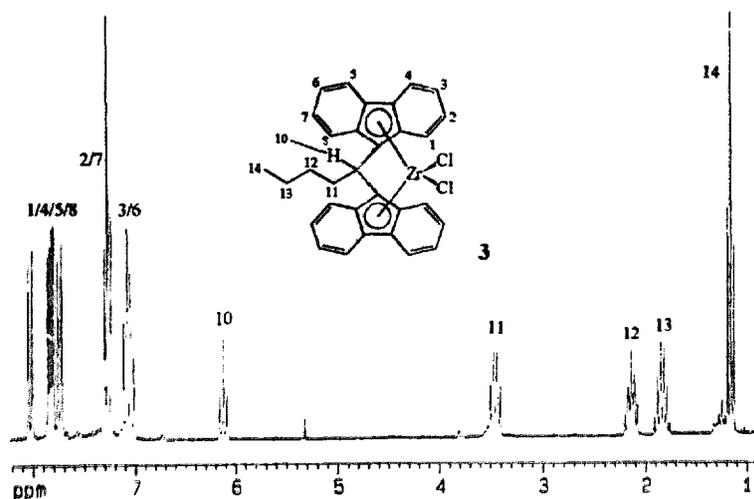
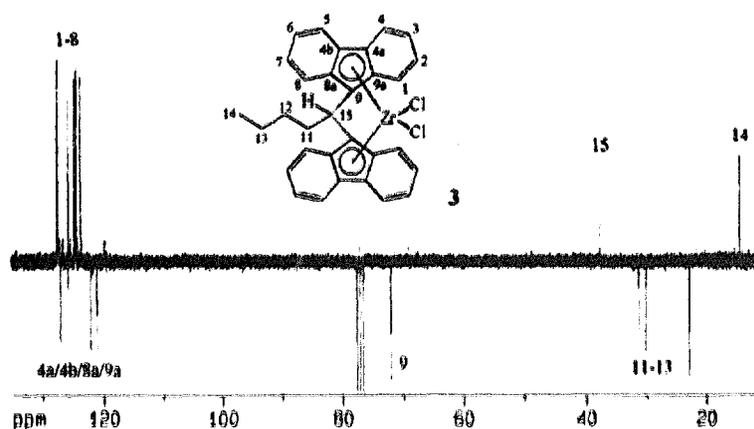
### 2.3. Polymerisation von Ethen

Die Komplexe 3, 4, 6 und 7 wurden nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) zur Polymerisation von Ethen eingesetzt. Daneben wurden auch Copolymerisationsversuche mit 1-Hexen und Ethen

Tabelle 2  
<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a</sup> von 3–8

	$\delta$ (C <sub>quart.</sub> )	$\delta$ (aromat. C)	$\delta$ (C) in position 9	$\delta$ (C) CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
3	126.9, 125.7, 122.0, 121.0	127.5, 127.4, 125.7, 124.7, 124.5, 124.4, 124.3, 123.7	71.9	37.6, 31.2, 30.0, 22.7, 14.3
4	125.5, 124.2, 120.7, 119.7	127.3, 127.2, 125.6, 124.6, 124.3, 124.1, 123.9, 123.5	72.9	37.6, 31.5, 30.2, 22.7, 14.3
5	147.1, 145.8, 141.7, 141.6	127.2, 126.8, 126.7, 126.6, 125.5, 125.4, 119.9, 119.6	48.8	46.9, 29.9, 28.3, 22.4, 13.9
6	129.1, 124.1, 123.6, 120.3	128.2, 127.7, 125.6, 125.0, 124.9, 124.3, 123.1, 123.0	106.6	48.4, 34.7, 29.7, 22.7, 13.9
7	128.4, 123.2, 122.7, 119.0	128.0, 127.4, 125.5, 124.7, 124.5, 124.3, 123.0, 122.9	103.1	47.8, 34.9, 29.9, 22.7, 13.9
8	146.4, 146.3, 141.8, 141.5	127.0, 126.9, 126.5, 126.3, 125.6, 124.8, 119.7, 119.3	49.8	42.4, 30.9, 29.4, 22.5, 13.9

<sup>a</sup> In Chloroform-*d*<sub>1</sub>, bei 25°C, rel.  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) = 77.0 ppm (62.86 MHz).

Abb. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$  (250 MHz)).Abb. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $J$ -moduliert) von **3** (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , (62.86 MHz)).

durchgeführt, um den Einbau längerer  $\alpha$ -Olefine in die Polymerkette zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt: Deutlich erkennbar ist hierbei der drastische Aktivitätsverlust bei der Variation des Zentralmetalls

von Zirkonium zu Hafnium, worüber auch schon an anderer Stelle berichtet wurde [7,14]. Dieser Effekt ist bei den  $C_1$ -verbrückten Komplexen **3** und **4** weitaus stärker ausgeprägt als bei den  $C_2$ -verbrückten Komplexen **6** und **7**. Weiterhin zeigt sich, daß die  $C_1$ -

Tabelle 3

Polymerisationsergebnisse: ( $T_p = 90^\circ\text{C}$ ;  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 30 \text{ bar}$ )

Komplex	m (Komplex) (mg)	l-Hexen (g)	m (Polymer) (g)	Aktivität (g Polymer/mmol Zr)	MI <sup>a</sup> (g/10 min)	HLMI <sup>b</sup> (g/10 min)	Dichte <sup>c</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
<b>3</b>	12.6	–	88.68	3950	0	0	0.9364
<b>3</b>	12.6	40	99.58	4030	0.35	28.55	0.9152
<b>4</b>	15.2	–	0.70	30	n.b.	n.b.	n.b.
<b>4</b>	15.2	40	0.36	15	n.b.	n.b.	n.b.
<b>6</b>	14.0	–	198.84	8960	0	3.51	0.9551
<b>6</b>	14.0	40	241.79	10900	0	0	0.9164
<b>7</b>	15.8	–	25.13	1140	0	2.63	0.9585
<b>7</b>	15.8	40	37.12	1690	0	61.33	0.9079

<sup>a</sup> ASTM 1238, Condition E.

<sup>b</sup> ASTM 1238, Condition F.

<sup>c</sup> ASTM D 1505.

n.b., nicht bestimmt.

verbrückten, im Vergleich zu den  $C_2$ -verbrückten Komplexen nur etwa die halbe Polymerisationsaktivität besitzen. 1-Hexen als Comonomeres wird von allen Komplexen in beträchtlichem Umfang in die Polymerkette eingebaut, was aus der verringerten Dichte der 1-Hexen-Ethen-Copolymeren im Vergleich zu den Ethen-Homopolymeren hervorgeht.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemaßig unter Argonatmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

#### 3.1. Darstellung der Metallocenkomplexe 3, 4, 6 und 7

3.00 mmol Bis-biphenylenpropen [7] (1), bzw. 1,4-Bis-biphenylenbutadien [8] (2), werden in 100 ml Diethylether gelöst (bzw. suspendiert) und bei Raumtemperatur langsam mit 3.75 ml (6.00 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Es werden 0.70 g Zirconium- bzw. 0.96 g (3.00 mmol) Hafniumtetrachlorid zugegeben, das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, über Natriumsulfat filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Metallocendichloridkomplexe 3, 4, 6, und 7 kristallisieren aus Chloroform bei  $-25^\circ\text{C}$ . Die Ausbeuten liegen bei 60–70%.

#### 3.2. Darstellung der Bis(flourenyl)verbindungen 5 und 8

3.00 mmol Bis-biphenylenpropen [7] (1), bzw. 1,4-Bis-biphenylenbutadien [8] (2), werden in 100 ml Diethylether gelöst (bzw. suspendiert) und bei Raumtemperatur langsam mit 3.75 ml (6.00 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt und dann langsam mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Zur Reinigung wird der Rückstand in n-Pentan gelöst, die Lösung über Kieselgel filtriert und bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Verbindungen 5 und 8 fallen als farblose Kristalle an. Die Ausbeuten liegen bei 70–80%. Smp.: 5: 173–175°C, 8: 127–129°C; Massenspektren (m/e): 5: 400 8: 470.

### 3.3. Polymerisationsreaktionen

Die Polymerisationsreaktionen von Ethen wurden in einem thermostatierten 4 l-Stahlautoklav durchgeführt. Die Katalysatorvorstufen 3, 4, 6 und 7 wurden mit MAO-Lösung (1.1 M in Toluol) aktiviert und nach 30 min zur Polymerisation verwendet ( $Zr/Al = 1:5000$ ). Die Katalysatorlösung wurde in den Autoklav injiziert und es wurden 2 l Isobutan zugegeben. Die Polymerisation erfolgte unter Rühren bei  $90^\circ\text{C}$ , einem Ethen-Druck von 30 bar und einer Polymerisationsdauer von 1 h. Bei den Copolymerisationsversuchen wurden zusätzlich 40 g 1-Hexen eingesetzt.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung und der Fa. Witco für die Bereitstellung von MAO. Die Polymerisationsreaktionen wurden bei der Phillips Petroleum Company durchgeführt.

### Literaturverzeichnis

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [2] M. Aulbach, F. Klüber, *Chemie in unserer Zeit* 28 (1994) 197.
- [3] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [4] F.R.W.P. Wild, M. Wasiolek, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 63.
- [5] W. Spaleck, F. Klüber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus, *Organometallics* 13 (1994) 954.
- [6] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 522 (1996) 177.
- [7] H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 113.
- [8] L. Resconi, R.L. Jones, Spherilene S.r.l. *Eur. Pat. Appl.* EP 604,908 (6 July 1994).
- [9] M. Galimberti, G. Balbontin, I. Camurati, G. Paganetto, *Macromol. Rapid Commun.* 15 (1994) 633.
- [10] K. Ziegler, W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 511 (1934) 101.
- [11] R. Kuhn, H. Fischer, F.A. Neugebauer, H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* 654 (1962) 64.
- [12] D. Lavie, E.D. Bergmann, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 367.
- [13] R. Zenk, Dissertation, Universität Bayreuth, 1994.
- [14] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *J. Chem.* 14 (1990) 499.