

ansa-Bis(fluorenyl)komplexe des Zirconiums und Hafniums mit Silicium in der Brücke: Synthese und Polymerisationseigenschaften

Peter Schertl, Helmut G. Alt *

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen 2 Mai 1997

Abstract

The bridging group in the *ansa* bis(fluorenyl) complexes $[(C_{13}H_8)_2E]MCl_2$ ($E = CHBu, (CH_2)_2, CH_2SiMe_2, SiMe_2, (SiMe_2)_2$; $M = Zr, Hf$) has a strong influence on the catalytic properties of these metallocene catalysts after activation with methylalumoxane (MAO). We report the synthesis of new, *silicon* bridged catalyst precursors and compare their polymerization behaviour with known analogs.

Zusammenfassung

Das Brückenglied in den *ansa*-Bis(fluorenyl)komplexen $[(C_{13}H_8)_2E]MCl_2$ ($E = CHBu, (CH_2)_2, CH_2SiMe_2, SiMe_2, (SiMe_2)_2$; $M = Zr, Hf$) beeinflusst in starkem Ausmaß die katalytischen Eigenschaften der mit Hilfe von Methylaluminoxan (MAO) aktivierten Metallocendichloridkomplexe. In diesem Zusammenhang berichten wir über die Synthese neuer, *Silicium*-verbrückter Bis(fluorenyl)komplexe mit Metallen der IV. Gruppe und deren Eigenschaften in der homogen katalysierten Polymerisation von Ethylen. Die gewonnenen Polymerisationsdaten werden mit denen bereits bekannter Katalysatorsysteme verglichen. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Zirconium; Hafnium; Silicon; Fluorenyl; Catalysis; Ethylene polymerization

1. Einleitung

Metallocendichloridkomplexe mit Metallen der IV. Gruppe spielen als hochreaktive Katalysatoren für die homogen katalysierte Olefinpolymerisation eine immer wichtiger werdende Rolle [1,2]. Diese Systeme aus Metallocendichlorid und Methylaluminoxan (MAO) sind auf dem Wege, die nächste Generation industriell einsetzbarer Katalysatoren vom Ziegler-Typ zu bilden [3–5].

Bislang haben sich vor allem verbrückte Bis(fluorenyl)komplexe des Zirconiums und Hafniums nach ihrer Aktivierung mit MAO als hochaktive Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Ethylen erwiesen [6]. Das mit Hilfe dieser Systeme erhaltene Polyethylen besitzt meist ein hohes Molekulargewicht und eine nur geringe Anzahl von Verzweigungen entlang des Polymerrückgrates.

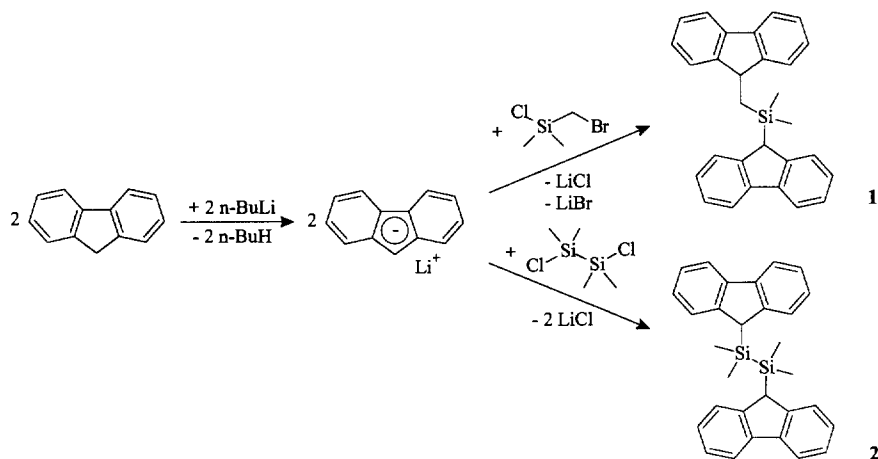
In Fortsetzung unserer Untersuchungen über verbrückte Metallocendichloridkomplexe [6–9] berichten wir über die Synthese von neuen *Kohlenstoff-Silicium*- und *Silicium-Silicium*-verbrückten Bis(fluorenyl)komplexen mit Metallen der IV. Gruppe und deren Anwendung in der homogen katalysierten Polymerisation von Ethylen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der verbrückten Ligandvorstufen $(C_{13}H_9)_2E$ ($E = CH_2SiMe_2, (SiMe_2)_2$) (1,2)

Die Synthese der verbrückten Ligandvorstufen **1** und **2** folgt im Prinzip der kürzlich beschriebenen Methode [6]. Zu zwei Äquivalenten Fluorenyllithium in Diethylether werden in der Kälte Brommethyl-dimethylchlor-silan bzw. 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlordisilan gegeben. Nach dem Auftauen wird das Reaktionsgemisch mindestens 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

* Corresponding author.



Schema 1.

1,2-Bis(9*H*-fluoren-9-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**2**) ist in den gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und konnte aus diesem Grund nur ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch das EI-Massenspektrum charakterisiert werden (Schema 1).

2.2. Synthese der Metallocendichloridkomplexe [(C₁₃H₉)₂E]MCl₂ (E = CH₂SiMe₂, (SiMe₂)₂; M = Zr, Hf) (**3–5**)

Zur Synthese der *ansa*-Bis(fluorenyl)komplexe werden die jeweiligen Ligandvorstufen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium deprotoniert und nachfolgend bei RT mit dem Metalltetrachlorid MCl₄ (M = Zr, Hf) zu den entsprechenden Metallocendichloridkomplexen **3–5** umgesetzt (Schema 2).

Die Löslichkeit der Zirconiumkomplexe **3** und **5** unterscheidet sich deutlich von der des Hafniumderivates **4**, das in chlorierten Lösungsmitteln besser löslich ist. Die orange Farbe von **5**—im Gegensatz zur intensiv rotgefärbten Verbindung **3**—deutet auf eine signifikante Änderung der Elektronendichte am Zentral-

metall hin, die auf die veränderte Brückengeometrie zurückzuführen ist.

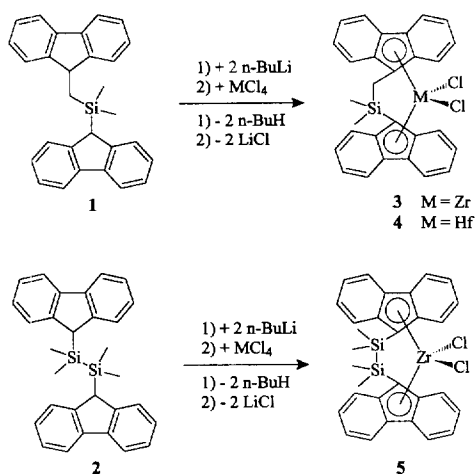
Tabelle 1 faßt die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten der Verbindungen **1–5** zusammen.

2.3. Polymerisation von Ethylen und Vergleich der katalytischen Eigenschaften

Alle dargestellten Komplexe **3–5** wurden unter vergleichbaren Bedingungen in der homogen katalysierten Polymerisation von Ethylen in Pentan getestet. Die gewonnenen Daten wurden mit den Daten der C₂-[6,10], der C₁-[10] und der Si₁-verbrückten [11,12] Bis(fluorenyl)komplexe sowie der unverbrückten Komplexe Bis(η⁵-9-methyl-9-fluorenyl)zirconium-dichlorid [13] und Zirconocendichlorid, Cp₂ZrCl₂, verglichen. Die Aktivität der jeweiligen Katalysatorsysteme sowie die Eigenschaften der erhaltenen Polyolefine lassen eine deutliche Abhängigkeit von der Brückengeometrie der jeweiligen Komplexe erkennen (Tabelle 2).

Es ist bekannt, daß Bis(fluorenyl)metall-dichloridkomplexe (M = Zr, Hf) mit einer Si₁-Brücke nach der Aktivierung eher länger-kettige Comonomere wie 1-Hexen oder 1-Octen in die Polymerkette inkorporieren, als dies C₂-verbrückte Katalysatorvorstufen tun [14]. Das System Zirconocendichlorid/MAO dagegen copolymerisiert Ethylen und α-Olefine nur sehr schlecht.

Veränderte Diederwinkel beeinflussen aufgrund unterschiedlicher Brückengeometrien die Elektronendichte am Zentralmetall. So sollten Systeme mit größerem Öffnungswinkel und damit geringerer Elektronendichte eine höhere Aktivität zeigen. In gleicher Weise sollte



Schema 2.

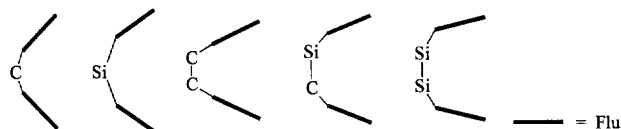


Fig. 1. Abhängigkeit der Öffnungswinkel (schematisch, nicht maßstabsgetreu).

Tabelle 1
 ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen 1–5 (25°C in CDCl_3 ; δ -Werte in ppm)

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
1	-0.49 (s; 6H), 0.99 (d, 5.0 Hz; 2H), 3.66 (s; 1H), 3.90 (t, 5.0 Hz; 1H), 7.10 (d, 7.5 Hz; 2H), 7.18–7.40 (m; 10H), 7.68 (d, 7.5 Hz; 2H), 7.90 (t, 7.8 Hz; 2H)	-2.3 (SiCH_3), 14.2, 43.0, 43.3, 119.6, 119.8, 124.1, 124.4, 125.3, 126.0, 126.8, 126.9, 140.4, 140.6, 145.5, 148.4	5.2 (6.4 Hz)
2	0.11 (s; 12H), 3.43 (br; 2H), 7.32 (t, 7.3 Hz; 4H), 7.46–7.56 (m; 8H), 7.66 (d, 7.3 Hz; 2H), 7.78–7.86 (m; 2H)	n.b. ^b	5.2 (6.4 Hz) n.b. ^b
3	1.04 (s; 6H), 3.36 (s; 2H), 7.11–7.25 (m; 6H), 7.31–7.38 (m; 2H), 7.67–7.80 (m; 8H)	5.0 (SiCH_3), 31.8, 93.4, 103.6, 121.3, 122.0, 124.3, 124.4, 125.6, 125.9, 126.5, 126.8, 127.6, 128.2, 128.8, 132.1	-7.1 (6.5 Hz)
4	1.01 (s; 6H), 3.40 (s; 2H), 7.09–7.25 (m; 6H), 7.31–7.38 (m; 2H), 7.68–7.81 (m; 8H)	3.0 (SiCH_3), 17.5, 89.3, 100.7, 119.7, 121.8, 123.8, 124.0, 125.7, 125.8, 126.2, 126.4, 127.5, 128.0, 129.6, 131.8	-8.1 (6.3 Hz)
5 ^a	0.91 (s; 12H), 7.18–7.35 (m; 8H), 7.71 (d, 8.4 Hz; 4H), 7.79 (d, 8.4 Hz; 4H)	0.0 (SiCH_3), 94.1, 120.2, 125.0, 125.8, 126.4, 128.4, 129.0	-7.7 (6.3 Hz)

^aIn CD_2Cl_2 ; ^bn.b. = nicht bestimmt.

die thermische Stabilität von Systemen mit großen Diederwinkeln abnehmen. Mit zunehmender Länge des Brückenelementes sollten sich die Eigenschaften dieser Systeme denen der unverbrückten annähern, da die Brücke nun keine Aufweitung des Diederwinkels mehr erzwingt (Abb. 1).

Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationsversuche bestätigen diese Überlegungen. So zeigt der C_2 -verbrückte Komplex [1,2-Bis(η^5 -9-fluorenylid)ethyliden]zirconiumdichlorid die höchste Aktivität, während die analoge Si_2 -verbrückte Katalysatorvorstufe 5 die geringste Produktivität aufweist. Die niedrigere Aktivität von [1,1-Bis(η^5 -9-fluorenylid)pentyliden]zirconiumdichlorid (C_1 -Brücke) wird durch dessen geringe thermische Stabilität bedingt. Die höhere Aktivität des Systems [(Flu) C_2H_4 (Flu)] ZrCl_2 /MAO relativ zu der von [(Flu) SiMe_2 (Flu)] ZrCl_2 /MAO ist offenbar auf eine veränderte Wechselwirkung des aktiven Teilchens mit dem Cokatalysator zurückzuführen. So steigt beispielsweise in aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol, die Aktivität von [(Flu) C_2H_4 (Flu)] ZrCl_2 /MAO stark an,

was auf eine höhere Solvation des Metallocenkations als in Kohlenwasserstoffen schließen läßt [6]. Die unterschiedliche Solvation des aktiven Teilchens, die zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes Kontakt-/Solvationenpaar führt, ist daher augenscheinlich für die geringere Aktivität des Systems [(Flu) SiMe_2 (Flu)] ZrCl_2 /MAO verantwortlich. Die Aktivität des Kohlenstoff-Silicium-verbrückten Katalysators 3 liegt zwischen der des C_2 - und der des Si_1 -verbrückten Katalysatorsystems. Als Grund für die geringe Aktivität von Bis(η^5 -9-methyl-9-fluorenyl)zirconiumdichlorid ist wie schon im Falle der C_1 -verbrückten Katalysatorvorstufe die geringere thermische Stabilität während des Polymerisationsprozesses anzunehmen. Zirconocendichlorid, Cp_2ZrCl_2 , dagegen zeigt infolge seiner thermischen Beanspruchbarkeit ein hohes Katalysepotential.

In gleicher Weise spiegeln die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethylene den Einfluß des Brückenelementes wider. Komplexe mit größeren Diederwinkeln begünstigen bei vergleichbarer Stabilität während der Polymerisation eine höhere Kettenlänge.

Tabelle 2
 Polymerisations- und Polymerdaten der Ethylenpolymerisation

Komplex ^a	Aktivität ^b [kgPE · (mmol M · h) ⁻¹]	\bar{M}_n [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	T_m^c [°C]
(9-MeFlu) $_2\text{ZrCl}_2$	[13] 19.2	180	133.6
[(Flu)CHBu(Flu)] ZrCl_2	[10] 20.5	98	133.5
[(Flu) C_2H_4 (Flu)] ZrCl_2	[6] 420.0	620	140.6
[(Flu) C_2Bu_4 (Flu)] ZrCl_2	[10] 246.0	520	140.7
[(Flu) SiMe_2 (Flu)] ZrCl_2	[11] 65.0	380	139.0
[(Flu) SiMe_2CH_2 (Flu)] ZrCl_2	3 124.0	300	140.1
[(Flu) SiMe_2CH_2 (Flu)] HfCl_2	4 7.2	85	141.3
[(Flu) Si_2Me_4 (Flu)] ZrCl_2	5 9.6	56	135.1
(C_3H_5) $_2\text{ZrCl}_2$	137.0	290	139.9

^aFlu = C_{13}H_8 ; ^b T_p = 60°C, [Al]/[Zr] = 20 000:1, in Pentan; ^cMaximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC).

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Argonatmosphäre und Anwendung der Schlenktechnik. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Diethylether, Toluol) bzw. über CaH₂ (CH₂Cl₂) getrocknet und unter Argon aufbewahrt. NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker ARX 250-Spektrometers aufgenommen. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25°C vermessen. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Spektren beziehen sich auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für Chloroform-*d*₁, $\delta = 5.32$ ppm für Dichlormethan-*d*₂), die der ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform-*d*₁, $\delta = 53.8$ ppm für Dichlormethan-*d*₂) und die der ²⁹Si-NMR-Spektren auf die Resonanz von TMS extern ($\delta = 0.0$ ppm). Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH7-Massenspektrometer (Direkteinlaßsystem, EI 70 eV) aufgenommen.

Das Molekulargewicht der Polyethylenproben wurde mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter in cis/trans-Dekalin bei (135 ± 0.1) °C bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet, in verschleißbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von fünf Stunden bei 140°C in 50 ml Dekalin gelöst. Für die Bestimmung von \overline{M}_n standen Eichkurven für drei verschiedene Konzentrationen zur Verfügung ($c = 0.3, 1.0$ und $30.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$).

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte der Polyethylenproben stand ein Netzsch DSC 200 zur Verfügung. Die Polymerproben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet in Aluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen: 1. Aufheizphase (20 K/min) von 40°C auf 200°C, isotherme Phase (3 min) bei 200°C, Abkühlphase (–20 K/min) auf 40°C, 2. Aufheizphase (20 K/min) von 40°C auf 200°C. Die Temperatur wurde linear bezüglich des Schmelzpunktes von Indium (429.78 K) korrigiert.

3.1. 1,2-Bis(9H-fluoren-9-yl)-1,1,-dimethyl-1-silaethan (1)

Eine Lösung von 10.64 g (64.0 mmol) Fluoren in 150 ml Diethylether wird bei –78°C mit 40.0 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) umgesetzt und nach dem Auftauen 4 h bei RT gerührt. Bei –30°C werden 5.3 ml (32.0 mmol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Die Suspension wird mit Methanol hydrolysiert, filtriert, und der Rückstand sukzessive mit Methanol, Diethylether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.61 g (71%) **1** als farbloser Feststoff; Smp. 129–131°C; MS: $m/z = 446(\text{M}^+)$.

3.2. 1,2-Bis(9H-fluoren-9-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (2)

Eine Lösung von 10.01 g (60.0 mmol) Fluoren in 150 ml Diethylether wird bei –78°C mit 37.5 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) umgesetzt und nach dem Auftauen 4 h bei RT gerührt. Es werden bei –78°C 4.10 ml (30.0 mmol) Brommethyldimethylchlorosilan zugegeben und anschließend 24 h bei RT gerührt. Die farblose Suspension wird mit wenig Methanol hydrolysiert, filtriert, und der Rückstand sukzessive mit Methanol, Diethylether und Pentan digeriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.05 g (75%) **2** als farbloser Feststoff; Smp. > 250°C; MS: $m/z = 402(\text{M}^+)$.

3.3. Darstellung der ansa-Bis(fluorenyl)komplexe [(C₁₃H₈)₂E]MCl₂ (3–5) (E = CH₂SiMe₂, (SiMe₂)₂; M = Zr, Hf)

Eine Suspension von 3.0 mmol der jeweiligen Ligandvorstufe **1** bzw. **2** in 50 ml Diethylether wird mit 3.75 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und 8 h bei RT gerührt. Zur orangeroten Suspension werden 3.0 mmol Zirconium- oder Hafniumtetrachlorid gegeben und 12 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Natriumsulfat filtriert, der Rückstand mit Dichlormethan (**3,5**) bzw. Toluol (**4**) extrahiert und bei –20°C kristallisiert. Die Ausbeuten betragen 40–70%; MS: m/z (**3**) = 560 [C₂₆H₂₄Cl₂Si²⁸Si⁹⁰Zr]⁺, m/z (**4**) = 650 [C₂₆H₂₄Cl₂Si²⁸Si¹⁸⁰Hf]⁺, m/z (**5**) = 604 [C₃₀H₂₈Cl₂Si²⁸Si⁹⁰Zr]⁺.

3.4. Aktivierung der Metallocendichloridkomplexe

1.0–5.0 mg der Katalysatorvorstufe werden zur Aktivierung mit der berechneten Menge MAO ([Al]/[M] = 5000:1) versetzt. Die Katalysatorlösung wird durch Zugabe von Toluol auf 0.2 bis $20.0 \cdot 10^{-6}$ mol/ml verdünnt und jeweils 5 ml dieser Lösungen innerhalb 60 min zur Polymerisation von Ethylen verwendet.

3.5. Polymerisation von Ethylen

In einem 11 Büchi-Laborreaktor werden 500 ml Pentan und 2.0 ml MAO-Lösung (30 Gew.-% in Toluol, 13 Gew.-% Al) vorgelegt und nach 20 min mit der Katalysatorlösung versetzt, wodurch das effektive Verhältnis [Al]:[M] auf 20000:1 steigt. Es wird auf 60°C erwärmt und nach dem Erreichen einer Innentemperatur von 55°C ein Ethylen druck (99.98% Ethylen, über Aluminiumoxid vorgetrocknet) von 10 bar angelegt. Es wird eine Stunde gerührt, und die Reaktion durch Entspannen des Druckes im Reaktor beendet. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Phillips Petroleum, Bartlesville, OK, USA. Unser Dank gilt ebenso der Witco GmbH, Bergkamen, Deutschland, für die kostenlose Bereitstellung der MAO-Lösungen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507.
- [2] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [3] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* 28 (1994) 197.
- [4] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255.
- [5] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1995) 1143.
- [6] H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 472 (1993) 113.
- [7] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 518 (1996) 7.
- [8] K. Patsidis, H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 63.
- [9] H.G. Alt, R. Zenk, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 514 (1996) 257.
- [10] B. Peifer, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [11] K. Patsidis, H.G. Alt, S.J. Palackal, G.R. Hawley, *Russ. Chem. Bull.* 45 (1996) 2216.
- [12] Y.-X. Chen, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 1.
- [13] M. Schmid, H.G. Alt, unveröffentlicht.
- [14] R. Quijada, J. Dupont, M.S. Lacerda Miranda, R.B. Scipioni, G.B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 3991.