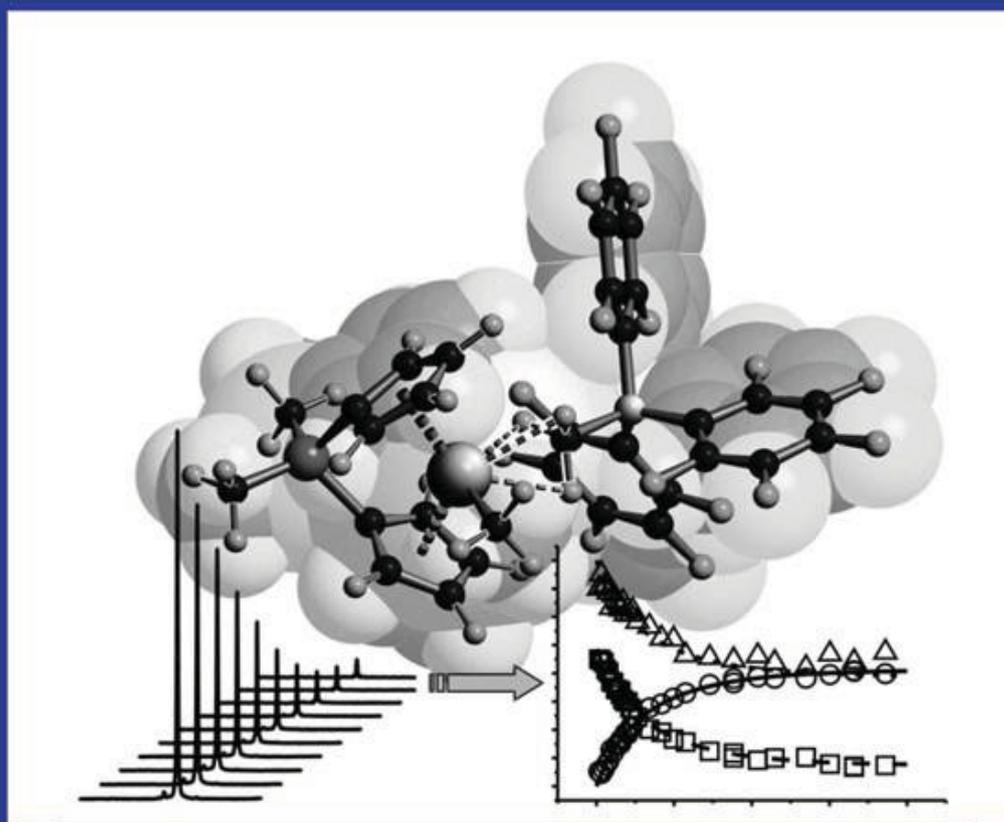


Frank Schaper

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Modellrech- nungen zum Reaktionsablauf der Zirkonocen-katalysierten Olefinpolymerisation



Cuvillier Verlag Göttingen

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Modellrech- nungen zum Reaktionsablauf der Zirkonocen-katalysierten Olefinpolymerisation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften an der

Universität Konstanz

Frank Schaper

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schaper, Frank:

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Modellrechnungen zum Reaktionsablauf der Zirkonocen-katalysierten Olefinpolymerisation / Frank Schaper. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002

Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-89873-490-0

Dissertation der Universität Konstanz

Datum der mündlichen Prüfung: 15. Mai 2002

1. Referent:

Prof. Dr. Dr. h.c. H.-H. Brintzinger

2. Referent:

Prof. Dr. U. Steiner

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte liegen beim Autor und Prof. H.-H. Brintzinger.

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Autors und Prof. H.-H. Brintzinger ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2002

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-490-0

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. H.-H. Brintzinger für die Betreuung dieser Arbeit. Trotz der Abirrungen auf „Nebenschauplätze“, die es nie bis in diese Arbeit geschafft haben, ließ er mir sehr viel Freiraum bei der Wahl des Themas und der Vorgehensweise. Für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe bin ich ihm besonders verbunden.

Prof. Dr. U. Steiner möchte ich für seine sehr hilfreichen Anmerkungen zur den kinetischen Untersuchungen in Kapitel IV und für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Prof. Dr. Comba stellte uns freundlicherweise eine Probeversion seines Programms MOMEK zur Verfügung. Dr. Vidar Jensen verdanke ich die Strukturen für die „Kontrolle“ der DFT-Rechnungen, Prof. Dr. Fink und seinen Mitarbeitern die Polymerisationskinetiken in Kapitel IV. Prof. Dr. Koga, Prof. Dr. Nifant'ev und Prof. Dr. Bercaw übersandten uns Arbeitskopien noch unveröffentlichter Ergebnisse. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

Bei den jetzigen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die sehr kameradschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre bedanken. Viel Spaß hat auch die Zusammenarbeit mit unserem „Röntgen-Team“ Dr. Marc-Heinrich Prosenc, Dr. Katrin Schmidt, Dr. Armin Weeber und Ulrich Wieser sowie Dr. Nicolai Burzlaff und Bernhard Weibert aus der Arbeitsgruppe Fischer gemacht.

Dr. Peter Burger danke ich für seine Hilfe bei der Einrichtung des Linux-Beowulf-Clusters. Dr. Armin Geyer, Anke Friemel und Monika Cavegn unterstützten mich tatkräftig bei den zweidimensionalen NMR-Messungen, Susan Kyncl bei allem, was mit Organisation zusammenhing. Robin Kirsten unternahm mit mir Versuche zur „retardierten Polymerisation“, die es leider nur bis zu einer Fußnote brachten. Dr. Werner Röhl half mir immer wieder in der „Stoffchemie“ auf die Sprünge.

Dr. Gerrit Luinstra, Dr. Marc-Heinrich Prosenc, Dr. Stefan Beck, Dr. Susanna Lieber und Ulrich Wieser danke ich für das gnadenlose Zerpfücken halbdurchdachter Denkansätze.

Stetige Anfragen zum Prüfungstermin erreichten mich insbesondere von Dr. Nicola Paczkowski, Dr. Susanna Lieber und Dr. Volker Knapp. Freundlicherweise aus blieben sie von meinen Eltern. Allen sei dafür herzlich gedankt.

Jedweder Mangel an Rechtschreibfehlern ist den vereinten Bemühungen von Stefanie Luckert, Karin Häbe, Ulrich Wieser und Andrea Ernst zu verdanken.

Letztendlich noch ein herzlicher Dank an Andreas Kannen und seine Crew, die bei allen größeren und kleineren Problemen stets zu helfen bereit waren.

I Einleitung	
1 Mechanismus der Olefinpolymerisation	2
2 Kontrolle der Stereoselektivität	4
3 Desaktivierte Intermediate	6
4 Untersuchte Themengebiete	8
II NMR-Untersuchungen zur Substitution des Anions in Zirkonocen-Ionenpaaren	
1 Einleitung	9
2 Reaktionen von Kontaktionenpaaren mit Lewis-Basen	19
2.1 Reaktionen von Zirkonocendimethylkomplexen mit Tris(pentafluorophenyl)boran	19
2.2 Reaktionen von Lewis-Basen mit B(C ₆ F ₅) ₃	20
2.3 Substitution von Methylborat durch Lewis-Basen	21
2.3.1 Reaktionen mit Kohlenstoff-koordinierenden Lewis-Basen	22
2.3.2 Reaktionen mit Phosphor-koordinierenden Lewis-Basen	23
2.3.3 Reaktionen mit Stickstoff-koordinierenden Lewis-Basen	24
2.3.4 Reaktionen mit Schwefel-koordinierenden Lewis-Basen	25
2.3.5 Reaktionen mit Sauerstoff-koordinierenden Lewis-Basen	25
2.4 Thermodynamik der Anionensubstitution	28
2.4.1 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin	29
2.4.2 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Di ⁿ butylether	32
2.5 Kinetik der Anionensubstitution	33
2.5.1 Kinetik der Anionensubstitution durch Benzoldimethylamin	33
2.5.2 Kinetik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin (DMA)	34
2.5.3 Kinetik der Anionensubstitution durch Dinbutylether (DBE)	36
2.6 Stereochemie der Anionensubstitution	39
2.7 Mechanismus der Anionensubstitution	40
2.7.1 Vergleich mit der Literatur	43
2.8 Auswirkungen der Anionensubstitutionsreaktion auf die Olefinpolymerisation	45
2.8.1 Sterischer Anspruch unterschiedlicher Lewis-Basen	45
2.8.2 Mechanismus der Anionensubstitution und Stereofehler	47
2.8.3 Substitutionsgleichgewichte und Katalysatoraktivitäten	47
2.8.4 Substitutionsgeschwindigkeiten und Ketteninitiierung	48
2.8.5 Anionensubstitution und Kettenlänge	49
3 Zusammenfassung	51
III DFT-Untersuchungen zu pentakoordinierten Zirkonocenkomplexen	
1 Einleitung und Literaturüberblick	53
2 Methoden	60
3 Inner-sphere Ionenpaare / Kontaktionenpaare	60
3.1 Methylverbrückte Kontaktionenpaare	60

3.2 Ethylsubstituierte Kontaktionenpaare	63
3.3 Fluorid-verbrückte Kontaktionenpaare	65
4 Bildung und Geometrien pentakoordinierter Zirkonocenkomplexe	66
4.1 Pentakoordinierte Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden.	74
4.2 Einfluß der Lewis-Base auf die Bildung pentakoordinierter Komplexe	76
4.3 Einfluß des Anions auf die Bildung pentakoordinierter Zirkonocen-Ethen-Komplexe	77
4.4 Einfluß des Alkylsubstituenten auf die Bildung pentakoordinierter Metallocen-Ethen-Komplexe	80
5 Reaktionen pentakoordinierter Zirkonocen-Olefin-Komplexe	81
5.1 Dissoziation des Anions	81
5.1.1 Outer-sphere Komplexe mit koordiniertem Dimethylether	81
5.1.2 Olefin-koordinierte outer-sphere Zirkonocenmethylkomplexe	82
5.1.3 Olefin-koordinierte outer-sphere Zirkonocenethylkomplexe	85
5.1.4 Übergangszustand der Aniondissoziation	90
5.2 Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung	91
5.3 Wasserstoffübertragung auf ein koordiniertes Olefin	94
5.4 Wasserstoffübertragung auf das Metall mit koordiniertem Anion	96
6 Zusammenfassung	98
IV Simulationen zur Polymerisationskinetik	
1 Einleitung	103
2 Kinetiken von Polymerisationsreaktionen	107
2.1 Zuverlässigkeit experimentell bestimmter Polymerisationsaktivitäten	107
2.2 Kinetische Modelle zur Berücksichtigung eines zweiten Olefins	108
2.2.1 Beteiligung eines zweiten Olefins zusätzlich zur konventionellen Insertion	108
2.2.2 Beteiligung eines zweiten Olefins alternativ zur konventionellen Insertion	110
2.2.3 Übersicht und Bewertung	115
2.2.4 Simulation experimenteller Daten	117
2.2.5 Verhalten bei hohen Propenkonzentrationen	118
3 Simulation von Polymerisationskinetiken	122
3.1 Entwicklung eines genetischen Algorithmus	122
3.1.1 Codierung der Parameter, Handhabung von Grenzen	123
3.1.2 Bestimmung des Erfolgswerts und Gruppierung der Ergebnisse	124
3.1.3 Evolution der Lösungen	125
3.1.4 Ende der Optimierung und Anpassung des Gruppierungskriteriums	126
3.2 Phänomenologische Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der maximalen Polymerisationsaktivitäten	126
3.3 Alternative Reaktionsmodelle zur Reproduktion der nicht-linearen Monomerabhängigkeit	129
3.3.1 Einfluß eines zweiten Monomers	130
3.3.2 Berücksichtigung einer reversibel desaktivierten Spezies C	132

3.3.3 Chemische Natur der desaktivierten Spezies C	139
3.3.4 Beteiligung eines zweiten Monomers und einer desaktivierten Spezies	142
3.3.5 Beteiligung eines resting-states	145
4 Zusammenfassung	152
V Kraftfeldberechnungen zur Rotationsisomerisierung unverbrückter Zirkonocenkomplexe	
1 Einleitung	153
2 Entwicklung eines Kraftfelds zur Berechnung von Rotationsbarrieren bei unverbrückten Zirkonocenkomplexen	160
2.1 Veröffentlichte Kraftfelder zur Modellierung von Zirkonocenkomplexen	160
2.2 Wahl des Kraftfelds und Optimierung der Parameter für die Metalkoordination	164
2.3 Vergleich berechneter und experimenteller Strukturen	166
3 Berechnungen zur Rotationsisomerisierung	169
3.1 Rotationsisomerisierung von Bis(2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid, 45	169
3.2 Rotationsisomerisierung der Bis(cyclopenta[1]phenanthryl)zirkoniumdichloridkomplexe, 48-50	173
3.3 Rotationsisomerisierung der Zirconocendibenzyl-Komplexe 45B, 49B und 50B	175
3.4 Rotationsisomerisierung der polymerisationsaktiven Spezies	179
4 Vorhersage der Stereospezifität potentieller Katalysatorsysteme	183
4.1 Gültigkeit des Polymerisationsmechanismus	183
4.1.1 Diskrepanz zwischen mittleren Aktivitäten und experimentell bestimmten Geschwindigkeiten der Ligandrotation	184
4.1.2 Chain end control bei schneller Ligandrotation	185
4.1.3 Statistik der Pentadenverteilung	186
4.1.4 Abhängigkeit der Isotaktizität von der Rotationsbarriere	189
4.2 Berechnung potentieller Katalysatorsysteme	191
4.2.1 Unsymmetrische Indenylsubstitution	192
4.2.2 2-Phenylindenylkomplexe mit annelierten Ringen	192
4.2.3 Indenylkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der 2-Position	195
4.3 Generelle Tendenzen	199
5 Zusammenfassung	200
VI Experimenteller Teil	
1 Experimenteller Teil zu Kapitel II	203
1.1 Komplexsynthesen	203
1.2 NMR-Experimente	204
1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante aus 2D-NOESY-Experimenten	205
1.4 NMR-Daten der Reaktionen von Zirkonocenmethylboratkontaktpaaren mit Lewis-Basen	206

1.5 Kristallstrukturanalyse von $C_4H_8S \cdot B(C_6F_5)_3$	213
1.6 Kraftfeldberechnungen zur Abschätzung der sterischen Beiträge zur Reaktionsenergie	213
2 Experimenteller Teil zu Kapitel III	214
2.1 Verwendete Software	214
2.2 Details zu den DFT-Berechnungen	214
2.3 Geometrien und Energien der berechneten Komplexe	217
2.4 Entropische Beiträge zu Reaktions- und Aktivierungsenergien	226
2.5 Berechnete Reaktions- und Aktivierungsenergien	227
3 Experimenteller Teil zu Kapitel IV	231
3.1 Alternatives Reaktionsschema für Gleichung (19)	231
3.2 Herleitung von Gleichung (27)	232
3.3 Herleitung von Gleichung (28)	234
3.4 Herleitung von Gleichung (29)	237
3.5 Berechnung des Erfolgswertes σ	242
4 Experimenteller Teil zu Kapitel V	242
4.1 Atomtypen und Parameter des erweiterten AMBER94-Kraftfelds	243
4.2 Modellierung von Tetramethylaluminat-Komplexen	251
4.3 Vergleich experimenteller und berechneter Strukturen	251
4.4 Strukturelle Daten berechneter Komplexe	253
4.4.1 Bis(Phenylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondichlorid, 50	254
4.4.2 Bis(Methylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondichlorid, 49	254
4.4.3 Dicyclopenta[1]phenanthrenzirkondichlorid, 48	255
4.4.4 Bis(Phenylindenyl)zirkondibenzyl, 45B	255
4.4.5 Bis(Phenylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondibenzyl, 50B	257
4.4.6 Bis(phenylcyclopenta[1]phenanthryl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)	258
4.4.7 Bis(phenyl-Indenyl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)	258
VII Zusammenfassung	259
VIII Literaturverzeichnis	263
Curriculum Vitae	274
Publikationsliste	276

I. Einleitung

Metallocenkomplexe der IV. Nebengruppe wurden ursprünglich als Modellsysteme für die industriell eingesetzten heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Niederdruckpolymerisation von Olefinen untersucht, sind aber inzwischen selbst in den Blickpunkt wirtschaftlichen Interesses gerückt. Obwohl die große wirtschaftliche Bedeutung der Ziegler-Natta-Katalyse eine wesentliche (finanzielle) Triebkraft für die Entwicklung auf diesem Gebiet war, ist der Erfolg der Zirkonocenkomplexe sicherlich auch auf ihre für mechanistische Untersuchungen äußerst günstigen Eigenschaften zurückzuführen. Dies sind vor allem die stabile Oxidationsstufe, die einfache und stabile tetraedrische Koordinationsgeometrie und nicht zuletzt der Diamagnetismus des d^0 -Metallzentrums, das den Einsatz der NMR-Spektroskopie unabhängig von der Anzahl der Liganden ermöglicht. So zeigt sich die Bedeutung NMR-spektroskopischer Methoden daran, daß für die Ethenpolymerisation mit paramagnetischen Chromsystemen trotz ebenso vorhandenem wirtschaftlichen Interesses erst in neuster Zeit durch Arbeiten von Theopold und Jolly homogene Modellsysteme mit akzeptablen Aktivitäten zur Verfügung stehen.¹

Betrachtet man die Anzahl veröffentlichter Kristallstrukturen, die zumindest zwei an ein Zirkonzentrum koordinierte Fünfringe tragen, so stellt man im Vergleich zur Gesamtdatenbank ein überproportionales Wachstum fest (Abb. 1). Zwei Wendepunkte in der Entwicklung homogener Metallocenkatalysatoren führten mit einer leichten Verzögerung von 2-3 Jahren zu einem deutlichen Anstieg dieser Wachstumsrate: die Entdeckung von Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator,²⁻⁵ durch das homogene Polymerisationen von α -Olefinen ermöglicht und Aktivitäten im Bereich der heterogenen Katalysatoren erzielt wurden (siehe II.1), und die Entwicklung verbrückter "ansa"-Zirkonocene,⁶ die eine Kontrolle der Stereospezifität der Katalysatoren und damit der Mikrostruktur (Taktizität) der erhaltenen Polymere erlaubten.

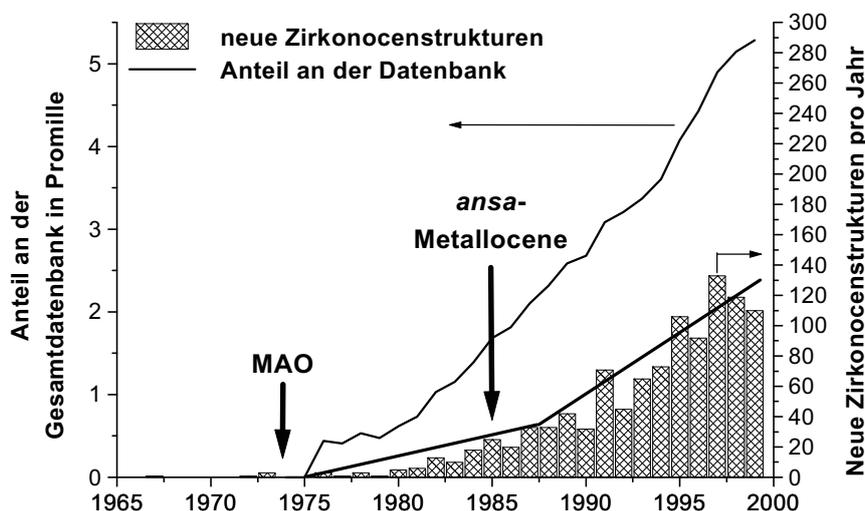


Abbildung 1 : Veröfentlichte Zirkonocen-Kristallstrukturen pro Jahr.

1 Mechanismus der Olefinpolymerisation*

Ein Katalysatorgemisch aus Cp_2TiCl_2 und AlX_3 wurde bereits 1957 als Modell zum Verständnis der heterogenen Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen mit Ti(III)- oder Ti(IV)-Verbindungen herangezogen.²⁵⁻³² Hierbei stellte sich die Frage, ob die Insertion in einen bimetalischen Titan-Aluminium-Komplex mit geschwächter Titan-Chlorid-

* Es kann hier nur eine kurze Einführung in die Thematik gegeben werden. Eine ausführlichere Schilderung und Literaturübersicht kann in den folgenden Übersichtsartikel gefunden werden: (Mechanismus): Ref. 7-14. (Cokatalysatoren): 15-18. (*Molecular-Modeling*-Untersuchungen): 19-24.

Bindung³²⁻⁴¹ oder in die Titan-Alkyl-Bindung eines Titanalkylkations nach Dissoziation des Anions erfolgt.^{29,42,43} Hinweise auf die Bedeutung einer freien Koordinationsstelle* für den Polymerisationsmechanismus lieferten vor allen die in den Arbeitsgruppen von Jordan und Bochmann isolierten, strukturell charakterisierten und polymerisationsaktiven Zirkonocenalkylkationen, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})^+\text{BPh}_4^-$,⁴⁴⁻⁴⁷ sowie Arbeiten von Bercaw und Mitarbeitern zur Polymerisationsaktivität der den Metallocenkationen der IV. Nebengruppe isoelektronischen Scandocene.^{48,49}

Zur Stabilisierung eines elektronendefizienten Zirkonocenkations schlugen Laverty und Rooney sowie Brookhart und Green eine α -agostische Wechselwirkung der wachsenden Polymerkette im Übergangszustand der Polymerisation vor (Abb. 2).⁵⁰⁻⁵² Tatsächlich konnte diese agostische Wechselwirkung experimentell nachgewiesen werden. In Hydrodimerisierungen mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ⁵³ oder mit Scandocen-Katalysatoren⁵⁴⁻⁵⁶ wurde ein Isotopeneffekt von ca. 1,3 bei Deuterierung der α -CH₂-Gruppe festgestellt. Der gleiche Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1,3-1,4$ wird aus dem Verhältnis der Insertionsraten von E- und Z-deutertem Propen erhalten.^{57,58} *Ab-initio* Rechnungen zur Olefininsertion bestätigen einen Cossee-Arlman Mechanismus^{59-61,**} mit α -agostischer Wechselwirkung im viergliedrigen Übergangszustand der Insertion, entsprechend dem modifiziertem Green-Rooney-Mechanismus (Abb. 2).⁶⁴⁻⁸¹ Im Gegensatz zu den oktaedrischen Titanzentren der klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, bei denen die Polymerkette nach jeder Insertion an ihre Koordinationsstelle zurückschwingt (*chain-back-skip*),^{7,59-61} ist bei homogenen Metallocenkatalysatoren die Olefinkoordination und -insertion an zwei (zumeist gleichwertigen) Koordinationsstellen möglich und die Polymerkette wechselt mit jeder Insertion die Koordinationsstelle.

* Eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum wurde lange mit der Existenz eines solvatisierten Metallocenkations gleichgesetzt. Nach heutigem Wissensstand (siehe Kap. II) handelt es sich allerdings eher um ein *outer-sphere* Ionenpaar, in dem das Anion zwar die Koordinationsstelle verlassen hat, aber trotzdem eng an das Kation gebunden bleibt.

** D. h. auf die Koordination des Olefins erfolgt die Insertion in einen Metallalkylkomplex (M-CHR₂). Beim Green-Rooney-Mechanismus wurde im Unterschied dazu vorgeschlagen, daß die Reaktion eines Olefins mit einem Metallalkylidenkomplex (M(H)=CR₂), gebildet durch eine Wasserstoffübertragung von der Alkylgruppe auf das Metall, erfolgt (Abb. 2).^{62,63}

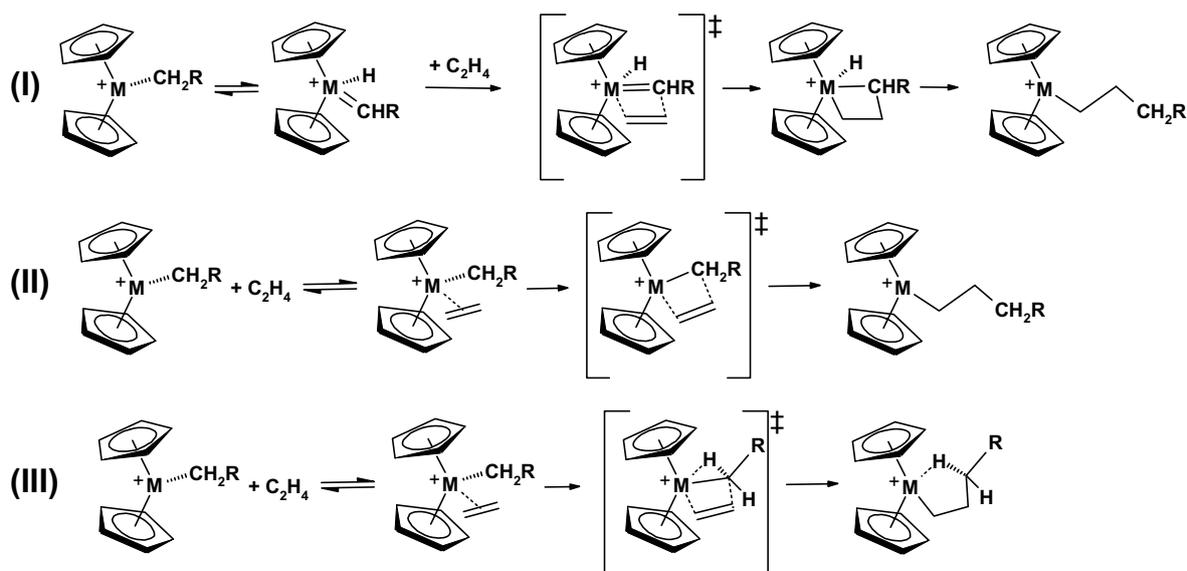


Abbildung 2 : Insertion in die Metallalkylbindung nach dem Green-Rooney- (I), dem Cossee-Arlman- (II) und dem modifizierten Green-Rooney-Mechanismus (III).

2 Kontrolle der Stereoselektivität

Unverbrückte Metallocenkomplexe $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{MR}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) polymerisieren Propen bei tiefen Temperaturen zu einem Polymer geringer Iso- oder Syndiotaktizität nach einem *chain-end-control*-Mechanismus,⁸²⁻⁹⁶ während mit racemischen *ansa*-Zirkonocen hochisotaktisches Polypropen auch bei höheren Temperaturen erhalten wird. Die mittels ¹³C-NMR ermittelten Pentadenverteilungen, bzw. genauer die durch Stereofehler erzeugten Pentaden, belegen, daß eine Kontrolle der Stereoselektivität durch die Katalysatorgeometrie (*catalytic-site-control*) vorliegt. Die Anwesenheit einer längeren Alkylkette am Zirkon ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung für die Stereospezifität. Polymerisationsexperimente in den Gruppen von Zambelli, Tritto und Erker belegen, daß die Insertion in die Zirkon-Methyl-Bindung eines Zirkonocenkatalysators relativ unselektiv verläuft.⁹⁷⁻¹⁰³ *Molecular-modeling*-Untersuchungen zum Einfluß der Substituenten am Cyclopentadienylliganden auf die Stereoselektivität der Olefinkoordination lassen ebenfalls nur einen geringen Einfluß der Katalysatorgeometrie auf die Olefinkoordination erwarten.^{64,104-108} Bei Anwesenheit einer längeren Alkylkette (>Methyl) dient diese allerdings als Übermittler der chiralen Induktion des Zirkonocenligandengerüsts: Im α -agostischen Übergangszustand wird die wachsende Polymerkette in Richtung des weniger substituierten Cyclopentadienylrings orientiert (Abb. 3). Die sterische Wechselwirkung des Methylsubstituenten am Propen mit dem β -Kohlenstoffatoms der wachsenden Polymerkette bewirkt dann die Enantioselectivität der Olefinkoordination, so daß das Olefin mit dem

Methylsubstituenten trans zum β -Kohlenstoffatoms der Polymerkette koordiniert wird und damit cis zum größten Substituenten an der **entgegengesetzten** Koordinationsstelle.^{24,64,75,106-120}

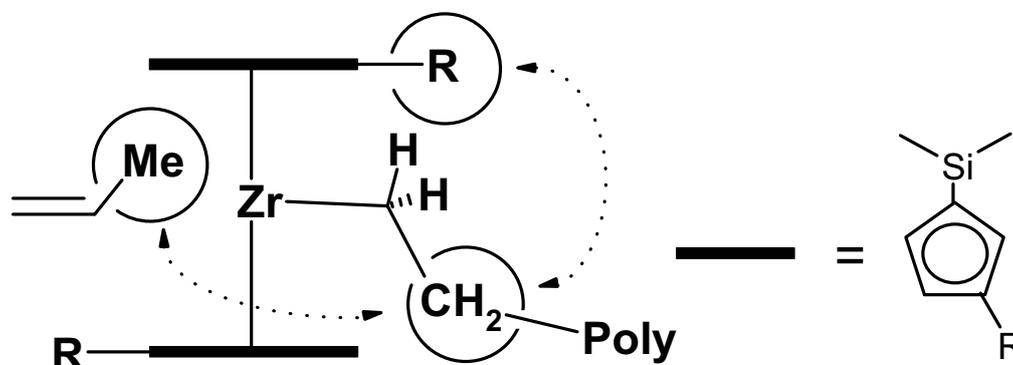


Abbildung 3 : Einfluß des Metallocenligandgerüsts auf die Enantioselektivität der Olefin-Koordination, vermittelt durch die wachsende Polymerkette.

Der Koordinationsseitenwechsel der wachsenden Polymerkette bei der Insertion führt zu einem engen Zusammenhang zwischen der Symmetrie des Zirkonocenkatalysators und der Mikrostruktur des erhaltenen Polymers (Abb. 4):¹²¹ Sind die Koordinationsstellen homotop, wie im Fall C_2 -symmetrischer, racemischer Katalysatoren, wird isotaktisches Polypropen erhalten, sind sie enantiotop, wie z. B. in $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$, erhält man ein syndiotaktisches Polypropen. Besitzt eine der beiden Koordinationsstellen keine sterische Bevorzugung für die Orientierung der Alkylkette (z. B. in $Me_2C(3-Me-C_5H_4)(Flu)ZrCl_2$), so erfolgt jede zweite Insertion unspezifisch: das Ergebnis ist ein hemi-isotaktisches Polypropen. Wird der sterische Anspruch an der unselektiven Koordinationsstelle dagegen weiter erhöht und die Methylgruppe in $Me_2C(3-Me-C_5H_4)(Flu)ZrCl_2$ durch eine tert-Butylgruppe ersetzt, so wird wieder isotaktisches Polypropen erhalten. Es ist derzeit noch umstritten, ob durch den steigenden sterischen Anspruch die Koordinationsseite völlig blockiert wird und die Polymerkette nach jeder Insertion in die sterisch weniger blockierte Koordinationsstelle zurückschwingt¹⁰⁸ oder ob die Insertion in beiden Koordinationsstellen erfolgt, wobei durch den größeren sterischen Einfluß des tert-Butylsubstituenten wieder eine spezifische Orientierung der Polymerkette erhalten wird.^{20,104,120,*}

* Die Frage könnte durch Polymerisationsexperimente z. B. mit "*rac*"- $Me_2X(Ind)(3-tBu-Ind)ZrCl_2$ geklärt werden, der bei schnellem *chain-back-skip* isotaktisches und bei Insertion an beiden Koordinationsstellen syndiotaktisches Polymer ergeben sollte. Ein Komplex mit einem vergleichbaren Substitutionsmuster ist allerdings m. W. bisher nicht dargestellt worden.

Fehlt an beiden Koordinationsstelle eine Bevorzugung für die Orientierung der Polymerkette (wie in Cp_2ZrCl_2 oder *meso*-konfigurierten Komplexen), so führt dies, unter Vernachlässigung etwaiger Einflüsse eines *chain-end-control*-Mechanismus, folgerichtig zu einem ataktischen Polymer mit zufälliger Orientierung des Methylsubstituenten. Einen Sonderfall stellen die von Hauptmann und Waymouth dargestellten unverbrückten Bis(2-phenylindenyl)zirkondichlorid-Katalysatoren da.¹²² Diese Katalysatoren sollen zwischen einer *rac*-artigen, stereospezifischen Katalysatorgeometrie und einer *meso*-artigen, unspezifischen Geometrie wechseln und ein Polymer mit einer Blockstruktur aus isotaktischen und ataktischen Anteilen erzeugen (siehe V.1).

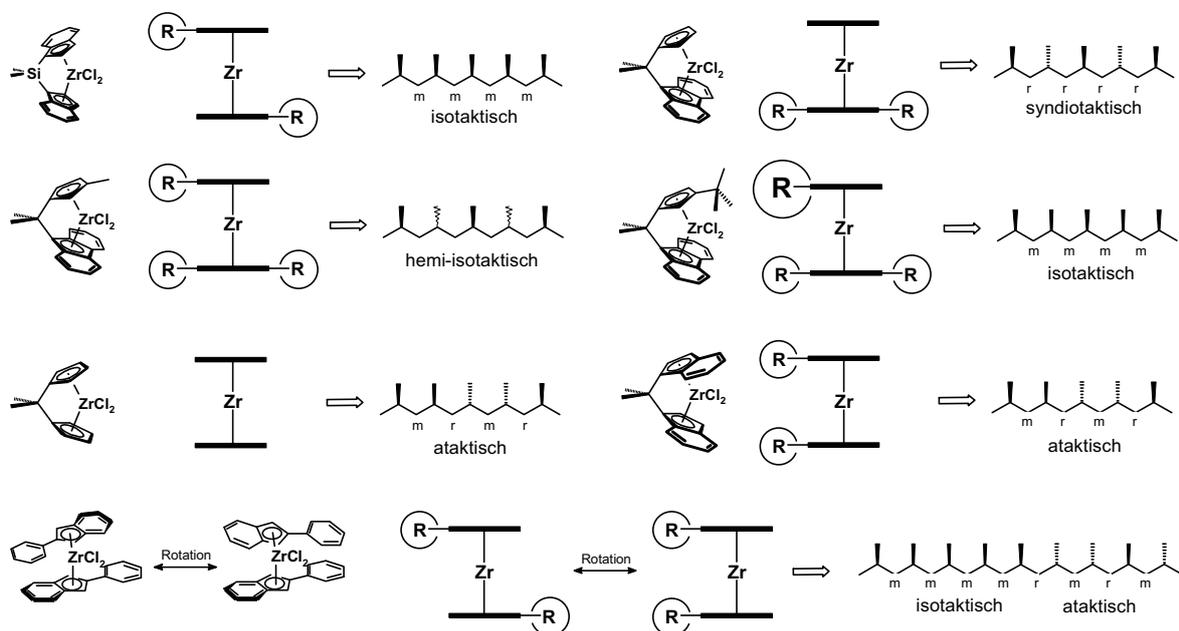


Abbildung 4 : Zusammenhänge zwischen Katalysatorsymmetrie und Polymermikrostruktur. Unter den Polymerketten ist die Bezeichnung der Mikrostruktur in Diaden angegeben.

3 Desaktivierte Intermediate

Wenn der Cossee-Arlmann-, bzw. der modifizierte Green-Rooney-Mechanismus, heute auch allgemein akzeptiert ist, verbleiben doch einige Lücken im Gesamtbild der Polymerisationskatalyse. So postulierten Reichert, Fink, Eisch und Mitarbeiter aufgrund kinetischer Untersuchungen ein intermittierendes Kettenwachstum, bei dem der Katalysator während des Entstehens einer Polymerkette in einer reversiblen Reaktion desaktiviert wird.^{34-37,123-136} Auch wird in Polymerisationsexperimenten nach einer anfänglichen Aktivitätsspitze ein Absinken der Katalysatoraktivität auf ein tieferes Niveau beobachtet, wobei nach Fischer die Geschwindigkeit der reversiblen Deaktivierung des Katalysators in zweiter Ordnung von der

Katalysatorkonzentration abhängt.¹³⁷ Die Natur der hierbei entstehenden desaktivierten Spezies ist allerdings nicht geklärt (Abb. 5).

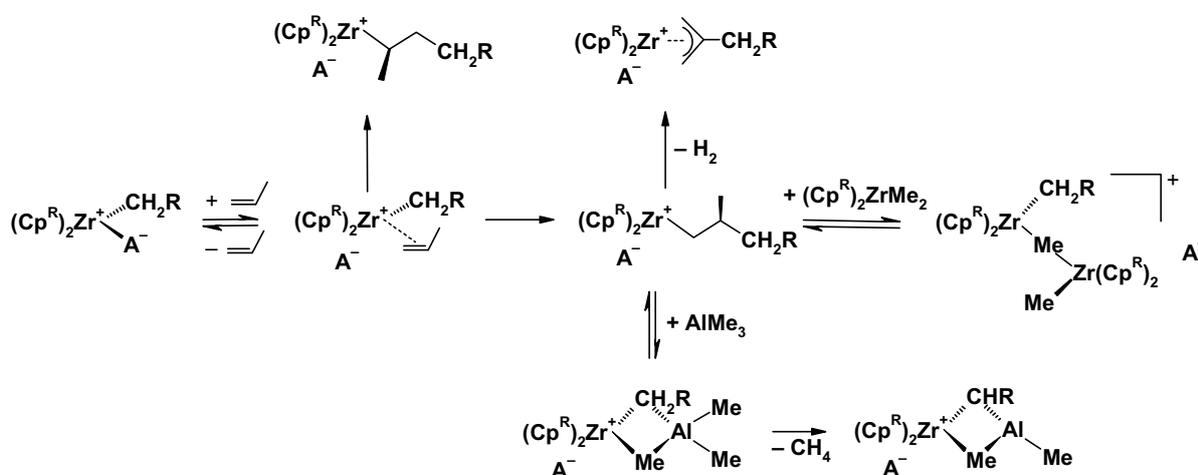


Abbildung 5 : Potentielle Desaktivierungsreaktionen bei der Polymerisationskatalyse.

Busico et al. zeigten, daß die Aktivität von $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in der Propenpolymerisation durch Zugabe von Wasserstoff gesteigert werden kann und erklärten dies mit einer Hydrierung des durch 2,1-Regiofehlinsertion entstandenen sekundären Zirkonocenalkylkomplexes, für den sie eine um den Faktor 100 langsamere Insertionsrate im Vergleich zu einem durch korrekte Insertion erhaltenen primären Zirkonocenalkylkomplex ermittelten.¹³⁸⁻¹⁴¹ Carvill et al. fanden allerdings mit Hilfe von NMR-Untersuchungen, daß die durch Wasserstoff bewirkte Aktivitätssteigerung nicht allein durch Hydrierung sekundärer Alkylkomplexe erklärt werden kann.¹⁴² Auch Zirkonocen-Allyl-Komplexe, für die eine höhere Insertionsbarriere als für Zirkonocenalkylkomplexe berechnet wurde,^{7,143,144} sind als desaktivierte Intermediate vorgeschlagen und untersucht worden.¹⁴⁴⁻¹⁵⁴ Weitere Möglichkeiten zur Desaktivierung des Katalysators bestehen in der Bildung CH_2 -verbrückter bimettallischer Zirkon-Aluminium-Komplexe durch Methaneliminierung¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ oder in der Blockierung der freien Koordinationsstelle des Katalysators durch Koordination von Trimethylaluminium,^{158,159} Zirkonocendimethylkomplexen^{158,160-165} oder dem Gegenion (Abb. 5). In allen diesen Fällen (mit Ausnahme der bimettallischen, CH_2 -verbrückten Komplexe) kann eine Reaktivierung der "schlafenden Spezies" durch das Monomer erfolgen, entweder durch Insertion oder durch Verdrängung von TMA, Zirkonocendimethyl oder des Anions. Die Beteiligung des Monomers an der Reaktivierung des Katalysators wurde daher als mögliche Erklärung für die in manchen Polymerisationsexperimenten gefundene gebrochen-rationale Reaktionsordnung in der Monomerkonzentration angeführt.^{166,167}

4 Untersuchte Themengebiete

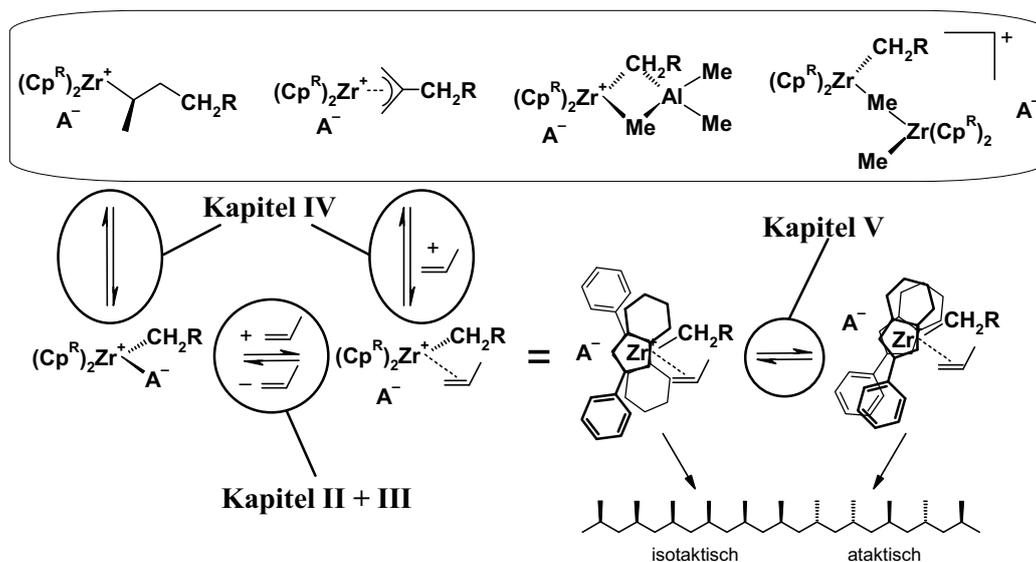


Abbildung 6 : Untersuchte Teilaspekte des Polymerisationsmechanismus.

- In Kapitel II wurde mit Hilfe inerter Lewis-Basen der initiiierende Schritt des Kettenwachstums, i. e. die Verdrängung des Anions aus der Koordinationssphäre des Zirkonocenkatalysators untersucht, die thermodynamischen und kinetischen Parameter und Selektivitäten dieser Reaktionen bestimmt und ein Mechanismus für den Ketteninitiiierungsschritt vorgeschlagen.
- Durch Dichtefunktionalrechnungen an Modellsystemen wurden die Gültigkeit des erhaltenen Substitutionsmechanismus für Olefine und mögliche Nebenreaktionen zur Anionsubstitution untersucht (Kapitel III).
- In einigen Polymerisationsexperimenten wurden gebrochen-rationale Reaktionsordnungen in der Olefinkonzentration von 1,2-2 beobachtet, die einerseits mit der Beteiligung von zwei Monomeren an der Insertionsreaktion, andererseits mit der Reaktivierung inaktiver Spezies durch das Monomer erklärt wurden. In Kapitel IV wurde anhand kinetischer Simulationen versucht, die relative Bedeutung dieser beiden möglichen Erklärungen für den Polymerisationsmechanismus und die beobachtete Polymerisationskinetik abzuschätzen.
- Mittels Kraftfeldberechnungen wurde der Reaktionsweg der Rotationsisomerisierung von unverbrückten Zirkonocenen untersucht, Minima und Übergangszustände charakterisiert und der Einfluß der Ligandsubstitution auf Rotationsbarrieren und relative Stabilitäten der Konformere bestimmt (Kapitel V).

II. NMR-Untersuchungen zur Substitution des Anions in Zirkonocen-Ionenpaaren

1 Einleitung

Bereits zu Beginn der mechanistischen Untersuchungen zur Polymerisationskatalyse an Übergangsmetallen in den 60er Jahren wurde die Bedeutung eines koordinativ-ungesättigten Teilchens für die Polymerisation postuliert. Erste Arbeiten von Breslow und Long zur Aktivierung von Cp_2TiCl_2 mit Aluminiumalkylen $\text{AlR}_x(\text{Cl}_{3-x})$ im Jahr 1960 zeigten, daß nach erfolgtem Chlor-Alkyl-Ligandaustausch Ethen in die geschwächte Titan-Kohlenstoffbindung eines zweikernigen Titan-Aluminium-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\delta+}\text{RCl}\cdots\text{Al}^{\delta-}\text{R}_x\text{Cl}_{3-x}$ insertiert (Abb. 7-I).^{29,31,168} Shilov und Mitarbeiter gingen einen Schritt weiter und schlugen 1961 vor, daß die Insertion in die Titan-Kohlenstoffbindung eines $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Alkyl})^+$ -Kations erfolgt (Abb. 7-II).⁴² Diese Annahme wurde durch Elektrolyseexperimente von Dyachkovskii und Shilov gestützt, die zeigten daß ein elektrochemisch erzeugter Cp_2TiMe^+ -Komplex polymerisationsaktiv ist.^{43,169}

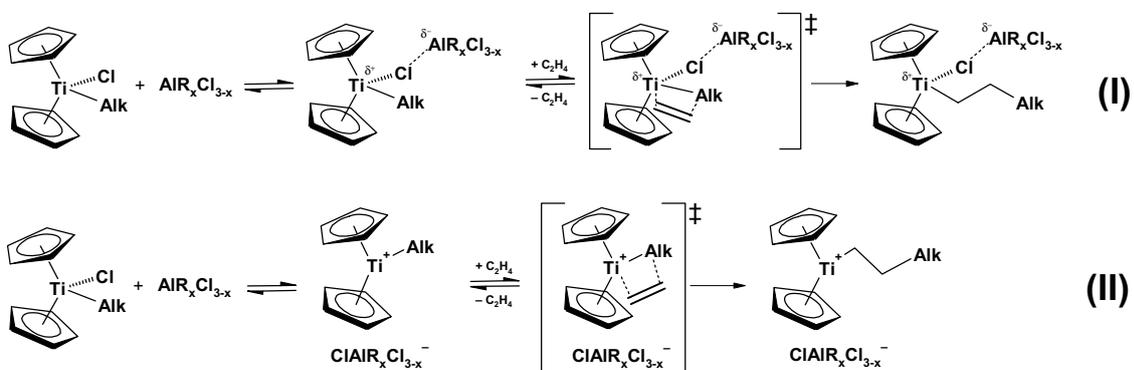


Abbildung 7 : Koordinative (I) und kationische Aktivierung (II) von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{Me}$.

Eisch und Mitarbeiter konnten 1985 die Existenz einer kationischen Spezies weiter untermauern, indem sie den ersten Insertionsschritt der Olefinpolymerisation durch Insertion von Phenyltrimethylsilylacetylen in $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlMeCl}_2$ modellierten.¹³¹ Die Kristallstruktur des Insertionsprodukts zeigt ein separiertes Ionenpaar $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3)^+/\text{AlCl}_4^-$. Weitere Arbeiten von Fink, Eisch und ihren Mitarbeitern zeigten, daß in Lösung dynamische Gleichgewichte zwischen Kontaktionenpaaren (*contact ion pairs, inner-sphere ion pairs*) $\text{Cp}_2\text{TiMe}^+\cdots\text{ClAlCl}_3^-$ und solvatisierten Ionenpaaren existieren.^{124,125,130,134,170} Verdünnungseffekte und stärker polare Lösungsmittel, die die Bildung des solvatisierten Ionenpaars begünstigen, führen zu einer Erhöhung der Polymerisationsaktivität.^{135,171,172} Auch die bahnbrechende Entdeckung von Reichert und Meyer,² gefolgt von Untersuchungen von Long und Breslow,¹⁷³ sowie Sinn und Kaminsky,³⁻⁵ daß die Zugabe von Wasser die Aktivität Aluminiumalkyl-aktivierter Metallocene drastisch steigert, wird auf die schlechten Koordinationseigenschaften des durch die Hydrolyse von Trimethylaluminium erhaltenen Methylaluminioxans (MAO) zurückgeführt.¹⁵ Aufbauend auf diesen Arbeiten wird daher angenommen, daß nach erfolgter Kationisierung eines Zirkonocendialkyls oder eines intermediär aus Zirkonocendichlorid und Aluminiumalkyl gebildetem Zirkonocenalkylchlorids ein polymerisationsinaktives *inner-sphere* Ionenpaar vorliegt. Erst nach Verdrängung des Anions von der freien Koordinationsstelle (entweder durch Lösungsmittel oder Olefin) entsteht ein polymerisationsaktiver *outer-sphere* Komplex. Die genaue Struktur dieser *outer-sphere* Komplexe ist allerdings nicht bekannt (Abb. 8).

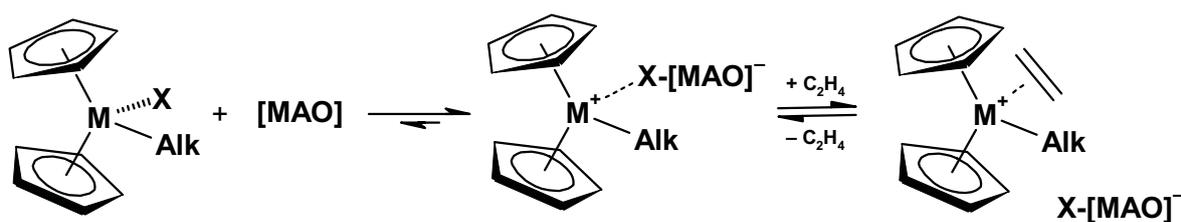


Abbildung 8 : Inner-sphere und outer-sphere Ionenpaare bei der Aktivierung von Metallocendialkylen oder -alkylchloriden.

Ein direkter Nachweis für die Polymerisationsaktivität kationischer Metallocenalkylkomplexe wurde 1986 von Jordan^{44,45} und Bochmann^{46,47} durch die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Metallocenalkylkationen erbracht (Abb. 9). In den folgenden Jahren konnte eine Reihe weiterer Zirkonocenationen isoliert werden, in denen das lewissaure Metallzentrum durch Koordination einer Lewis-Base wie THF, Tetrahydrothiophen oder Acetonitril stabilisiert ist.^{14,148,174-184} Trotz der Anwesenheit koordinierender Lewis-Basen war

die Synthese nur unter Verwendung von Tetraarylboraten als Gegenionen möglich. Stärker koordinierende Anionen wie BF_4^- oder PF_6^- sind in der Lage, die Lewis-Base zu verdrängen und führen unter Fluoridabstraktion zur Zersetzung.¹⁸⁵

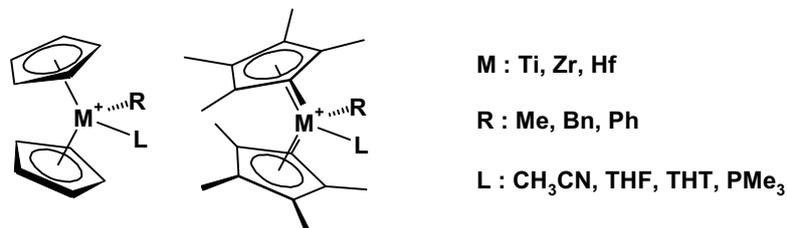


Abbildung 9 : Kationische, Lewis-Basen-stabilisierte Zirkonocenalkylkomplexe.

In polaren Lösungsmitteln sind die Lewis-Basen-stabilisierten Komplexe aktiv für die Polymerisation von Ethen, nicht aber von Propen. Durch protolytische Aktivierung von Metallocendimethylkomplexen mit Tetraphenylboratsalzen tertiärer Amine (wie z. B. $\text{HNR}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$) konnten Lewis-Basen-freie Zirkonocen-kationen in unpolaren Lösungsmitteln dargestellt werden. Um eine CH-Aktivierung am Anion zu verhindern, mußte dies allerdings bei tiefen Temperaturen erfolgen (Abb. 10).¹⁸⁶ NMR-Untersuchungen von Bochmann^{46,187} und Horton¹⁸⁸ belegten eine Koordination des Anions an das Zirkonzentrum zumindest bei tiefen Temperaturen.

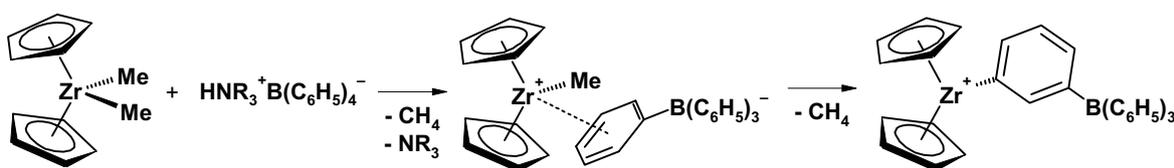


Abbildung 10 : Aktivierung und Deaktivierung von Zirkonocendimethylkomplexen mit Tetraphenylborat als Anion.

Unabhängig voneinander schlugen Marks^{189,190} und Ewen¹⁹¹ Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator vor. Die Perfluorierung der Phenyrringe erhöht einerseits die Lewis-Acidität des Borans, so daß dieses (im Gegensatz zu $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)¹⁹⁰ in der Lage ist, eine Methylgruppe von Zirkonocendimethylkomplexen zu abstrahieren. Des weiteren ist die C-F-Bindung in Pentafluorophenylboratanionen ausreichend stabil, um Polymerisationen oder mechanistische Untersuchungen bei höheren Temperaturen zu ermöglichen. Desaktivierungsreaktionen, wie Fluorid-^{190,192-194} oder Pentafluorophenylabstraktion,¹⁹⁵ werden zwar in Einzelfällen beobachtet, erfolgen jedoch vergleichsweise langsam.

Methylborat-Anionen zeigen noch relativ starke koordinative Wechselwirkungen mit Zirkonocenkationen. Die Koordination erfolgt hierbei über die Wasserstoffatome der Methylgruppe am Borat.^{15,164,189,190,196-201} Dies erleichtert zwar die strukturelle Charakterisierung und vergrößert die thermische Stabilität,¹⁵ verringert allerdings wiederum die Polymerisationsaktivität. Wird die Methylgruppe durch einen weiteren Pentafluorophenylring ersetzt, so werden Katalysatoren mit Polymerisationsaktivitäten erhalten, wie sie bei MAO-aktivierten Systemen beobachtet werden. Die hauptsächlich verwendeten Cokatalysatoren $\text{HNMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ^{160,186,202-204} und $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ^{205,206} kationisieren einen Zirkonocendialkylkomplex durch Protonierung bzw. durch Alkylabstraktion.

Die definierte Struktur der Zirkonocen-Borat-Ionenpaare ermöglichte Untersuchungen zur Kation-Anion-Wechselwirkung, die in Zirkonocen/MAO-Systemen aufgrund des großen verwendeten Überschusses an Cokatalysator (Al:Zr typischerweise >500:1) und der ungeklärten, dynamischen Struktur von MAO experimentell schwierig waren.^{15,159,207-237} So konnten Marks und Mitarbeiter für eine Reihe von Bis- und Monocyclopentadienylalkylmetallkation-Methyltris(pentafluorophenyl)boratanion-Paaren eine qualitative Korrelation zwischen der Enthalpie der Kationisierungsreaktion (Abb. 11, I) und der Aktivität,²³⁸ als auch zwischen der Aktivität einiger *constraint-geometry*-Katalysatoren und der Aktivierungsenergie der Ionenpaarsymmetrisierungsreaktion (Wechsel der Koordinationsstelle der Zirkon-Methylgruppe, Abb. 11, II) erhalten.¹⁵

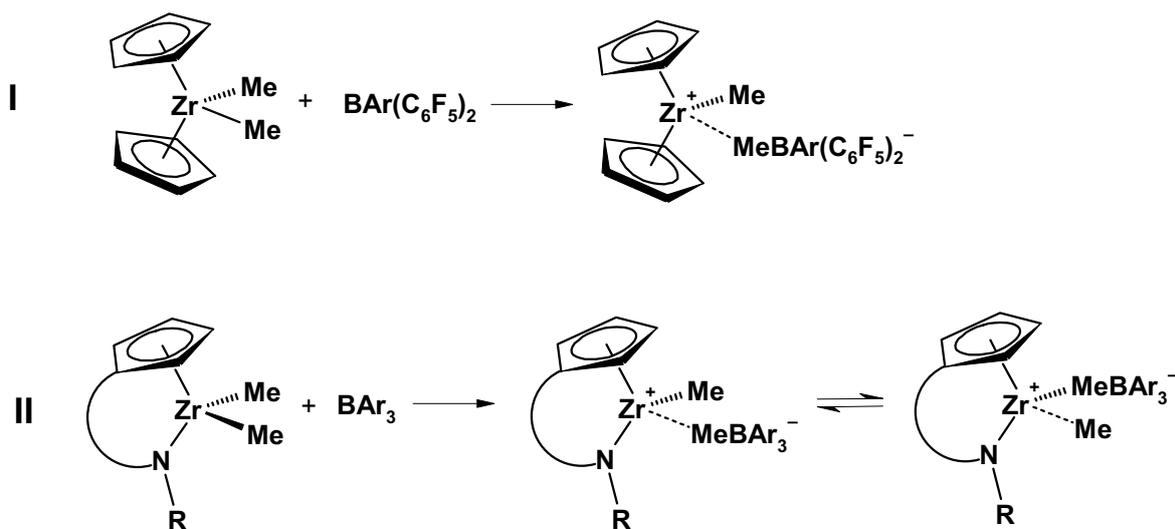


Abbildung 11 : (I) Ionenpaarbildungs- und (II) Ionenpaarsymmetrisierungsreaktion (Ar = Arylrest).

Trotz der großen Zahl von polymerisationsaktiven Ionenpaaren, die inzwischen dargestellt, strukturell charakterisiert und zum Teil auf ihr dynamisches Verhalten hin untersucht wurden,¹⁵ und den Einblicken, die aufgrund von UV-,^{224,226,233} EPR-²²⁹ und NMR-Untersuchungen^{159,212,223,230,231} in die Struktur von Zirkonocenalkyl-MAO-Ionenpaaren gewonnen werden konnten, ist die genaue Rolle dieser nach der Aktivierung der Katalysatorvorläufer erhaltenen *inner-sphere* Ionenpaare im Polymerisationsmechanismus nicht geklärt. Es wird zumeist angenommen (und auch durch DFT-Rechnungen bestätigt, siehe Kap. III.1.), daß *inner-sphere* Ionenpaare energetisch günstiger als Olefin- π -Komplexe sind. Allerdings gibt es keine experimentellen Daten darüber, in welchem Ausmaß und mit welcher Frequenz die Substitution des Anions durch ein Olefin erfolgt. Ob *inner-sphere* Ionenpaare somit nach jeder Monomerinsertion, mehrmals während des Entstehens einer Polymerkette (als *resting-state* im Modell des intermittierenden Kettenwachstums (Abb. 12),^{34-37,123-136} oder nur im Zusammenhang mit Kettenabbruchsreaktionen gebildet werden, ist nicht bekannt.

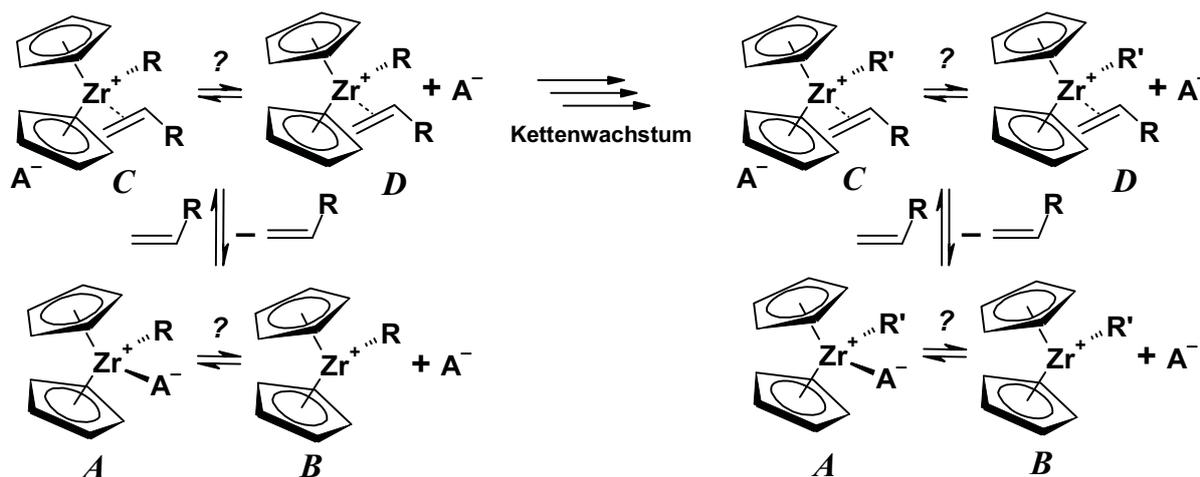


Abbildung 12 : Inner-sphere (A), outer-sphere (C) und solvatisierte Ionenpaare (B, D) im Modell des intermittierenden Kettenwachstums.

In vergleichenden Polymerisationen mit $X^+B(C_6F_5)_4^-$ oder MAO als Cokatalysator wurden häufig ähnliche Aktivitäten und - im Rahmen der Meßgenauigkeit - identische Stereospezifitäten beobachtet.^{162,205,240-242} Aus diesem Grund und da Molecular-Modelling-Untersuchungen, die wesentlich zum Verständnis des Polymerisationsmechanismus beigetragen haben, fast ausschließlich am „nackten“ Kation stattfanden, wurde dem Anion - abgesehen von einem vorgeschalteten Dissoziationsgleichgewicht - kein Einfluß auf den eigentlichen Polymerisationsmechanismus zugeschrieben (Abb. 12, **B** und **D**).^{10,14,240} Diese Anschauung wird in der neueren Literatur vermehrt in Frage gestellt, da ein Einfluß des Anions auf

Polymereigenschaften wie Kettenlänge und Isotaktizität gelegentlich festgestellt werden konnte.^{15,192,194,243-254} Dieser muß allerdings nicht immer auf einen direkten mechanistischen Einfluß des Anions zurückzuführen sein: Unterschiede in Stereospezifitäten syndiospezifisch polymerisierender Katalysatoren oder in erzielten Polymerkettenlängen können von Faktoren wie dem Gehalt an Trialkylaluminiumspezies oder der Polymerisationsgeschwindigkeit abhängen, die beide ebenfalls vom Cokatalysator mit beeinflusst werden. Allerdings sind nicht alle Beobachtungen so erklärbar: In Polymerisationen mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^*)\text{ZrMe}_2$ (R^* = chiraler Substituent) mit den Cokatalysatoren MAO, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{CPh}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und $\text{HNR}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ zeigte der mit Tritylborat aktivierte Katalysator deutlich höhere Aktivitäten und Stereoselektivitäten.^{243,244} Im Vergleich zu dem mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gebildeten Methylborat-Anion werden mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ungefähr 60fach höhere Polymermolekulargewichte erzielt. Die Anwesenheit eines freienamins verringert das Molekulargewicht des erhaltenen Polymers ebenfalls, allerdings nur um einen Faktor von ca. ≈ 2 .^{243,244} Ein ähnlicher Einfluß der Cokatalysatoren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{CPh}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ auf die Stereoselektivität wurde für die Propenpolymerisation mit $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ berichtet.^{248,250} Für Aluminium-enthaltende Cokatalysatoren $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ wurden verbesserte Stereoselektivitäten im Vergleich zu MeMAO^- oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ sowohl in syndiotaktischen als auch in isotaktischen Polymerisationen beobachtet.²⁵⁵ Noch deutlicher war dieser Unterschied bei Verwendung von Tris(perfluorobiphenyl)aluminiumfluorid als Anion: bei der Propenpolymerisation mit *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ wurde eine Isotaktizität von $[\text{mmmm}] = 98\%$ erzielt, während $\text{CPh}_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Cokatalysator nur Polymere mit isotaktischen Anteilen von 84% lieferte.^{15,251} Die Aluminium-enthaltenden Gegenionen weisen allerdings stets geringere Aktivitäten auf.^{15,243,244,251} Bei der Polymerisation von α -Olefinen mit einer *rac-meso*-Mischung von $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,5\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H})\text{ZrCl}_2$ wurden höhere isotaktische Anteile erzielt, wenn der Katalysator mit Tritylborat/ AlR_3 an Stelle von MAO aktiviert wurde.²⁵² Bei der Propenpolymerisation mit $\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ wurden mit MAO als Cokatalysator 54% $[\text{mmmm}]$ und 9% $[\text{rrrr}]$ Pentaden erhalten, während mit $\text{HNMe}_2\text{Ph}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 34% $[\text{mmmm}]$ und 47% $[\text{rrrr}]$ Pentaden erzielt wurden.²⁵³ Die Autoren postulieren aufgrund der Pentadenverteilungen zwei unterschiedliche aktive Zentren, deren Konzentration vom Cokatalysator beeinflusst wird.²⁵³ Allerdings ist hier der Einfluß des anwesenden Dimethylanilins nicht von dem des Anions zu trennen. Das Anion scheint daher zusätzlich zur Blockade des Katalysators durch

Rekoordination an die vakante Koordinationsstelle Polymereigenschaften wie Taktizität und die Kettenlänge zu beeinflussen.

Neuere Untersuchungen lassen es weiterhin unwahrscheinlich erscheinen, daß in den üblicherweise verwendeten unpolaren Lösungsmitteln ein „nacktes“, solvatisiertes Zirkonocen in ausreichender Menge vorhanden ist, um als polymerisationsaktive Spezies in Frage zu kommen. Diffusionsexperimente mit Zirkonocen-Ionenpaaren belegen, daß *inner-sphere* Ionenpaare, wie sie mit dem Methyltris(pentafluorophenyl)borat- oder dem Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion gebildet werden, in unpolarer Lösung nicht dissoziieren.²⁵⁶ Bei *outer-sphere* Komplexen des Typs $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-Me})]^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, in denen das Anion durch überschüssigen Zirkonocendimethylkomplex aus der unmittelbaren Koordinationssphäre des Metallatoms verdrängt wurde, deuten die ermittelten Diffusionsraten sogar auf die Bildung von Ionenquadrupeln oder höher aggregierter Teilchen hin.²⁵⁶ Ionenquadrupel oder höhere Aggregate werden ebenfalls als Intermediate oder Übergangszustände in dem assoziativen Mechanismus der Ionenpaarsymmetrisierungsreaktion (Abb. 11-II) vermutet.²⁵⁷ Bei der Hexenpolymerisation mit *rac*- $\text{H}_4\text{C}_2\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol konnten Landis und Mitarbeiter keinen Einfluß der Konzentration des Methylborat-Anions auf die Polymerisationsaktivität feststellen.²⁵⁸ Dies spricht ebenfalls gegen die Existenz solvatisierter, getrennter Ionen.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sind Zirkonocenalkyl-Olefin-Komplexe selbst einer näheren Charakterisierung bisher unzugänglich, obwohl einige Hoffnungen auf dem Gebiet der UV-Spektroskopie bestehen.^{224,226,233} Über den Mechanismus, mit dem das nach der Aktivierung des Katalysatorvorläufers gebildete Ionenpaar ein Olefin koordiniert, ist daher wenig bekannt. Formale Alkyl-Olefin-Komplexe wurden von Erker und Mitarbeitern durch die Reaktion von Zirkonocenbutadienen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten.^{103,259} Die gebildeten Komplexe entsprechen strukturell Allyl-Komplexen¹⁰³ und zeigen das entsprechende Reaktionsverhalten, i. e. eine stark erhöhte Insertionsbarriere für den primären Insertionsschritt. Obwohl diese Komplexe zum ersten Mal die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsbarrieren der Olefinkoordination und des primären Insertionsschritts erlaubten,^{103,259} kann die Addition eines Olefins an den Allyl-Betain-Komplex nicht mit der Verdrängung des Anions aus einem *inner-sphere*-Ionenpaar gleichgesetzt werden.

Jordan und Mitarbeiter untersuchten die intramolekulare Verdrängung eines koordinierten Methylborat-Anions durch ein Olefin an ω -Alkenoxyzirkonocen-Komplexen (Abb. 13).²⁶⁰ In Abhängigkeit von der Länge des Spacers ($n = 1-3$) war entweder der Olefin-koordinierte ($n = 2$) oder der Anion-koordinierte Komplex ($n = 1$) energetisch bevorzugt. Im Fall $n = 3$ konnten beide Formen bei -90°C im NMR-Spektrum beobachtet werden, während bei Raumtemperatur ein schneller Austausch stattfand.

Anhand der diastereotopen CMe_2 - und Cyclopentadienyl-Protonen konnten Dissoziation und Rekoordination des Olefins über die entgegengesetzte Koordinationsseite mit Hilfe dynamischer NMR-Methoden untersucht werden. Die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion wurde in CD_2Cl_2 zu $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 11,1$ kcal/mol für den Cyclopentadienylkomplex **1** und zu $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 15,3$ kcal/mol für den *ansa*-Indenylkomplex **2** bestimmt (Abb. 14).²⁶⁰ Da weder durch Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan zu Chlorbenzol, noch durch Austausch von Methyltris(pentafluorophenyl)borat gegen Tetrakis(pentafluorophenyl)borat eine Änderung in der Aktivierungsenergie beobachtet werden konnte, wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Dissoziation des koordinierten Olefins angenommen.²⁶⁰

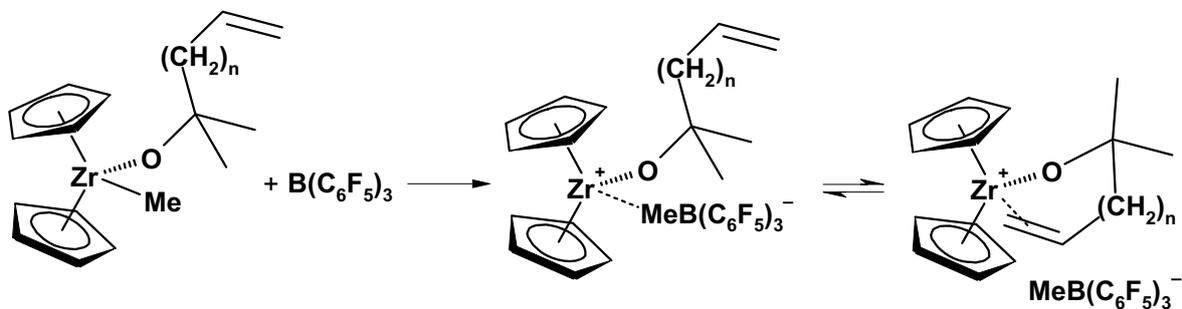


Abbildung 13 : Intramolekulare Verdrängung eines koordinierten Anions durch Olefin.

Alternativ zur Fixierung über eine Alkoxybrücke kann das Olefin auch über eine C_3 -Brücke an das Metallzentrum^{261,262} oder über eine SiMe_2CH_2 -Brücke an den Cyclopentadienylring gebunden werden (Abb. 14).²⁶³ Für den Wechsel der Koordinationsseite des Olefins wurden Aktivierungsbarrieren von $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 11,4$ kcal/mol für Komplex **3**,²⁶³ $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 9,8$ kcal/mol für **4**²⁶¹ und $\Delta G^\ddagger_{241\text{K}} = 10,3$ kcal/mol für **5**²⁶² mittels dynamischer NMR-Messungen in CD_2Cl_2 -Lösung bestimmt. Auch hier wird ein dissoziativer Mechanismus postuliert, da ein Einfluß des Lösungsmittels oder eine Konzentrationsabhängigkeit nicht festgestellt werden konnte.²⁶²

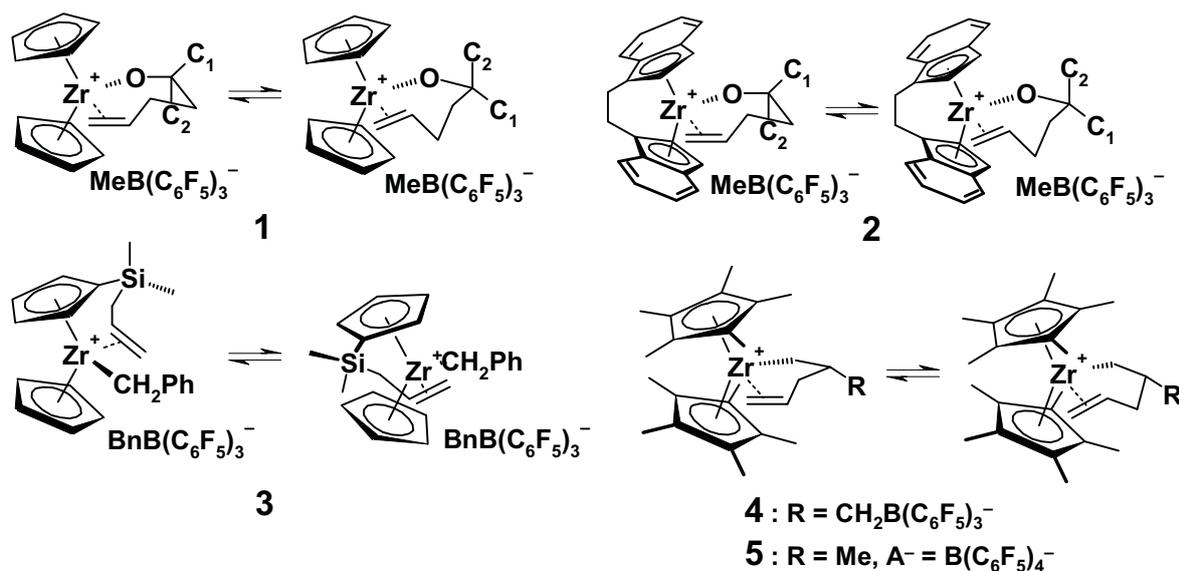


Abbildung 14 : d^0 -Zirconocenkomplexe mit chelatisierenden Olefinliganden

Falls die Ionenpaare in Dichlormethanolösung nicht als solvatisierte Ionen, sondern als *outer-sphere*-Komplexe vorliegen, so ist keine Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Isomerisierung zu erwarten, unabhängig davon, ob sie assoziativ oder dissoziativ verläuft. Bei einer Beteiligung des Anions am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sollte allerdings - im Widerspruch zu den experimentellen Befunden²⁶⁰ - ein deutlicher Unterschied bei der Verwendung von Methyltris(pentafluorophenyl)borat oder Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zu beobachten sein. Ein assoziativer Prozeß unter Beteiligung des Lösungsmittels kann dagegen nicht völlig ausgeschlossen werden. Zwar wurde beim Wechsel von Dichlormethan auf Chlorbenzol als Lösungsmittel die gleiche Aktivierungsbarriere gefunden;^{260,262} die beiden Lösungsmittel sind in ihren Koordinationseigenschaften allerdings sehr ähnlich.²⁶⁰ So wurden z. B. für Ionenpaarsymmetrisierungsreaktionen (siehe Abb. 11) gleiche Werte für $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ in CD_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ gefunden, aber deutliche Unterschiede (10 kcal/mol) beim Übergang von Toluol auf Dichlormethan festgestellt.²³⁸

Obwohl in obigen Arbeiten erstmals Zirkon- d^0 -Olefinkomplexe strukturell charakterisiert²⁶⁰ und ihre Dynamik untersucht werden konnten, wurde stets die Dissoziation des Olefins, bzw. seine assoziative Verdrängung beobachtet. Über den initiierenden Schritt in der Olefinpolymerisation, die Verdrängung des koordinierten Anions durch ein Olefin, konnten keinerlei Aussagen gemacht werden.

Im Folgenden soll daher die Verdrängung eines koordinierten Anions als initiiender Schritt im Polymerisationsmechanismus untersucht werden. Das Olefin wird dabei durch eine inerte Lewis-Base modelliert. Hierbei werden stabile Addukt Komplexe erhalten, die einer Untersuchung mittels NMR-Methoden zugänglich sind (Abb. 15). Anhand dieser Modellreaktionen soll der Einfluß des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylliganden* auf die Thermodynamik und die Kinetik dieser Reaktion, ihr Mechanismus und ihre Selektivitäten bestimmt werden.

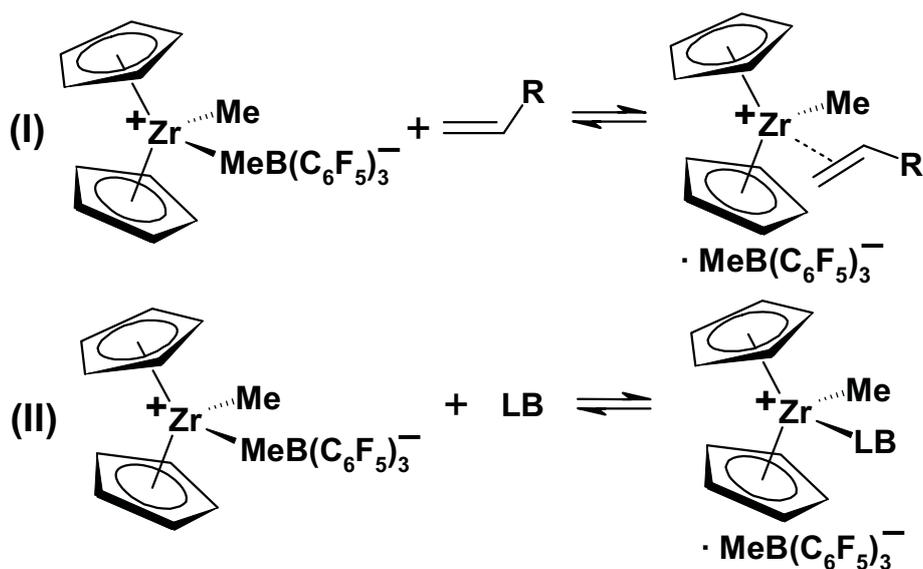


Abbildung 15 : Anionensubstitution durch Olefine (I) oder Lewis-Basen (II) in Kontaktionenpaaren.

Als Anion in den untersuchten Ionenpaaren wurde das Methyltris(pentafluorophenyl)borat gewählt. Methylborat-Ionenpaare sind polymerisationsaktiv (wenn auch in geringerem Ausmaß als solche mit anderen Cokatalysatoren wie Tetrakis(pentafluorophenyl)boraten oder MAO) und die erhaltenen Kontaktionenpaare sind im Unterschied zu Ionenpaaren mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ konfigurationsstabil bei Raumtemperatur, d. h. die Ionenpaarsymmetrisierungsreaktion (siehe Abb. 11-II) ist langsam auf der NMR-Zeitskala. Des weiteren ist bei Verwendung von $\text{HNMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Kationisierungsreagenz stets Dimethylanilin in der Reaktionsmischung anwesend, das selbst mit den gebildeten Kationen reagieren kann (*vide infra*). Für $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Kationisierungsreagenz wurde dagegen mit sterisch wenig anspruchsvollen Zirkonocendimethylkomplexen nur eine unvollständige Reaktion beobachtet, wahrscheinlich da das Tritylkation nicht in der Lage ist,

* was auch die Anellierung weiterer Ringe mit einschließt.

das intermediär gebildete binukleare Kation $[(L_2ZrMe)_2(\mu-Me)]^+$ zu spalten. Bei der Reaktion von Cp_2ZrMe_2 mit $C(C_6H_5)_3^+B(C_6F_5)_4^-$ waren auch nach einer halben Stunde noch 40% des eingesetzten Dimethylkomplexes in Form des binuklearen Kations neben unumgesetzten Tritylborat vorhanden.

2 Reaktionen von Kontaktionenpaaren mit Lewis-Basen

2.1 Reaktionen von Zirkonocendimethylkomplexen mit Tris(pentafluorophenyl)boran

Eine Reihe unverbrückter und verbrückter Zirkonocendimethylkomplexe wurde im NMR-Experiment mit Tris(pentafluorophenyl)boran in d^6 -Benzol zu den entsprechenden Kontaktionenpaaren **6a-12a** umgesetzt (Abb. 16). Die Reaktionen waren schnell und vollständig auf der NMR-Zeitskala (unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe) und führten zu einer bathochromen Verfärbung der vorher fast farblosen Lösungen nach hellgelb/hellorange, wie sie allgemein für die Kationisierung von Zirkonocenkomplexen beobachtet wird.^{224,226,233} Um die Ausbildung von binuklearen Kationen zu vermeiden, wurde das Boran in leichtem Überschuß (1.05-1.1 Äquivalente) eingesetzt. Zirkonocenmethylborat-Kontaktionenpaare sind relativ gut löslich in aromatischen Lösungsmitteln und NMR-Spektren konnten von Lösungen in Konzentrationen von 5-20 mmol/L erhalten werden. Hierbei verringert sich die Löslichkeit qualitativ bei höherer Anellierung des Fünfringes, wahrscheinlich aufgrund einer stärker ionischen und weniger koordinativen Kation-Anion-Wechselwirkung bei den höher substituierten Komplexen. Lösungen höherer Konzentration erwiesen sich als semi-stabil: In Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration kam es nach einiger Zeit zur Ausfällung eines gelben Öls.

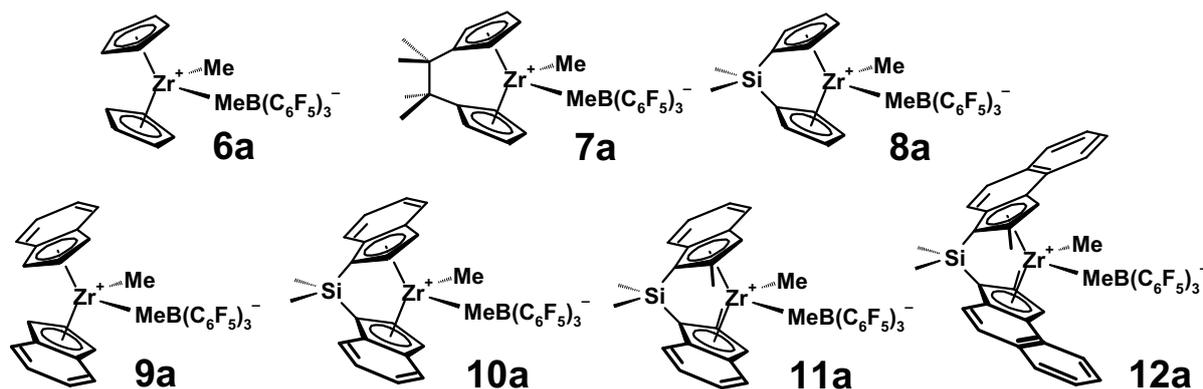


Abbildung 16 : Untersuchte Kontaktionenpaare 6a-12a.

Zur Identifizierung möglicher Nebenreaktionen wurden die Zirkonocendimethylkomplexe mit einem halben Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu den binuklearen Ionenpaaren $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ZrMe}]_2(\mu\text{-Me})^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ umgesetzt. Wie in der Literatur beschrieben, reagieren Cyclopentadienylkomplexe vollständig unter Ausbildung binuklearer Spezies, während diese bei Indenylkomplexen nur unvollständig oder gar nicht gebildet werden.^{158,164,264} Im Fall racemischer Zirkonocenkomplexe werden zwei diastereomere Reaktionsprodukte beobachtet.^{158,164,264} Die Ausbildung eines binuklearen Ionenpaars hat keinen hemmenden Effekt auf die Kationisierungsreaktion: Wird zu einer Lösung eines binuklearen Ionenpaars, z. B. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}]_2(\mu\text{-Me})^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, weiteres Boran gegeben, so wird schnell das Kontaktionenpaar $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (6a) gebildet. Aufgrund der stärker ionischen und weniger koordinativen Kation-Anion-Wechselwirkung in den binuklearen *outer-sphere* Ionenpaaren ist ihre Löslichkeit in Benzol deutlich reduziert. Ab Konzentrationen von 5-10 mmol/L wird ein zusätzlicher Signalsatz mit verbreiterten Peaks beobachtet, der auf höher aggregierte Spezies (wahrscheinlich Ionenquadrupel) zurückgeführt wird.^{256,264} Des weiteren ölen Lösungen binuklearer Ionenpaare deutlich schneller und bei geringeren Konzentrationen aus als die entsprechenden Kontaktionenpaare. Versuche, diese Effekte zu quantifizieren, wurden nicht unternommen.

2.2 Reaktionen von Lewis-Basen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Aufgrund des verwendeten geringen Überschusses ist in Lösungen der Kontaktionenpaare stets freies Boran vorhanden. Dieses ist in der Lage mit den verwendeten Lewis-Basen zu reagieren, wobei die gebildeten Lewis-Basen-Boran Addukte oft schnell mit freier Lewis-Base austauschen. Bei einer entsprechenden Reaktion mit Tetrahydrothiophen wurden unbeabsichtigt Kristalle des Lewis-Basen-Addukts $(\text{CH}_2)_4\text{S}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten und dessen Struktur

mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (Abb. 17, Kap. VI.1.5). Das Boratom ist erwartungsgemäß tetraedrisch koordiniert mit Bor-Arylkohlenstoffbindungsängen und -winkeln ($d_{B-C} = 1,62-1,63 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-B-S} = 102-106^\circ$), wie sie auch für nicht-koordinierte $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ Anionen gefunden werden ($d_{B-C} = 1,60-1,73 \text{ \AA}$, $\alpha_{C-B-Me} = 101-116^\circ$). Die Bor-Schwefel-Bindung ist mit $2,08 \text{ \AA}$ die längste bisher beobachtete koordinative Bindung eines Thioethers an ein Boran ($1,82-2,07 \text{ \AA}$, 67 Strukturen in der CCSD), wahrscheinlich aufgrund der sterischen Abschirmung durch die substituierten Phenylringe.

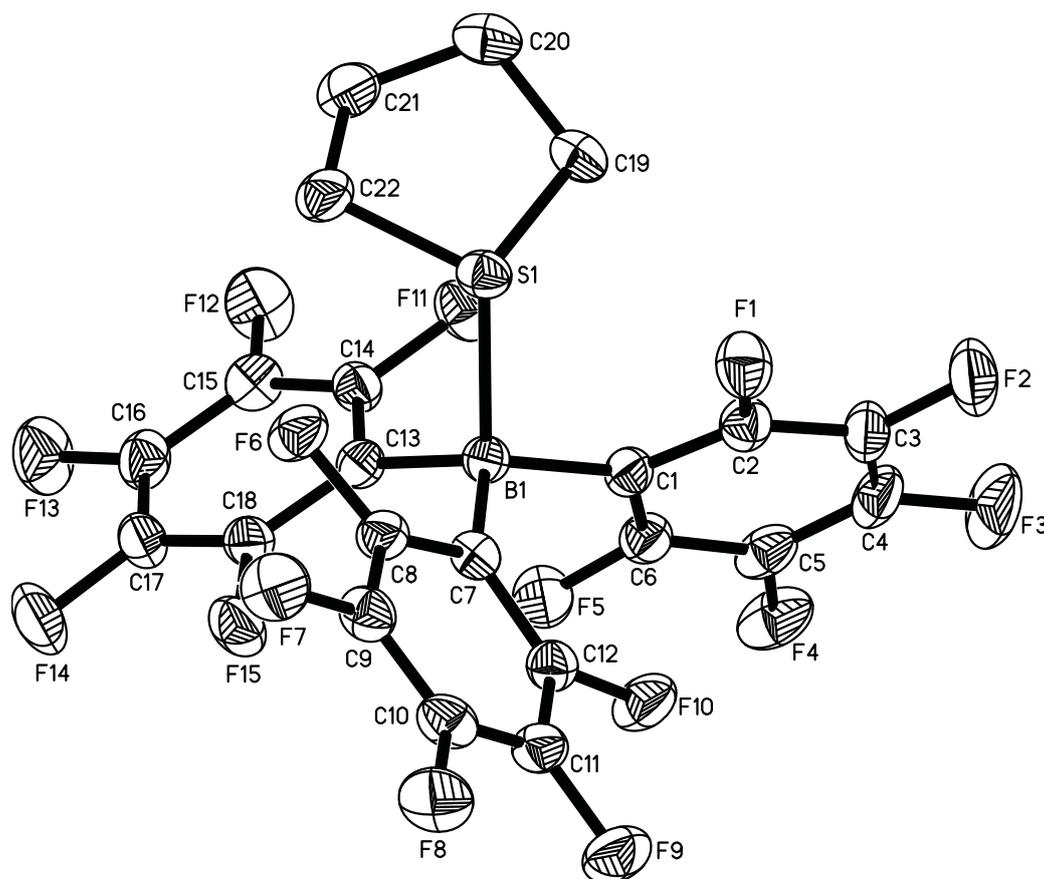


Abbildung 17 : Kristallstruktur von $(\text{CH}_2)_4\text{S}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. Die thermischen Auslenkungen sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt.

2.3 Substitution von Methylborat durch Lewis-Basen

Obwohl die Koordination von Lewis-Basen an Zirkonocen-kationen in mehreren Arbeiten untersucht worden ist, beschränkten sich diese auf die Darstellung möglichst stabiler Lewis-Basen-Addukte.^{14,45,148,174-184} Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und der Kinetik dieser Substitutionsreaktion sind die in diesen Arbeiten verwendeten, meist stark koordinierenden Lewis-Basen, wie PMe_3 , THF oder Acetonitril, daher ungeeignet. In

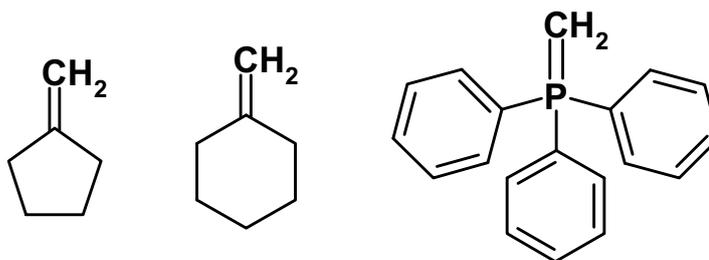
synthetischen Arbeiten wurde in vereinzelt Fällen berichtet, daß mittels $\text{HNMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ generierte Ionenpaare Dimethylanilin koordinieren oder in nichtstöchiometrischen Verhältnissen im isolierten Produkt enthalten.^{265,266} Die Kontaktionenpaare **6a-12a** wurden daher mit einer Reihe von Ethern, Thioethern, Aminen und anderen Lewis-Basen in NMR-Versuchen umgesetzt, um festzustellen, ob die entsprechenden Reaktionen für eine Untersuchung der Thermodynamik und Kinetik der Substitutionsreaktion geeignet waren.

Für einen Großteil der untersuchten Lewis-Basen war dies nicht der Fall, da die Substitutionsreaktionen entweder vollständig oder überhaupt nicht abliefen, die Substitutionsprodukte eine zu geringe Stabilität aufwiesen oder ihre Spektren aufgrund zu geringer Löslichkeiten oder dynamischer Prozesse nicht für eine quantitative Analyse geeignet waren. Zu den typischen und identifizierten Nebenreaktionen gehören die CH-Aktivierung der Lewis-Base und die Ausbildung von Bisaddukten mit zwei Äquivalenten der Lewis-Base. Da das Auftreten dieser Nebenreaktionen die Verwendbarkeit der jeweiligen Lewis-Base für die Untersuchung der Anionsubstitutionsreaktion ausschloß, wurde auf eine nähere Untersuchung, d. h. die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten oder die Umsetzung mit allen verwendeten Kontaktionenpaaren, verzichtet.

Die Koordination von Lewis-Basen an das Metallzentrum führt meistens zu einer Entfärbung oder Aufhellung der Reaktionslösung. In Übereinstimmung mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Zirkonzentrum verschiebt sich der hier vorherrschende Ligand-Metall-charge-transfer-Übergang durch Koordination der Lewis-Base zu kürzeren Wellenlängen.²²⁴ Gleichzeitig verringert sich durch die stärkere Ladungstrennung im gebildeten *outer-sphere* Komplex die Löslichkeit in Benzol. Lewis-Basen-Addukte der Indenylkomplexe **9a-12a** wurden bis zu einer Konzentration von maximal 2 mmol/L untersucht, um die Ausbildung von höher aggregierten Spezies zu verhindern.

2.3.1 Reaktionen mit Kohlenstoff-koordinierenden Lewis-Basen

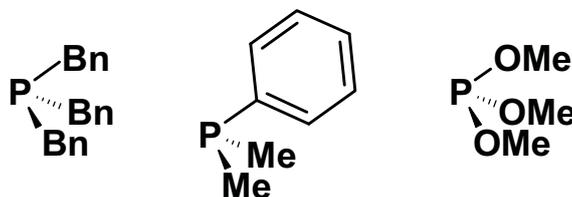
Das beste Modell für ein Olefin wäre ein Olefin, das nicht in die Zirkon-Methyl-Bindung inseriert. Bei der Umsetzung der Kontaktionenpaare mit Olefinen wie Methylencyclopentan oder Methylencyclohexan konnte allerdings selbst bei 20-fachem Überschuß des Olefins keine Koordination beobachtet werden.



Triphenylphosphoran, daß bei Ni- und Pd-Komplexen häufig als Platzhalter für ein Olefin in Katalysatorvorläufern genutzt wird,^{267,268} koordiniert dagegen vollständig an **6a**. Weiterhin waren Neben- oder Folgereaktionen zu beobachten. Mehrere Dubletts, die der CH₂-Gruppe zugeordnet werden können, wurden im Bereich von -0,2-1,2 ppm beobachtet. Die Kopplungskonstanten sind mit 13-19 Hz gegenüber dem freien Ylid (7,4 Hz) vergrößert. Der aus Triphenylphosphoran mit überschüssigem freien Boran gebildete Addukt-Komplex und seine Folgereaktionen wurden von Döring et al. näher untersucht.²⁶⁹

2.3.2 Reaktionen mit Phosphor-koordinierenden Lewis-Basen

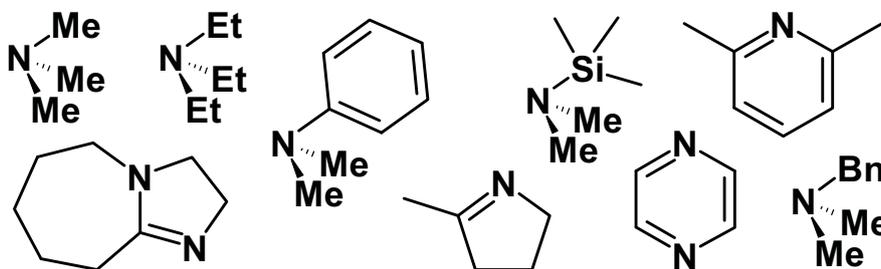
Phosphine gehören zu den mit Zirkonocenen am häufigsten umgesetzten Lewis-Basen.^{177-179,184,264,270-273} Die Koordination erfolgt fast immer vollständig, wobei sterisch wenig anspruchsvolle Phosphine wie PMe₃ auch Bisaddukte ausbilden.^{178,184,264} Ein solches C_{2v}-symmetrisches Bisaddukt wurde auch bei der Reaktion von **8a** mit größeren Konzentrationen von Me₂P(C₆H₅) beobachtet. Durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs kann die Tendenz zur Koordination an das Metallzentrum verringert werden. So reagierten Dimethylphenyl- und Tribenzylphosphin nur unvollständig mit Indenylkomplexen, die Reaktion mit Cyclopentadienylkomplexen verlief dagegen quantitativ.



Bei Reaktion des weniger Lewis-basischen Trimethylphosphits mit **6a** und **8a** wurden zwar Signale des freien Trimethylphosphits in einer Intensität von 5-10% der koordinierten Lewis-Base beobachtet, Neben- oder schnelle Folgereaktionen bei der Bildung des Addukt-Komplexes verhinderten allerdings eine quantitative Auswertung.

2.3.3 Reaktionen mit Stickstoff-koordinierenden Lewis-Basen

Trimethyl- und Triethylamin koordinieren in einer schnellen und vollständigen Reaktion an die untersuchten Ionenpaare. Bei der Verwendung von Triethylamin trat zum Teil Zersetzung der Komplexe auf. Bei der Reaktion von **6a** mit NMe₃ wurde die Ausbildung eines symmetrischen Bisaddukts beobachtet. Eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs verringert erwartungsgemäß die Koordinationstendenz: Benzyl dimethylamin reagiert noch vollständig mit Cyclopentadienyl- und fast vollständig mit den untersuchten Indenylkomplexen, während Dimethyltrimethylsilylamin auch an Cyclopentadienylkomplexe nur noch partiell koordiniert. Im letzteren Fall verhinderten wiederum Nebenreaktionen die weitere Verwendung dieser Lewis-Base.



DBU, das als sterisch anspruchsvolle Base verwendet wird, koordiniert vollständig an Cyclopentadienyl- und partiell an Indenylkomplexe. Auch hier waren wiederum Nebenreaktionen zu beobachten, dies verhinderte überlappende Peaks die quantitative Auswertung der Spektren. Eine stark verringerte Koordinationstendenz wurde für Dimethylanilin (DMA) beobachtet: Die Reaktion mit Cyclopentadienylkomplexen verlief unvollständig, während sie mit Indenylkomplexen überhaupt nicht stattfand. Verantwortlich für die geringere Lewis-Basizität ist wahrscheinlich der elektronenziehende Effekt der Phenylgruppe wie auch der Verlust der p- π -Wechselwirkung bei der Koordination (freies Dimethylanilin ist planar,²⁷⁴⁻²⁷⁷ während in koordiniertem Dimethylanilin der Stickstoff sp³-hybridisiert ist).²⁷⁸ Die Koordinationsreaktion verläuft zwar ohne Nebenreaktionen, die gebildeten Lewis-Basen-Addukte reagieren jedoch mit Halbwertszeiten von ca. 15-60 min unter CH-Aktivierung der N-Methylgruppe weiter (Abb. 18). Vergleichbare Reaktionen wurden von Jordan und Mitarbeitern für die Reaktion von Pyridin- und Lutidinderivaten mit Cp₂ZrMe⁺B(C₆H₅)₄⁻ beschrieben.^{180,279}

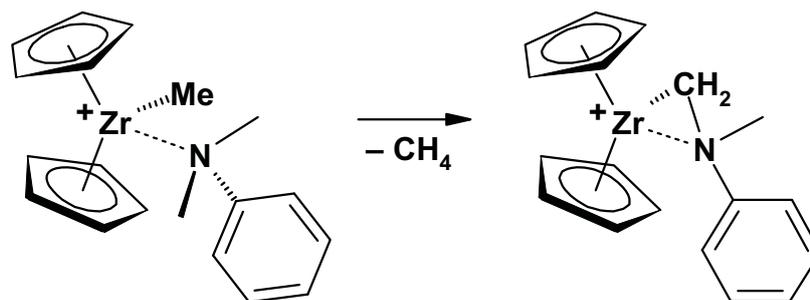


Abbildung 18 : CH-Aktivierung DMA-kordinierter Ionenpaare.

Die Reaktion von Lutidin mit **6a** oder **9a** führte dann auch deutlich schneller zu der von Jordan und Mitarbeitern beschriebenen CH-Aktivierung und im Spektrum der Reaktionsmischung wurden zwei Signalsätze des CH-aktivierten Produkts beobachtet, in denen wahrscheinlich entweder das Anion oder der aromatische Stickstoff am Zirkonzentrum koordiniert ist. Pyridazin und 1-Methylpyrrolin koordinieren vollständig an die untersuchten Kontaktionenpaare, wobei im Fall von Pyridazin eine Mischung zweier Reaktionsprodukte beobachtet wurde. Bei Umsetzung von 1-Methylpyrrolin mit **11a** war außerdem ein Bruch der Bor-Methyl-Bindung unter Rückbildung des Zirkonocendimethylkomplexes (zum Teil in Form des binuklearen Ionenpaars) zu beobachten.

2.3.4 Reaktionen mit Schwefel-kordinierenden Lewis-Basen

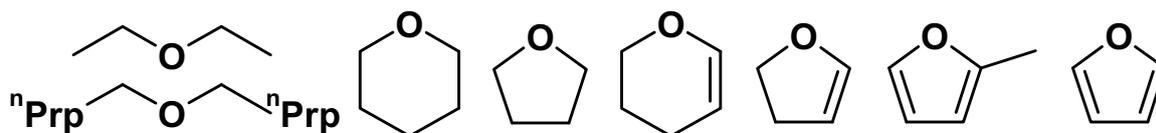


Tetrahydrothiophen scheint vollständig mit den Kontaktionenpaaren **6a-8a** zu reagieren. Die gebildeten Lewis-Basen-Addukte sind allerdings so schwerlöslich, daß selbst bei Konzentrationen von 1-2 mmol/L keine homogenen Lösungen in Benzol erhalten werden konnten. In der aliphatischen Region (0.9-2.1 ppm) werden mehrere verbreiterte Signale beobachtet, die auf mögliche Nebenprodukte hinweisen. Ähnliche Koordinationseigenschaften und Löslichkeiten wurden für die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ mit $(\text{CH}_2)_4\text{S}$ berichtet.^{148,182,183} Thiophen koordiniert dagegen selbst bei 20fachen Überschuß nicht an die untersuchten Komplexe.

2.3.5 Reaktionen mit Sauerstoff-kordinierenden Lewis-Basen

Analog zu THF^{45,175,176,181} reagieren auch Diethylether und Tetrahydropyran vollständig mit den Kontaktionenpaaren **6a** und **11a**. In beiden Fälle wird auch die partielle Ausbildung

symmetrischer Bisaddukte beobachtet. Diⁿbutylether (DBE) dagegen koordiniert sowohl an Cyclopentadienyl- wie an Indenylkomplexe nur partiell. Für die aus den Kontaktionenpaaren **10a-12a** gebildeten Ether-koordinierten *outer-sphere* Ionenpaare werden bei Raumtemperatur zwei Signale für die Protonen am C_α-Atom der Butylkette beobachtet, die auf eine auf der NMR-Zeitskala langsame Rotation um die Zirkon-Sauerstoff-Bindung hindeuten. Bei geringerer Ligandsubstitution oder bei fehlender Verbrückung der Liganden (**6a-9a**) erscheint dagegen nur ein Signal für die α-CH₂-Gruppe in den NMR-Spektren.



Analog zu den Beobachtungen bei den Schwefelverbindungen wird keine Reaktion zwischen Furan oder 2-Methylfuran und **6a-8a** beobachtet. Partiiell ungesättigte cyclische Ether wie Dihydropyran und Dihydrofuran koordinieren an Cyclopentadienyl- und Indenylkomplexe, bei der Reaktion von **11a** mit Dihydropyran sogar in der gewünschten Gleichgewichtsreaktion. Die erhaltenen Spektren der Cyclopentadienylkomplexe wiesen allerdings verbreiterte Signale des Lewis-Basen-Addukts auf. Dies ist wahrscheinlich wiederum auf eine gehinderte Rotation um die Zirkon-Sauerstoff-Bindung zurückzuführen. Im System **11a**/Dihydropyran führte ein Temperaturerhöhung auf 50°C zu einer deutlichen Verkleinerung der Peakbreite. Teilweise einsetzende Zersetzung verhinderte eine quantitative Untersuchung bei erhöhten Temperaturen.

Tabelle 1. Reaktionen von Lewis-Basen mit den Kontaktionenpaaren 6a-12a bei 300 K in d⁶-Benzol.

	6a	7a	8a	9a	10a	11a	12a
Methylencyclohexan	kR		kR				
Methylencyclopentan	kR		kR				
(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂	K						
PMe ₂ (C ₆ H ₅)			B,K	P			
P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃			K	P			
P(OMe) ₃	P,NR	P,NR					
NMe ₃	B,K					K	
NEt ₃	K,NR						
NMe ₂ (SiMe ₃)	P,NR		P,NR				
NMe ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)		K	K	K,L		K,L	P,L
NMe ₂ (C ₆ H ₅)	P,NR	P,NR	P,NR	kR		kR	kR
Pyridazin	K,G			K			
2,6-Lutidin	NR,G			NR,G			
2-Me-Pyrrolin	K,kA					K,NR	
DBU			K	kA,P			
(CH ₂) ₄ S	K,kA	K,kA	K,kA				
(CH) ₄ S	kR	kR	kR				
Et ₂ O	K		K				
ⁿ Bu ₂ O	P		P	P,L	P	P,L	P,L
(CH ₂) ₄ O	K		K	K			
(CH ₂) ₅ O	B,K					K	
(CH ₂) ₃ (CH) ₂ O	kA					kA	
(CH ₂) ₂ (CH) ₂ O	kA					K	
(CH) ₄ O	kR	kR	kR				
2-Me-(CH) ₄ O	kR		kR				

kR: keine Reaktion, B: Ausbildung eines Bisaddukts, K: vollständige Koordination, P: partielle Koordination, kA: quantitative Auswertung nicht möglich, NR: Neben- oder Folgereaktionen, L: Reaktion ist langsam auf der NMR-Zeitskala, G: Reaktion führt zu einem Produktgemisch.

2.4 Thermodynamik der Anionensubstitution

Bei mehreren Lewis-Basen konnte in dem zugänglichen Konzentrationsbereich eine partielle Koordination beobachtet werden.* So koordiniert Dimethylanilin (DMA) partiell an Cyclopentadienylkomplexe. Die Lewis-Basen-Addukte sind allerdings thermisch labil und reagieren unter CH-Aktivierung der N-Methylgruppe weiter. Dimethyltrimethylsilylamin koordiniert ebenfalls partiell an Cyclopentadienylkomplexe. Auch hier kam es zu Neben- oder Folgereaktionen. Die Gleichgewichtskonstanten (zur Definition der Gleichgewichtskonstante siehe 2.4.1.) konnten mit $K \approx 30$ L/mol und $K \approx 200$ L/mol für **6a** und **8a** abgeschätzt werden. Der unverbrückte Indenylkomplex **9a** reagiert partiell mit Dimethylphenylphosphin und Tribenzylphosphin ($K \approx 30000$ L/mol); der Cyclopentadienylkomplex **8a** dagegen reagierte vollständig mit diesen Lewis-Basen. Beim Umsatz stöchiometrischer Mengen von Benzyldimethylamin (BDMA) mit den Kontaktionenpaaren **11a** und **12a** wurden nach Ablauf der Reaktion geringe Mengen des Kontaktionenpaars und freier Lewis-Base beobachtet ($K \approx 10000$ L/mol). Von allen untersuchten Lewis-Basen wurde nur für Diⁿbutylether eine Koordination im beobachtbaren Gleichgewicht mit den Komplexen **6a-12a** erhalten. Die gebildeten Lewis-Basen-Addukte besaßen außerdem den Vorteil, daß sie bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1-2 Stunden stabil waren und ihre Bildung ohne Nebenreaktionen verlief.** Tabelle 2 gibt einen qualitativen Überblick über die Koordinationsgleichgewichte bei Verwendung verschiedener Lewis-Basen.

* Der zugängliche Konzentrationsbereich war aufgrund der Löslichkeit der Lewis-Basen-Addukte auf 1-10 mmol/L beschränkt. Die Konzentration der Lewis-Base betrug maximal das 20-fache der Zirkonocenkonzentration. Größere Überschüsse an Lewis-Base führten zu Schwierigkeiten bei der quantitativen Auswertung und zu Nebenreaktionen durch Verunreinigungen der Lewis-Base.

** Auch nach dieser Zeit waren keine Zersetzungsprodukte zu beobachten. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Komplexes und der Konzentration ölfen die Lösungen allerdings aus.

Tabelle 2. Abgeschätzte Gleichgewichtskonstanten für die Koordination von Lewis-Basen an die Kontaktionenpaare 6a-12a.

Lewis-Base	$K = \frac{[\text{Zr}(\text{Lb})^+ \text{A}^-]}{[\text{Zr}^+ \text{A}^-] \cdot [\text{Lb}]}$
PMe ₃ , NMe ₃ , Et ₂ O, C ₄ H ₈ O, C ₄ H ₈ S	$K \gg 1 \text{ mM}^{-1}$
PMe ₂ (C ₆ H ₅), PBn ₃ , Me ₂ NBn	$K > 1 \text{ mM}^{-1}$
ⁿ Bu ₂ O	$K = 1\text{-}5 \text{ mM}^{-1}$
Me ₂ N(C ₆ H ₅), Me ₂ N(SiMe ₃)	$K < 1 \text{ mM}^{-1}$
C ₄ H ₄ O, C ₄ H ₄ S, Olefine	$K \ll 1 \text{ mM}^{-1} \text{ }^a$

^a bei einer angenommenen Nachweisgrenze von 5%, [Zr] = 10 mM und [Lb] = 100 mM liegt die kleinste per NMR bestimmbare Gleichgewichtskonstante bei $K = 0,5 \text{ M}^{-1} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1}$.

2.4.1 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin

Bei Verwendung von Dimethylanilinium-Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Cokatalysator in der Polymerisation ist Dimethylanilin (DMA) zwangsläufig in stöchiometrischen Mengen (bezogen auf den Katalysator) in der Polymerisationsmischung anwesend. Es war daher von Interesse, die Gleichgewichtskonstanten dieser Substitutionsreaktion zu bestimmen.

Die Kontaktionenpaare **6a-8a** reagieren in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion mit DMA unter partieller Ausbildung der entsprechenden Lewis-Basen-Adduktkomplexe **6b-8b**. Bei konstantem [Zr]:[DMA]-Verhältnis ist die Lage des Gleichgewichts stark von der Konzentration abhängig, wobei die Ausbildung des Adduktkomplexes bei höheren Konzentrationen bevorzugt wird. Dies deutet darauf hin, daß in unpolaren Lösungsmitteln das substituierte Anion in Form eines *outer-sphere* Komplexes an das Kation gebunden bleibt (Abb. 19, Gleichung (1)) und eine vollständige Dissoziation in solvatisierte Ionen nicht in nennenswertem Ausmaß erfolgt. Die Ausbildung assoziierter Ionenpaare ist auch für die Anionensubstitution in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch PMe₃ beschrieben worden.¹⁸⁴

$$K = \frac{[\text{Zr}(\text{Lb})^+ \text{A}^-]}{[\text{Zr}^+ \text{A}^-] \cdot [\text{Lb}]} \quad (1)$$

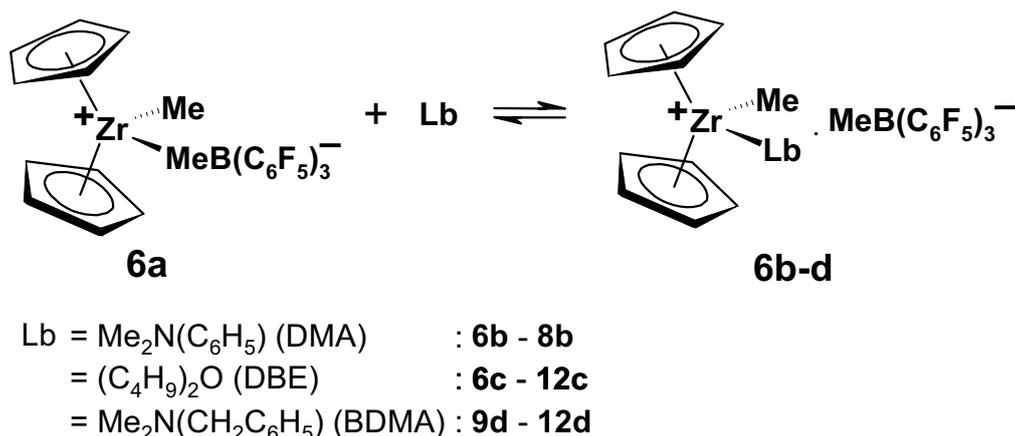


Abbildung 19 : Bildung der outer-sphere Lewis-Basen-Addukt Komplexe.

Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die angegebenen Fehlerbereiche ergeben sich aus der Mittelung mehrerer Experimente bei unterschiedlichen Konzentrationen.*

Tabelle 3. Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Parameter für die Substitution von MeB(C₆F₅)₃⁻ durch DMA in d⁶-Benzol.

Komplex	K [L/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [J/(mol·K)]
(C ₅ H ₅) ₂ ZrMe ⁺ MeB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻ , 6a	67 ± 21	-53(3) ^b	-148(9) ^b
Me ₄ C ₂ (C ₅ H ₄) ₂ ZrMe ⁺ MeB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻ , 7a	160 ± 35	-47(4) ^c	-120(13) ^c
Me ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂ ZrMe ⁺ MeB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻ , 8a	265 ± 55		

^a nach Gleichung (1) bei 300 K, ^b bestimmt bei 253-293 K, ^c bestimmt bei 248-293 K.

Die nach Gleichung (1) ermittelten Gleichgewichtskonstanten weisen (insbesondere für **6a**) immer noch eine leichte Abhängigkeit von der Konzentration auf. Durch logarithmische Auftragung von $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-] \cdot [\text{Lb}]$ gegen $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ZrMe}(\text{Lb})^+\text{A}^-]$ wird ein theoretischer Exponent in $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ZrMe}(\text{Lb})^+\text{A}^-]$ von 0,75 für **6a** und 0,83 für **8b** erhalten (Abb. 20), d. h. die Bildung des Lewis-Basen-Addukt Komplexes ist bei höheren Konzentrationen noch stärker bevorzugt als nach Gleichung (1) erwartet. Dies ist nicht mit Dissoziationsgleichgewichten der Ionenpaare erklärbar: eine verstärkte Anionendissoziation wäre eher für die *outer-sphere* Ionenpaare (C₅R₅)₂ZrMe(Lb)⁺A⁻ als für die *inner-sphere* Ionenpaare (C₅R₅)₂ZrMe⁺A⁻ zu

* Typischerweise wurden 50-250 μl einer Zirkonocendimethyl-Stammlösung mit den entsprechenden Mengen an Boran- und Lewis-Basen-Lösung versetzt und auf 500-700 μl verdünnt (siehe VI.1.2). Selbst wenn die Konzentration der mittels Verdünnungsreihen erhaltenen Stammlösungen exakt ist, führt ein Pipettierfehler von 5 μl bereits zu Schwankungen von bis zu 2-10% in der Ionenpaarkonzentration, die sich entsprechend auf die ermittelte Gleichgewichtskonstante auswirken. Des Weiteren gilt (1) nicht exakt (*vide infra*).

erwarten und würde bei hohen Gesamtkonzentrationen einer Koordination entgegenwirken. Dies hätte einen Exponenten größer eins zur Folge.

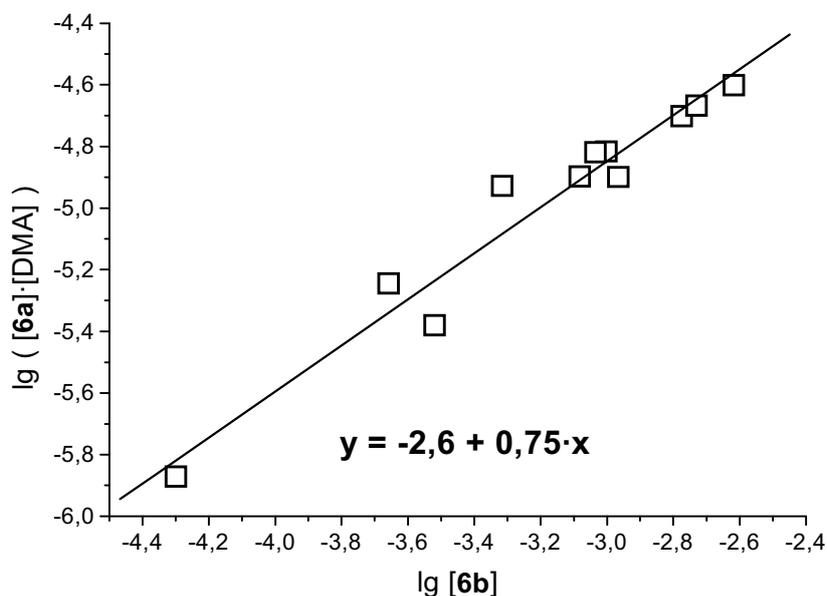


Abbildung 20 : Bestimmung des Exponenten in [6b].

Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Konzentrationsabhängigkeit ist die Beteiligung von Dimerisierungsgleichgewichten, wie $2 (C_5R_5)_2ZrMe(Lb)^+A^- \rightleftharpoons (C_5R_5)_2ZrMe(Lb)^+A^-)_2$. Die Ausbildung solcher Ionenquadrupel ist für Zirkonocen-Ionenpaare postuliert worden.²⁵⁷ Durch Diffusionsexperimente konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Tendenz zur Ausbildung dieser Ionenquadrupel bei größerer Ladungstrennung steigt.^{256,264} Da über die Gleichgewichtskonstanten dieser Dimerisierungsgleichgewichte nichts bekannt ist und die beobachteten Effekte klein im Vergleich zum experimentellen Fehler sind, wurde auf den Versuch verzichtet, diese zu korrigieren.

Der Dimethylsilyl-verbrückte Komplex **8a** besitzt eine höhere Tendenz zur DMA-Koordination als der unverbrückte Komplex **6a**, erklärbar mit einem größeren sterischen Anspruch von DMA im Vergleich zum $MeB(C_6F_5)_3^-$ -Anion. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten 265:75 ist vergleichbar mit den Werten von 200:30, die für die Koordination von Dimethyl(trimethylsilyl)amin abgeschätzt wurden. Der Tetramethylethylenverbrückte Adduktkomplex **7b** ist geringfügig weniger stabil als **8b**, wahrscheinlich aufgrund einer geringeren "Abwinkelung" der Cyclopentadienylringe durch die spannungsfreie diatomare Brücke. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

für **6a** und **7a** zeigt, daß die geringere Gleichgewichtskonstante für **6a** auf eine um $30 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ verringerte Reaktionsentropie zurückzuführen ist (siehe Tab. 3), was mit einer Hinderung der Cyclopentadienylringrotation in **6b** durch die Koordination der sterisch anspruchsvollen Lewis-Base erklärt werden kann. Da eine Ringrotation sowohl in **7a** als auch in **7b** aufgrund der Verbrückung nicht möglich ist, ist die verbleibende Reaktionsentropie von $\Delta S^\ominus = -120 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ mit dem assoziativen Charakter der Anionensubstitution zu erklären. Die stark negative Reaktionsentropie ist ein weiteres Indiz dafür, daß die *outer-sphere* Komplexe **6b-8b** nicht in solvatisierte Ionen dissoziieren. Für die Indenylkomplexe **9a-12a** wurde keine Koordination von Dimethylanilin selbst im 20-fachen Überschuß beobachtet.

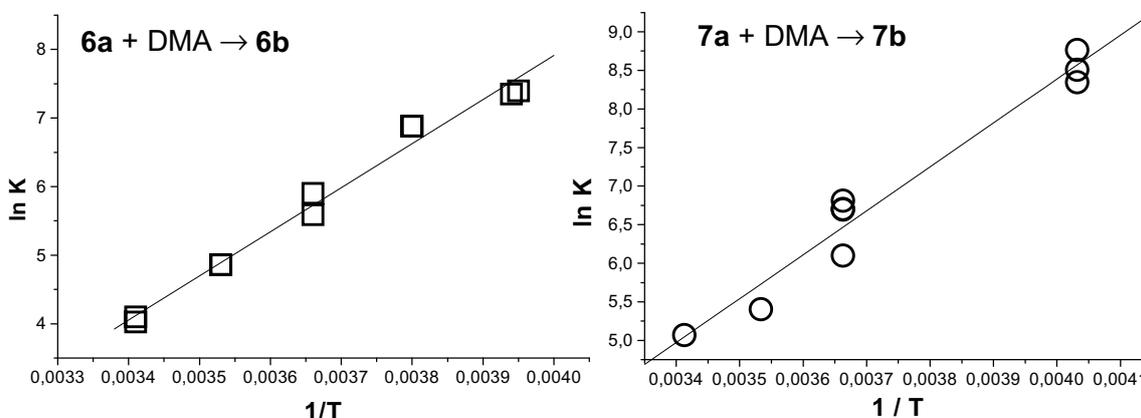


Abbildung 21 : Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der DMA-Koordination an **6a** (links) und **7a** (rechts).

2.4.2 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Diⁿbutylether

Die Reaktion der Kontaktionenpaare **6a-12a** mit Diⁿbutylether (DBE) zu den *outer-sphere* Ionenpaaren **6c-12c** ermöglicht einen Vergleich der Gleichgewichtskonstanten von Cyclopentadienyl- und Indenylkomplexen (Tabelle 4). Auch hier besitzt der unsubstituierte, Dimethylsilyl-verbrückte Komplex **8a** die größte Tendenz, die Lewis-Base zu koordinieren, gefolgt von dem unverbrückten Komplex **6a**. Die Annelierung eines weiteren aromatischen Rings zu den Komplexen **9a** und **10a** reduziert die Gleichgewichtskonstante um einen Faktor von 1,5-3. Die Einführung einer Methylgruppe in 2-Position von **10a** verringert die Stabilität des Lewis-Basen-Addukts weiterhin, während die Annelierung eines weiteren aromatischen Ringes keine Auswirkungen hat, die außerhalb des Fehlerbereichs liegen. Trotz deutlicher Differenzen in der Ligandensubstitution und dementsprechend im sterischen Anspruch des Ligandengerüsts in den Kontaktionenpaaren **6a-12a** variieren die Gleichgewichtskonstanten

für die DBE-Koordination nur um einen Faktor von ca. 5, entsprechend einem Unterschied in den Reaktionsenergien von $\Delta\Delta G^\circ \approx 4$ kJ/mol.

Tabelle 4. Gleichgewichtskonstanten für die Substitution von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch DBE in d^6 -Benzol bei Raumtemperatur.

Komplex	6a	8a	9a	10a	11a	12a
K [L/mol] ^a	2800	4900	2000	1500	800	1100
$\Delta G^\circ_{300\text{K}}$ ^b	-20	-21	-19	-18	-17	-17

^a ermittelt nach Gleichung (1) bei $[\text{Zr}]_0 = 1\text{-}2$ mmol/L für alle Komplexe. Der experimentelle Fehler beträgt ca. 5-15% in wiederholten Experimenten. Aufgrund der leichten, nicht korrigierten Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante nach (1) kann er bei anderen Konzentrationen größer sein. ^b in kJ/mol.

2.5 Kinetik der Anionensubstitution

2.5.1 Kinetik der Anionensubstitution durch Benzyldimethylamin

Die Reaktion von Benzyldimethylamin (BDMA) mit den Kontaktionenpaaren **9a**, **11a** und **12a** zu den entsprechenden *outer-sphere* Komplexen **9d**, **11d** und **12d** verlief praktisch quantitativ, war allerdings langsam genug um mittels konventioneller ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt zu werden. Bei Überschuß an Amin verläuft die Reaktion erster Ordnung in der Zirkonocenkonzentration. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten hängen linear von der BDMA-Konzentration ab (Abb. 22) und führen zu dem in Gleichung (2) formulierten Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

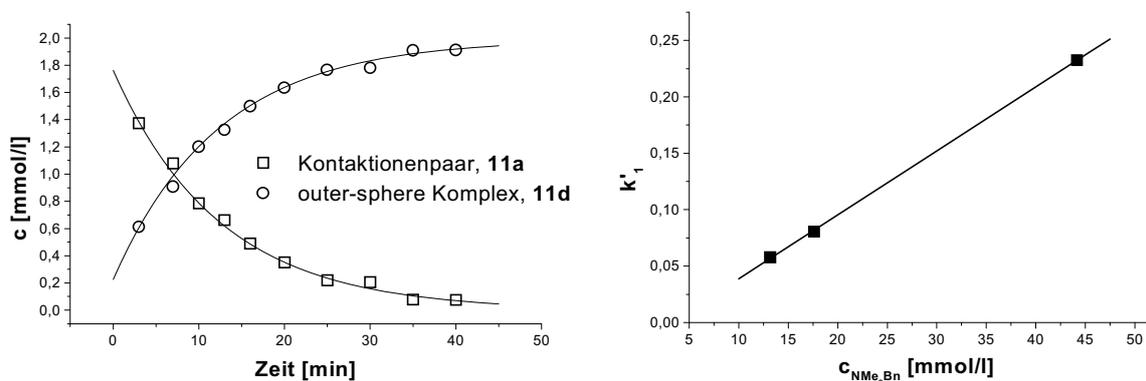


Abbildung 22 : Konzentrationsprofile unter pseudo-1. Ordnungsbedingungen (links) und lineare Abhängigkeit der pseudo-1. Ordnungskonstanten k'_1 von der BDMA-Konzentration (rechts).

$$v = k \cdot [\text{Zr}^+ \text{A}^-] \cdot [\text{Lb}] \quad (2)$$

In Übereinstimmung damit können bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an Amin übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten direkt mit Hilfe eines Geschwindigkeitsgesetzes jeweils 1. Ordnung in Kontaktionenpaar und Lewis-Base erhalten werden. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 300-350 K sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die erhaltenen negativen Aktivierungsentropien deuten auf einen höher geordneten Übergangszustand hin.

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Substitution von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch BDMA in d^6 -Benzol.

Komplex	T [K]	k [L/(mol·s)]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/(mol·K)]
9a	300	1,83		
11a	300	0,094		
11a	328	1,2	64(4)	-50(11)
11a	340	2,1		
12a	300	0,059		
12a	327	0,065	67(2)	-43(7)
12a	348	2,9		

Die Substitution des Anions in den Komplexen **7a** und **8a** erfolgte quantitativ innerhalb von weniger als 5 Minuten bei Raumtemperatur. Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante mittels ein- oder zweidimensionaler NMR-Spektroskopie war daher nicht möglich.*

2.5.2 Kinetik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin (DMA)

Die Kinetik der Reaktion von DMA mit den Kontaktionenpaaren **7a** und **8a** wurde mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie in d^8 -Toluol bei 0°C bestimmt, um eine CH-Aktivierung der koordinierten Lewis-Base (siehe Abb. 18) für die Dauer des NMR-Experiments zu unterbinden. In den EXSY-Spektren konnten Austauschsignale der Protonen am Cyclopentadienylring, der Dimethylsilyl- und der Zirkonmethylgruppe der Kontaktionenpaare mit den entsprechenden Protonen der Lewis-Basen-Addukte detektiert und integriert werden.

* Die Kontaktionenpaare **6a-12a** und, im verstärkten Ausmaß, die Lewis-Basen-Addukt Komplexe neigen bei höheren Konzentrationen >10 mM zur Ausbildung höher aggregierter Spezies mit verbreiterten Peaks,^{164,184,264} die eine quantitative Auswertung der Spektren verhindern. Tiefere Temperaturen begünstigen die Ausbildung dieser Neben-/Folgeprodukte. Lösungen mit hinreichend geringen Konzentrationen, um dieses Problem zu vermeiden, erwiesen sich als zu verdünnt für eine quantitative Auswertung.

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung k_{obs} wurden nach Perrin und Dwyer entsprechend einem Austausch zwischen zwei Wasserstoffpositionen mit ungleicher Besetzung ermittelt (Gleichung (3)).²⁸⁰

$$k_{obs} = k_{AB} + k_{BA} = \frac{1}{\tau_m} \ln \frac{r+1}{r-1}, \quad \text{mit } r = 4X_A X_B \frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} - \sqrt{X_a - X_b} \quad (3)$$

X: Molenbruch, I_{AA}, I_{BB} : Diagonalsignale, I_{AB}, I_{BA} : Austauschsignale

Da sich das System im Gleichgewicht befindet, gilt für den beobachteten Austausch:

$$v_{hin} = v_{rück} \Leftrightarrow k_{BA} = k_{AB} \frac{[Zr^+ A^-]}{[Zr(Lb)^+ A^-]}$$

$$k_{obs} = k_{AB} + k_{BA} \Rightarrow k_{AB} = \frac{k_{obs}}{\left(1 + \frac{[Zr^+ A^-]}{[Zr(Lb)^+ A^-]}\right)} = \frac{[Zr(Lb)^+ A^-]}{[Zr^+ A^-] + [Zr(Lb)^+ A^-]} k_{obs} \quad (4)$$

Die Variation des [DMA]:[Zr]-Verhältnisses ergab für **8a** in Übereinstimmung mit dem für BDMA ermittelten Geschwindigkeitsgesetz (1) eine lineare Abhängigkeit der pseudo-1. Ordnungskonstante k_{AB} von der Lewis-Basenkonzentration und die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurden entsprechend Gleichung (5) bestimmt.

$$k = \frac{k_{AB}}{[Lb]} \quad (5)$$

Für die verbrückten Komplexe **7a** und **8a** wurden vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten von 30 und 22 L/(mol·s) gefunden (Tab. 6). Da DMA nicht mit den Indenylkomplexen **9a-12a** reagiert, war die Bestimmung der Kinetik der Anionensubstitution für diese Komplexe nicht möglich.

Tabelle 6. Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch DMA in d^6 -Benzol. ^a

Komplex	[Zr]:[DMA]	k [L/(mol·s)]
$\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, 7a ^b	1 : 1	30±6
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, 8a ^c	1 : 1	21±4
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, 8a ^c	1 : 7	22±3

^a in Toluol- d^8 bei 0°C und $[\text{Zr}]_0 = 1 \text{ mM}$. Der Fehlerbereich entspricht den Abweichungen für den Austausch zwischen verschiedenen Protonen. ^b Mischzeit $\tau_M = 500 \text{ ms}$ oder 800 ms .

^c $\tau_M = 500 \text{ ms}$

Austauschsignale zwischen der freien und der koordinierten Lewis-Base waren ebenfalls zu detektieren, die Intensität dieses Signals war jedoch nicht reproduzierbar. Auch wären diese Signale nicht eindeutig einem Anion-Lewis-Base-Austausch zuzuordnen, da der Austausch der Lewis-Base am Adduktkomplex mit freiem DMA zu den selben Signalen führt. Austauschsignale zwischen den Anionen des Kontaktpaares und des Lewis-Basen-Adduktcomplexes wurden ebenfalls beobachtet. Dieser Austausch war deutlich schneller als der zwischen den Protonen der Zirkonocen-kationen: Die Intensität der Austauschsignale war praktisch mit der der Diagonalsignale identisch; es konnte daher nur eine untere Grenze für den Anionenaustausch mit $k_{\text{obs}} > 5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Falls hier ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung vorliegt, entspricht dies $k > 5000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Diese Befunde werden im Abschnitt 2.6 näher diskutiert.

2.5.3 Kinetik der Anionensubstitution durch Diⁿbutylether (DBE)

Die Anionensubstitution durch Diⁿbutylether (DBE) in den Komplexen **6a** und **8a** wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie in d^6 -Benzol bei 300 K untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach den Gleichungen (3)-(5) aus den EXSY-Spektren ermittelt (Tabelle 7). Für die Indenylkomplexe **9a**, **11a** und **12a** war die Reaktion zu langsam, um mit Hilfe von zweidimensionaler Austauschspektroskopie untersucht zu werden. Es war aber möglich, die Reaktion mittels konventioneller eindimensionaler Spektroskopie zu verfolgen. Wieder wurde eine Abhängigkeit 1. Ordnung sowohl von der Zirkonocenkonzentration als auch von der Lewis-Basenkonzentration gefunden; das in Gleichung (2) formulierte Geschwindigkeitsgesetz gilt daher auch hier. Die Reaktion von **10a** mit DBE war bei 300 K zu schnell für eindimensionale, aber zu langsam für zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Um die Geschwindigkeitskonstante bei 300 K abzuschätzen, wurde der Austausch bei 320 K

mittels Austauschspektroskopie untersucht (bei dieser Temperatur trat bereits teilweise Zersetzung ein) und bei tieferen Temperaturen (240-250 K) in Toluollösung mittels eindimensionaler NMR-Spektroskopie.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstanten und thermodynamische Parameter für die Substitution von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch DBE in d^6 -Benzol.

Komplex	6a	8a	9a	10a	11a	12a
k [L/(mol·s)]	270 ^a	4000 ^a	2 ^b	8 ^c	0,1 ^b	0,03 ^b
$\Delta G^\ddagger_{300\text{K}}$ ^d	60	53	72	68	79 ^e	82

^a bestimmt mittels 2D-EXSY, ^b bestimmt mittels 1D-NMR, ^c k abgeschätzt von Geschwindigkeitskonstanten bei höher und tieferer Temperatur in Toluol, ^d in kJ/mol, bestimmt nach der Eyring-Gleichung $\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln(h \cdot k / (c^0 \cdot k_B \cdot T))$, ^e $\Delta H^\ddagger = 36(2)$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -142(7)$ J/(mol·K).

Der unsubstituierte, nicht-verbrückte Komplex **8a** weist die höchste Geschwindigkeitskonstante für die Substitution des Anions auf (Tabelle 7, Abbildung 23). Die Annelierung eines Rings an **8a** verringert die Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von ca. 500. Die Einführung einer Methylgruppe in 2-Position des Cyclopentadienylrings verlangsamt die Reaktion erneut um ca. 2 Zehnerpotenzen. Die Kinetik der Substitutionsreaktion scheint daher besonders stark durch Substituenten in der α -Position des Cyclopentadienylrings beeinflußt zu werden. Die weitere Annelierung eines Benzolrings an den Indenylliganden in **11a** zu Komplex **12a** hat nur einen geringen Einfluß auf die Substitutionsgeschwindigkeit, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen mit BDMA als Lewis-Base (siehe Tab. 5). Die Me_2Si -verbrückten Komplexe **8a** und **10a** reagieren 4-15 mal schneller, als ihre unverbrückten Analoga **6a** und **9a**. Dies ist wahrscheinlich auf das offenere Ligandgerüst in den verbrückten Komplexen zurückzuführen, eventuell aber analog zur Substitution mit DMA auch auf eine Hinderung der Ringrotation in einem sterisch anspruchsvollen Übergangszustand. Komplex **9a** koordiniert DBE um den Faktor 20 schneller als **11a**. Der gleiche Unterschied wurde für die Koordination von BDMA an diese Komplexe gefunden (siehe Tab. 5).

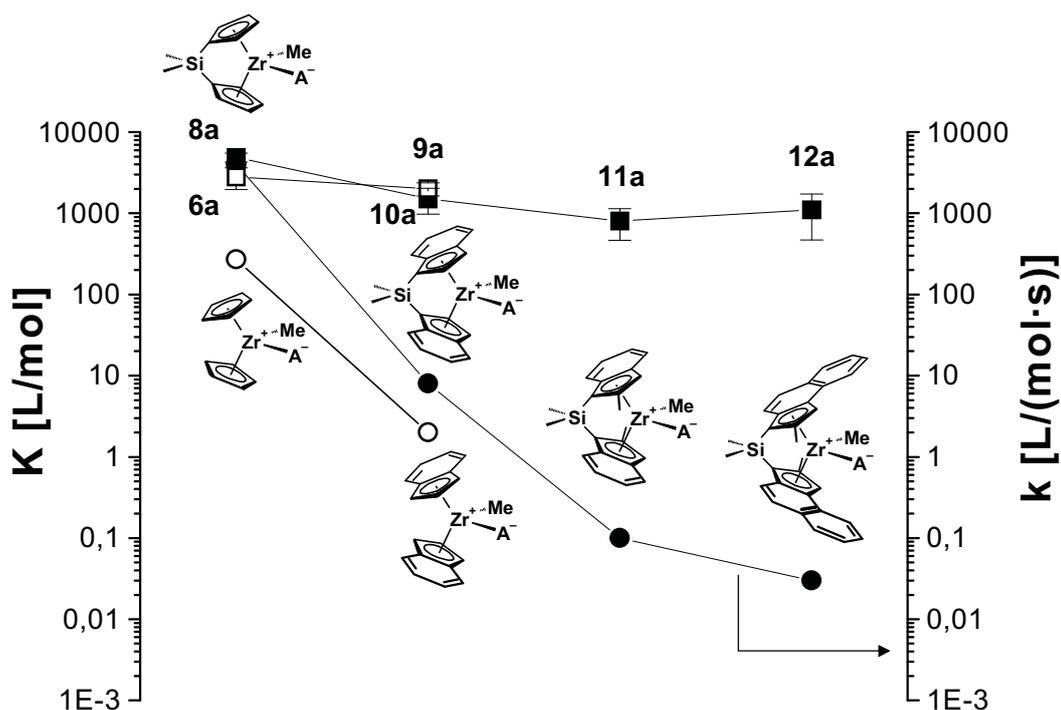


Abbildung 23 : Gleichgewichts- (□, ■) und Geschwindigkeitskonstanten (○, ●) der Substitution von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch DBE (verbrückte Komplexe mit ausgefüllten Symbolen).

Während das Substitutionsmuster des Cyclopentadienylrings nur einen geringen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstanten der Lewis-Basenkoordination ausübt (weniger als ein Faktor von 5 zwischen **8a** und **12a**), zeigt es drastische Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion: Das Kontaktionenpaar **8a** reagiert 120.000 mal schneller mit DBE als der Komplex **12a**. Dies entspricht einer Differenz in den Aktivierungsenergien von $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 30$ kJ/mol (Abbildung 23, Tab. 7).

Die Aktivierungsparameter der Reaktion von **11a** und DBE wurden mit $\Delta H^\ddagger = 36(2)$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -142(7)$ J/(mol·K) in einem Temperaturbereich von 300-340 K bestimmt (Abb. 24). Die größere Aktivierungsenthalpie von 64 kJ/mol und die um 90 J/(mol·K) weniger negative Aktivierungsentropie, die für die Reaktion von **11a** mit BDMA gefunden wurde, belegen, daß die hohen Aktivierungsbarrieren für die Anionensubstitution durch DBE auf nachteiligen entropischen Effekten beruhen, wahrscheinlich auf einer Hinderung der Butylkettenrotation im Übergangszustand.

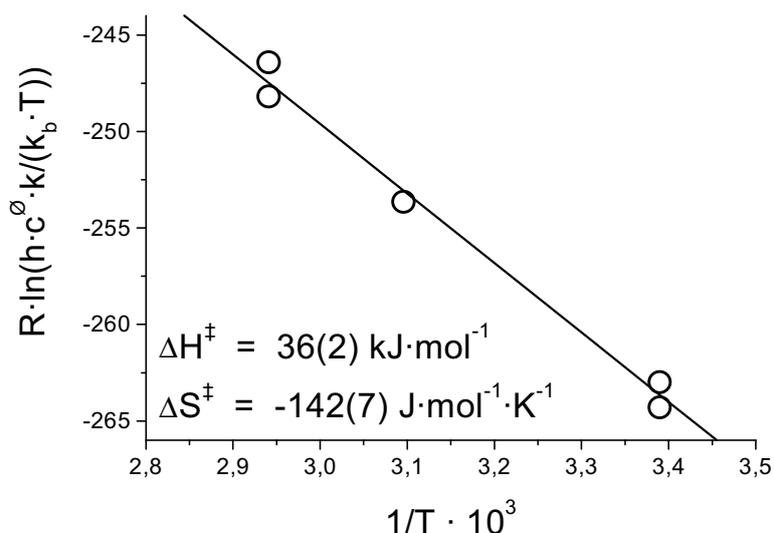


Abbildung 24 : Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von 11a mit DBE.

2.6 Stereochemie der Anionensubstitution

Anhand der beobachteten NOE-Signale konnten alle Signale in den Spektren der Kontaktionenpaare **7a** und **8a** und ihrer DMA-Addukt Komplexe **7b** und **8b** zugeordnet werden. Die beobachteten Austauschsignale (Abb. 25) zeigen, daß DMA die selbe Koordinationsstelle besetzt, die das Anion verlassen hat. Es konnten keine Signale detektiert werden, die auf einen Seitenwechsel der Methylgruppe in Verbindung mit dem Substitutionsprozess hindeuten (z. B. zwischen Protonen der Methylseite von **7a** und der DMA-Seite von **7b**).

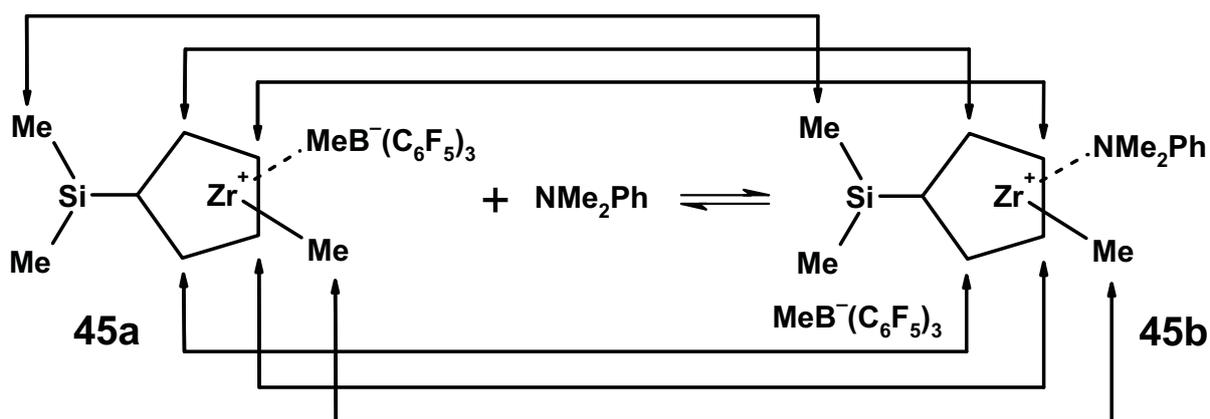


Abbildung 25 : Austauschprozesse zwischen Protonpositionen beobachtet in 2D-NMR-Spektren am Beispiel von **8a** und **8b**.

Ein weiterer in diesen Reaktionsmischungen beobachteter Prozeß ist der Austausch des Anions der Kontaktionenpaare **7a** und **8a** mit dem des entsprechenden DMA-koodinierten

outer-sphere Komplexes **7b** und **8b** (Abb. 26). Dieser Austausch war deutlich schneller als die Lewis-Basenkoordination. Daher konnte nur eine untere Grenze für die berechneten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung von $k_{\text{obs}} > 2\text{-}5 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden (siehe oben). Für einen Koordinationsseitenwechsel der Methylgruppe^{165,257,281-283} wurden entweder keine oder nur sehr kleine Austauschsignale zwischen Protonen der Anion- und Methylseite von **7a** und **8a**, bzw. der Lewis-Basen- und Methylseite von **7b** und **8b** gefunden, die im Bereich von $k_{\text{obs}} < 0,1 \text{ s}^{-1}$ liegen. Der Austausch eines koordinierten Anions gegen ein in einem *outer-sphere* Komplex gebundenes erfolgt daher mit der selben Stereospezifität wie der Austausch des koordinierten Anions gegen eine Lewis-Base.

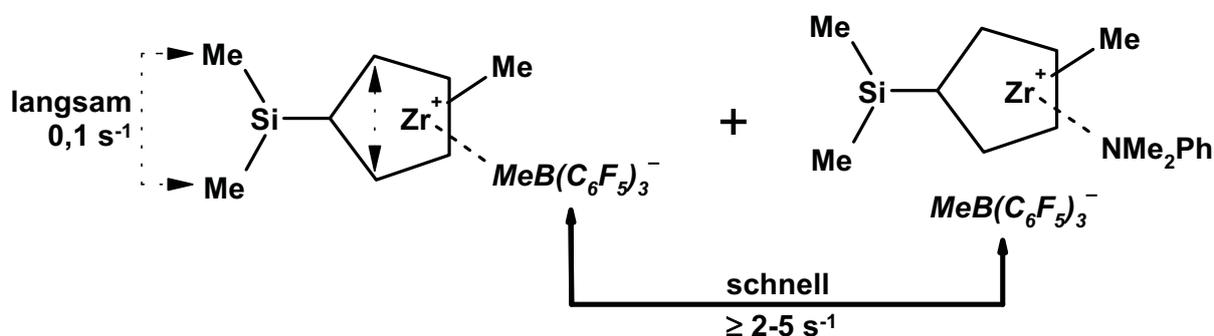


Abbildung 26 : Anion-Anion-Austausch zwischen **8a** und **8b**.

Übereinstimmende Beobachtungen in Bezug auf die Stereospezifität des Anion-Lewis-Basen- und des Anion-Anion-Austauschs wurden gemacht, wenn eine Reaktionsmischung bestehend aus **8a**, DBE und **8c** mittels 2D-NMR untersucht wurde.

2.7 Mechanismus der Anionensubstitution

Das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung in Gleichung (1), das sich für alle untersuchten Substitutionsreaktionen als gültig erwiesen hat, und die negativen Aktivierungsentropien von $\Delta S^\ddagger = -50$ und $-40 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ für die Reaktion von **11a** und **12a** mit BDMA sowie von $\Delta S^\ddagger = -142 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ für die Reaktion von **11a** mit DBE belegen, daß die Lewis-Base am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Dies führt zu zwei möglichen Mechanismen: So kann die Substitution in einem assoziativen Reaktionsschritt unter Ausbildung eines Übergangszustands mit einem pentakoordinierten* Zirkonzentrums erfolgen (Abb. 27-I) oder das Anion dissoziiert in einem reversiblen vorgelagerten Gleichgewicht vom

* Jeder Cyclopentadienylring wird hier als 1 koordinierter Ligand betrachtet.

Zirkonzentrum zu einem *outer-sphere* Ionenpaar, an das die Lewis-Base koordiniert (Abb. 27-II).^{*} Mit der Näherung des stationären Zustands für das *outer-sphere*-Kation mit einer freien Koordinationsstelle ($k_1 \ll k_2$, k_{-1}) erhält man im letzteren Fall für das Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{Lb}]} [\text{Zr}^+ \text{A}^-] \cdot [\text{Lb}]$$

k_1, k_{-1} : Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation und Rekoordination des Anions, k_2 : Geschwindigkeitskonstante für die Koordination der Lewis-Base.

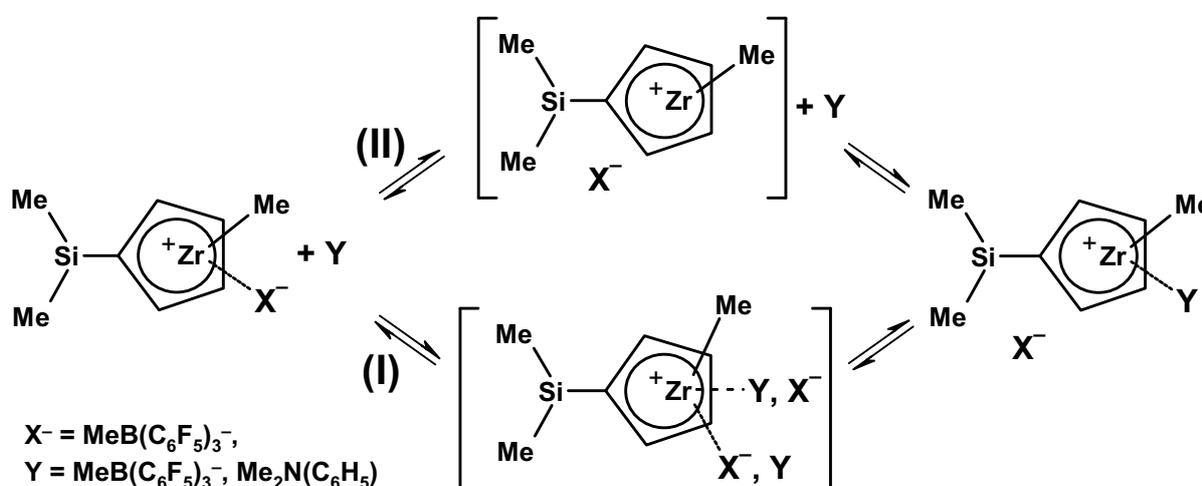


Abbildung 27 : Mögliche Reaktionsmechanismen der Anionensubstitution : (I) assoziativer Angriff von Y entweder in der Komplexmitte oder lateral von der Anionenseite, (II) dissoziative Umlagerung, gefolgt von geschwindigkeitsbestimmender Anlagerung von Y.

Ab-initio Berechnungen belegen, daß die Koordination der sehr schwachen Lewis-Base Ethen an Methylzirkonocenkationen praktisch keine Aktivierungsenthalpie besitzt.^{69,72,106} Da für die Koordination der Lewis-Base eine höhere Aktivierungsentropie als für die Rekoordination des Anions im *outer-sphere*-Komplex erwartet wird und $[\text{Lb}] \ll 1 \text{ M}$ ist, kann man annehmen, daß $k_{-1} \gg k_2$ ist. Das Geschwindigkeitsgesetz würde sich dann zu dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung mit einer zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstante $k_1/k_{-1} \cdot k_2 = K \cdot k_2$ vereinfachen. Gegen einen solchen - dissoziativen - Mechanismus spricht die mittels semi-empirischer Methoden berechnete Reaktionsenergie von $\Delta E \approx 250 \text{ kJ/mol}$ für die Umlagerung in einen *outer-sphere*-Komplex (Abb. 28), die deutlich über den beobachteten Aktivierungsenthalpien von $\Delta H^\ddagger = 36\text{-}67 \text{ kJ/mol}$ liegt.

* Anhand des Geschwindigkeitsgesetzes kann nicht zwischen Weg (I) und Weg (II) unterschieden werden.

Die Anionensubstitution verläuft daher mit großer Wahrscheinlichkeit über einen assoziativen Angriff der Lewis-Base am Metallzentrum (Abb. 27-II). Aus der beobachteten Stereochemie der Substitutionsreaktion kann außerdem geschlossen werden, daß der Methyl- ligand an seiner Koordinationsstelle verbleibt, d. h. der als Übergangszustand oder Intermediate auftretende pentakoordinierte Zirkonkomplex trägt das Anion und den neuen Liganden (Anion oder Lewis-Base) in benachbarten Positionen.

Um die Zugänglichkeit solcher pentakoordinierter Spezies zumindest qualitativ zu untersuchen, wurde mittels semi-empirischer Methoden (PM3-tm) die Reaktion von $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ mit Trimethylamin untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die pentakoordinierten Komplexe $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}(\text{NMe}_3)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**13a-c**) nicht als Übergangszustände, sondern als Intermediate entlang des Reaktionspfads auftreten (Abb. 28).

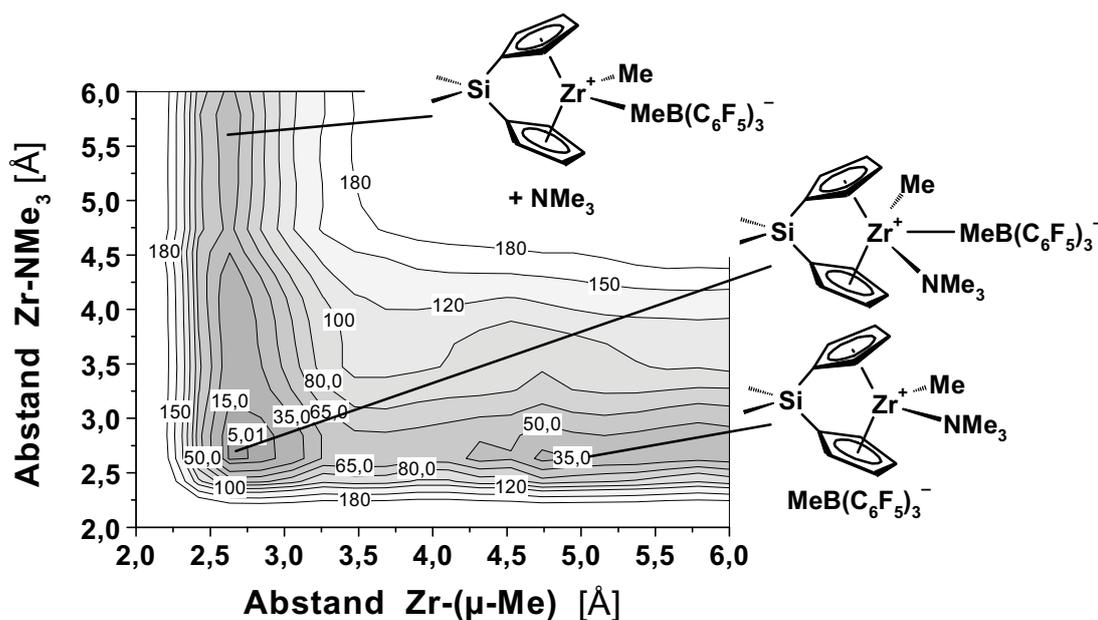


Abbildung 28 : Energiehyperfläche für den Austausch von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ gegen NMe_3 bei Angriff von der Anionenseite des Komplexes ($[\text{Zr}] = \text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+$, $A^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, Energien in kJ/mol).

Die Bildung jedes dieser Intermediate benötigt 200-250 kJ/mol weniger Energie als die Ausbildung eines *outer-sphere* Ionenpaares mit einer freien Koordinationsstelle (Abbildung 29, **13d**), das man bei einem dissoziativen Reaktionsverlaufs nach Abbildung 27-II als Zwischenprodukt erwarten würde. Trotz der zweifelhaften Genauigkeit der semi-empirischen Methode²⁸⁴ spricht die große Energiedifferenz deutlich gegen einen

dissoziativen Mechanismus. Von den pentakoordinierten Intermediaten ist **13a** um 40 kJ/mol stabiler als **13b** oder **13c**. Dies stimmt mit der beobachteten Stereospezifität überein: Das Intermediat mit der geringsten Energie trägt die Lewis-Base in der mittleren Position, so daß der Ligandaustausch unter Retention der Stereochemie am Zirkonzentrum verläuft.

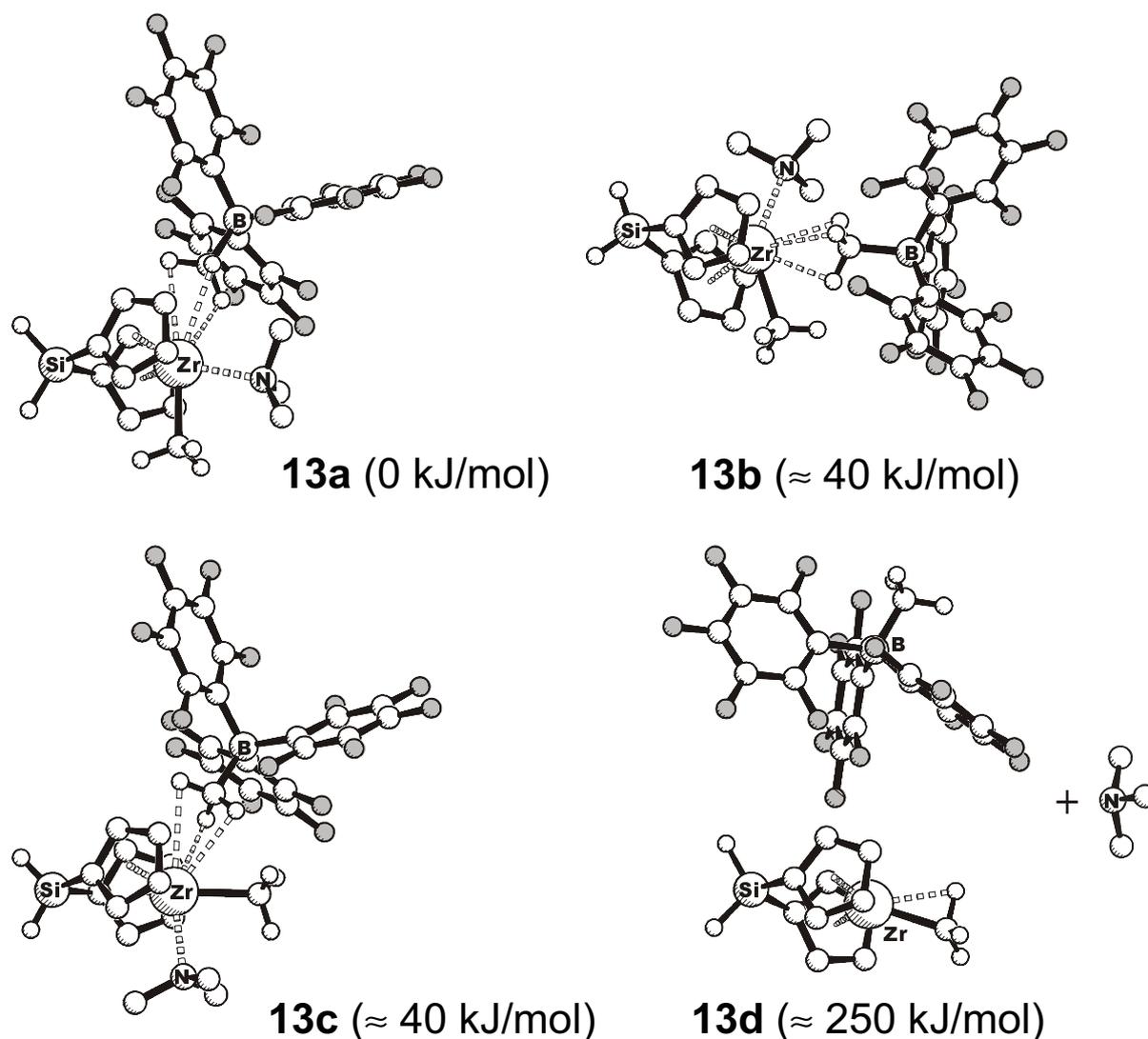


Abbildung 29 : Geometrien pentakoordinierter Intermediate (**13a-13c**) und des dissoziierten *outer-sphere* Ionenpaars **13d**.

2.7.1 Vergleich mit der Literatur

Wie in der Einleitung erwähnt, gibt es nur wenige Untersuchungen zur Anionensubstitution in Zirkonocen-Ionenpaaren. Die von Stefan Beck et al. durchgeführten Untersuchungen an Trialkylphosphinkomplexen und Kontaktionenpaaren von Methylzirkonocen-kationen lassen keinen Rückschluß auf Mechanismus und Kinetik dieser Reaktion zu, konnten aber ebenfalls belegen, daß Kation und Anion der *outer-sphere* Lewis-Basen-Adduktkomplexe in

unpolaren Lösungsmitteln nicht dissoziieren.^{184,264} Erstmals wurde hier die Ausbildung höherer Aggregate wie Ionenquadrupel beschrieben und gezeigt, daß die Tendenz zur Ausbildung dieser Aggregate bei stärkerer Ionentrennung zunimmt.^{256,257} Auch erste Hinweise auf eine vergleichsweise langsame Substitutionsreaktion konnten gefunden werden.^{184,264} Alle diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Resultaten.

Für Komplexe, in denen das Olefin mittels einer Brücke an das Metallzentrum oder den Cyclopentadienylliganden gebunden ist,²⁵⁹⁻²⁶³ wird die Dissoziation des Olefins und die Rekoordination über die andere Olefinseite als unabhängig von der Natur und der Konzentration des Anions beschrieben²⁶⁰ und mit einem dissoziativen Mechanismus erklärt. Die NMR-Untersuchungen fanden allerdings ausschließlich in Brom-, Chlorbenzol oder Dichlormethan statt und eine Beteiligung des Lösungsmittels kann nicht ausgeschlossen werden. Auch ist unklar, ob die Ausbildung eines pentakoordinierten Intermediats nicht gerade durch die interatomare Brücke verhindert wird, die eine Beobachtung dieser Olefin-Komplexe ermöglicht.

In einer noch unveröffentlichten Arbeit von Wendt und Bercaw wurde sowohl der Phosphin-Phosphin-Austausch in den Kationen $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}(\text{PR}_3)^+$, $(\text{Me}_2\text{Si})_2(4\text{-}^i\text{Prp-C}_5\text{H}_2)(3,5\text{-}^i\text{PrpC}_5\text{H})\text{ZrMe}(\text{PR}_3)^+$ und $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{H})(\text{PR}_3)_2^+$ (bzw. deren *outer-sphere* Ionenpaaren), als auch der Anion-Anion-Austausch in den entsprechenden Kontaktionenpaaren mit $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ als Gegenion untersucht.²⁸⁵ In Übereinstimmung mit den hier erzielten Ergebnissen wird ein assoziativer Mechanismus mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung für den Phosphin-Phosphin-Austausch in $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})^+$ beobachtet. Bei den Bisphosphinzirkonocenhydridkomplexen, die strukturell den pentakoordinierten Intermediaten entsprechen, verläuft der Austausch konsequenterweise dissoziativ. Auch für $(\text{Me}_2\text{Si})_2(4\text{-}^i\text{Prp-C}_5\text{H}_2)(3,5\text{-}^i\text{PrpC}_5\text{H})\text{ZrMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})^+$ wird ein dissoziativer Mechanismus beobachtet. Allerdings verläuft der Austausch um Größenordnungen langsamer als bei $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}(\text{PMe}_2\text{Ph})^+$ und die versuchte Synthese von $(\text{Me}_2\text{Si})_2(4\text{-}^i\text{Prp-C}_5\text{H}_2)(3,5\text{-}^i\text{Prp-C}_5\text{H})\text{Zr}(\text{H})(\text{PR}_3)_2^+$ führt zur Zersetzung des Komplexes. Beides deutet darauf hin, daß die Ausbildung einer pentakoordinierten Verbindung bei dem doppelt-verbrückten Komplex aufgrund der Substituenten in 3- und 5-Position nicht möglich ist und die Substitution deshalb über einen ungünstigeren dissoziativen Mechanismus verlaufen muß. Auch die Geschwindigkeit des Anion-Anion-Austauschs in den Kontaktionenpaaren ist unabhängig

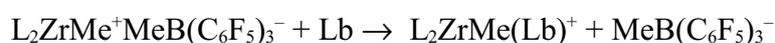
von der Konzentration des zugesetzten Anions. Allerdings werden Aktivierungsentropien von -110 bis -60 J/(mol·K) beobachtet, die auf einen höher geordneten Übergangszustand hinweisen. Die Autoren schließen daher nicht aus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch die assoziative Substitution des Anions durch das Lösungsmittel Brombenzol sein kann.

2.8 Auswirkungen der Anionensubstitutionsreaktion auf die Olefinpolymerisation

2.8.1 Sterischer Anspruch unterschiedlicher Lewis-Basen

Aufgrund des großen Einflusses, den die Sterik des Ligandgerüsts und der Lewis-Base auf die Substitutionsgeschwindigkeit haben, scheint es nicht möglich, aus den hier ermittelten Kinetiken Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution des Anions durch ein Olefin in Zirkonocen-Ionenpaaren abzuschätzen. Die untersuchten Lewis-Basen DMA, DBE und BDMA sind sterisch deutlich anspruchsvoller als Olefine wie z. B. Ethen oder Propen, für die sie als Modell dienen sollen. Aus den abnehmenden Koordinationskonstanten bei steigender Substitution des Cyclopentadienylrings kann darauf geschlossen werden, daß sie sterisch auch anspruchsvoller als das verdrängte Methylborat-Anion sind. Aufgrund des assoziativen Mechanismus kann davon ausgegangen werden, daß die Substitutionsgeschwindigkeit und die Stabilität pentakoordinierter Intermediate mit größerer Ligandsubstitution auch für Olefine abnehmen wird. Ob die experimentell beobachtete, mit stärkerer Substitution abnehmende Stabilität der *outer-sphere* Addukt-Komplexe auch für Olefine als Lewis-Basen vorausgesagt werden kann, hängt allerdings vom relativen sterischen Anspruch dieser Lewis-Basen ab.

Für eine qualitative Abschätzung dieser sterischen Wechselwirkungen wurde die Anionensubstitution mittels Kraftfeldmethoden untersucht. Hierzu wurde die Koordinationsgeometrie um das Zirkonzentrum in der äquatorialen Ebene (Zirkon-Methyl-, Zirkon-Lewis-Base-Bindungslängen und -winkel) aus DFT-Rechnungen übernommen und fixiert (siehe Kapitel III), während das restliche Ligandgerüst mit Hilfe des in Kapitel V erhaltenen Kraftfelds optimiert wurde. In den mittels Kraftfeldmethoden erhaltenen Energien für die Reaktion



sind keinerlei elektronische oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Metallkation und dem Anion, bzw. der Lewis-Base enthalten. Sie spiegeln allein den Einfluß der sterischen Beiträge auf den Austausch eines Anions mit einer Lewis-Base wieder (Abb. 30).*

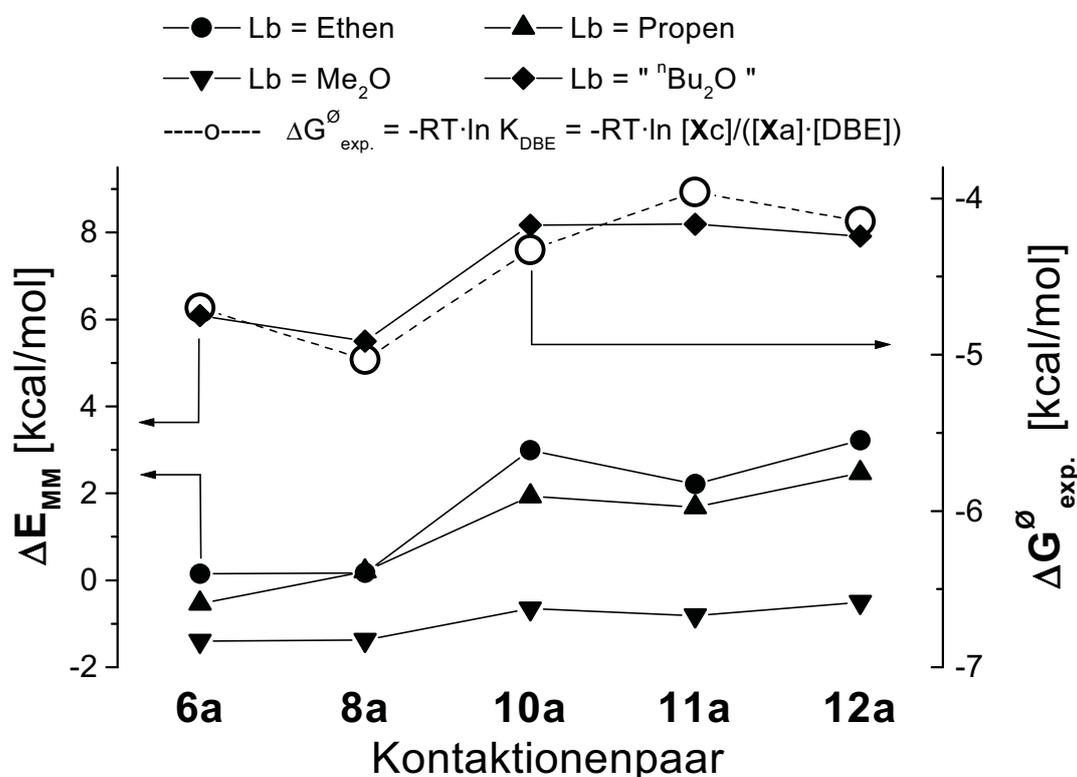


Abbildung 30 : Sterische Beiträge zur Reaktionsenergie für die Substitution von Methylborat durch verschiedene Liganden.

Für alle untersuchten Liganden steigt die Reaktionsenergie mit der Substitution des Ligandgerüsts an und die berechneten Energien für die Substitution mit DBE korrelieren gut mit den experimentell bestimmten Energieunterschieden, auch wenn die berechnete energetische Aufspaltung ungefähr doppelt so groß ist wie experimentell beobachtet. Den Kraftfeldrechnungen zu Folge sind Olefine wie Ethen und Propen daher sterisch ebenfalls anspruchsvoller als das Methylborat-Anion.**

Die sterische Wechselwirkung eines Me-MAO⁻ Anions wurde mit Hilfe des Methyladdukts des hexameren (MeAlO)₆ modelliert (siehe Kap. VI).^{217,213,286} Während die

* nBu₂O wurde durch Diethylether mit vergrößerten vdW-Parametern am β-Kohlenstoff modelliert.

** Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß Olefine facial koordinieren. Methylborat dagegen ist bis zu einem Abstand von ca. 4 Å ein linearer Ligand.

Koordination über das bivalente Sauerstoffatom von $\text{Me}(\text{MeAlO})_6^-$ bei steigender Ligandsubstitution zunehmend ungünstiger wird, ist die Koordination über eine terminale Aluminiummethylgruppe mit der Koordination eines Methylborat-Anions sterisch vergleichbar (Abb. 31). Die mit Hilfe der untersuchten Lewis-Basen gefundenen Trends in den Koordinationseigenschaften sind also sehr wahrscheinlich auch auf Ethen und Propen als Lewis-Basen und Me-MAO^- als Anion übertragbar.

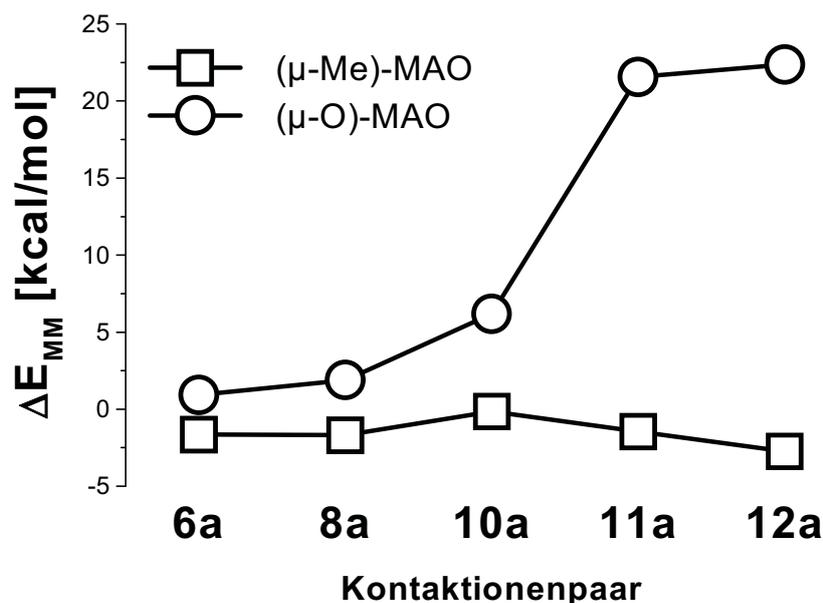


Abbildung 31 : Sterische Beiträge zur Reaktionsenergie für die Substitution von Methylborat durch $\text{Me}(\text{MeAlO})_6^-$ koordiniert über Methyl oder Sauerstoff.

2.8.2 Mechanismus der Anionensubstitution und Sterefehler

Ein Koordinationsseitenwechsel der Polymerkette ohne Monomerinsertion führt in der syndiotaktischen Polymerisation zu Sterefehlern (*chain-skip*). Die Substitution des Methylborat-Anions durch Lewis-Basen (und daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die Rekoordination eines Anions an das Metallzentrum in Polymerisationsexperimenten) verläuft dagegen ohne Seitenwechsel der Alkylgruppe am Zirkonzentrum. Sterefehler in der syndiotaktischen Polymerisation können dem zu Folge nicht auf eine häufige Anionrekoordination zurückgeführt werden.

2.8.3 Substitutionsgleichgewichte und Katalysatoraktivitäten

Ausgehend von kleineren Gleichgewichtskonstanten für die DBE-Koordination bei sterisch anspruchsvollen Komplexen wäre nach den Aussagen der Kraftfeldrechnungen auch eine verringerte Polymerisationsaktivität zu erwarten, wenn der sterische Anspruch am Katalysator erhöht wird. Dies widerspricht dem generellen Trend in Polymerisationsexperimenten, in denen sterisch anspruchsvollere Indenylkomplexe häufig höhere Aktivitäten zeigen als Cyclopentadienylkomplexe.¹¹ Vergleicht man z. B. die Aktivitäts-Zeit-Profile der MAO-aktivierten Propenpolymerisation mit *rac*-Me₂Si(2-Me-4-^tBu-C₅H₂)₂ZrCl₂ und dem zu **12a** analogen Dichloridkomplex **12Cl** (siehe Abb. 32), so zeigt der Cyclopentadienylkomplex eine sehr hohe Anfangsaktivität zu Beginn der Polymerisation, die dann aufgrund einer reversiblen Deaktivierung auf einen deutlich geringeren Gleichgewichtswert sinkt.^{137,154,287} Die Vorgänge in Polymerisationsmischungen sind anscheinend zu komplex, um die Aktivität mit den geringen Unterschieden in der ermittelten Substitutionsgleichgewichtskonstante zu korrelieren.

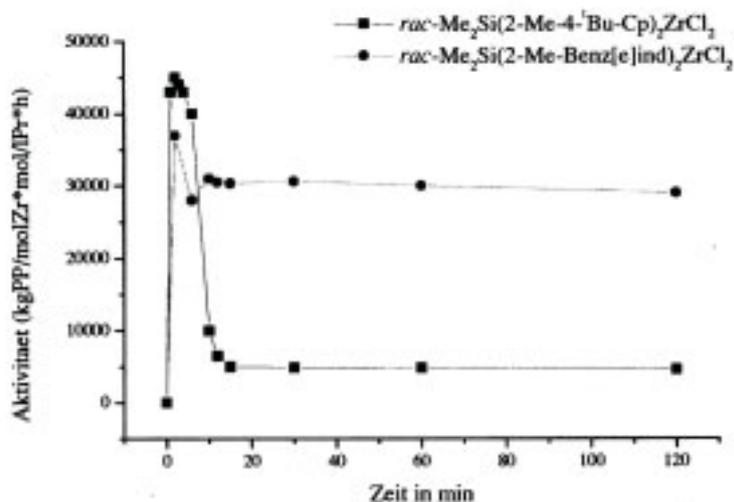


Abbildung 32 : Aktivitäts-Zeit-Profile der Propenpolymerisation mit *rac*-Me₂Si(2-Me-4-^tBu-C₅H₂)₂ZrCl₂/MAO und **12Cl**/MAO. Daten aus Ref. 137 und 166, Grafik übernommen aus Ref. 154.

2.8.4 Substitutionsgeschwindigkeiten und Ketteninitiierung

Geringe Reaktionsgeschwindigkeiten der Anionensubstitution, wie sie im Besonderen für die Komplexe **11a** und **12a** beobachtet worden sind, lassen vermuten, daß die Substitution des Anions deutlich langsamer erfolgt als das Kettenwachstum. Die Folge davon sollten beobachtbare Induktionsperioden in Polymerisationsexperimenten sein. Unter der Annahme,

daß die Substitution des Anions durch Propen langsamer ist als für Ethen (siehe Kapitel III.4.2), werden diese vor allem bei der Polymerisation von α -Olefinen erwartet. Tatsächlich beobachtet man selbst mit voraktivierten Katalysatoren (d. h. nach erfolgter Reaktion des Katalysatorvorläufers mit dem Alkylierungs- und/oder Kationisierungsreagenz) typischerweise einen Anstieg der Polymerisationsaktivität innerhalb der ersten Minuten^{166,288-292} und in *stopped-flow* Polymerisationen mit *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO als Katalysator wurde eine Induktionsperiode für Propen als Monomer, aber nicht für Ethen beobachtet.²⁹³

In einer sehr ausführlichen Untersuchung von Rytter und Mitarbeitern zur Polymerisationskinetik mußte die Existenz eines Initiierungsschrittes angenommen werden, um die beobachtete Zeitabhängigkeit der Monomeraufnahme reproduzieren zu können.²⁸⁸ Für die postulierte, bimolekulare Initiierungsreaktion $[Zr] + \text{Monomer} \rightarrow [Zr]^{\text{aktiv}}$ können Aktivierungsparameter von $\Delta H^\ddagger = 23$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -140$ J/(mol·K) für *rac*-Me₂Si(C₉H₆)₂ZrCl₂/MAO (**10Cl**) und $\Delta H^\ddagger = 28$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -115$ J/(mol·K) für *rac*-Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂ZrCl₂/MAO (**11Cl**) aus den veröffentlichten Aktivierungsenergien abgeleitet werden.²⁸⁸ Zwar sind diese Werte durchaus mit den ermittelten Werten für die Verdrängung von Methylborat durch Lewis-Basen vergleichbar ($\Delta H^\ddagger = 36$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -142$ J/(mol·K) für **11a** mit DBE und $\Delta H^\ddagger = 64$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -50$ J/(mol·K) für **11a** mit BDMA), Rytter und Mitarbeiter ermittelten allerdings für den 2-Methyl-substituierten Indenylkomplex **11Cl** eine deutliche schnellere Initiierung als für **10Cl**, im Widerspruch zu den relativen Geschwindigkeiten der Anionensubstitution durch Dibutylether.

Landis und Mitarbeiter konnten für die Hexenpolymerisation mit *rac*-H₄C₂(C₉H₆)₂ZrMe⁺MeB(C₆F₅)₃⁻ die Aktivierungsparameter der Initiierungsreaktion zu $\Delta H^\ddagger = 48$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -100$ J/(mol·K) bestimmen,²⁵⁸ wiederum in vernünftiger Übereinstimmung mit den für die Methylboratsubstitution erhaltenen Werten. Die Insertionsreaktion weist allerdings eine ähnliche hohe Aktivierungsentropie auf ($\Delta H^\ddagger = 27$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -140$ J/(mol·K)),²⁵⁸ so daß von diesen Daten allein ausgehend nicht entschieden werden kann, ob das Kettenwachstum durch eine Anionverdrängung oder durch Insertion in die Zirkon-Methyl-Bindung eingeleitet wird. Wie in Kapitel III ersichtlich wird, sind die beiden Prozesse eventuell auch nicht zu unterscheiden.

2.8.5 Anionensubstitution und Kettenlänge

Nach der Ketteninitiierung steht die Koordination eines Olefins und das Kettenwachstum in ständigem Wettstreit mit der Rekoordination des Anions. Aus den experimentellen Daten in Tabelle 7 können Geschwindigkeitskonstanten $k_{-1} = k/K$ im Bereich von $3 \cdot 10^{-5}$ - $0,8 \text{ s}^{-1}$ für die Rekoordination des Anions bestimmt werden. Der Vergleich mit mittleren Polymerisationsaktivitäten von 10-100 Insertionen pro Sekunde für die Ethen- oder Propenpolymerisation mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -aktivierten Zirkonocendimethyl-Katalysatoren^{165,190,192} macht es unwahrscheinlich, daß die Anionrekoordination in nennenswertem Ausmaß mit der Olefininsertion konkurrieren kann. Dies gilt erst recht, wenn schwächer koordinierende Anionen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ oder X-MAO^- verwendet werden. Zeiten von ca. 100 s, die eine wachsende Polymerkette am Metallzentrum verbleibt, können jedoch durchaus zur Rekoordination des Anions ausreichen. Eine mögliche Folge einer solchen Anionrekoordination ist ein Kettentransfer, d. h. das Ende des Kettenwachstums, entweder durch einen Kettenabbruch im gebildeten Kontaktionenpaar oder indem das Anion ein Olefin aus einem durch Wasserstoffübertrag gebildeten Olefin- π -Komplex verdrängt. Ein solcher Anion-initiiertes Kettenabbruch ist eine mögliche Erklärung für die kürzeren Kettenlängen, die in einigen Polymerisationsexperimenten gefunden wurden, wenn Methylborat an Stelle des weniger koordinierenden $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anions eingesetzt wird.^{165,243,244,264} Analoges gilt bei der MAO-aktivierten Homo- und Copolymerisationen von Ethen oder Propen mit den Dichloridanaloga der Komplexe **6a-12a**.^{289,294-297} Die abgeschätzten relativen Kettenlängen variieren um einen Faktor von ca. 100 und korrelieren qualitativ mit der Geschwindigkeit der Anionrekoordination (Abbildung 33).

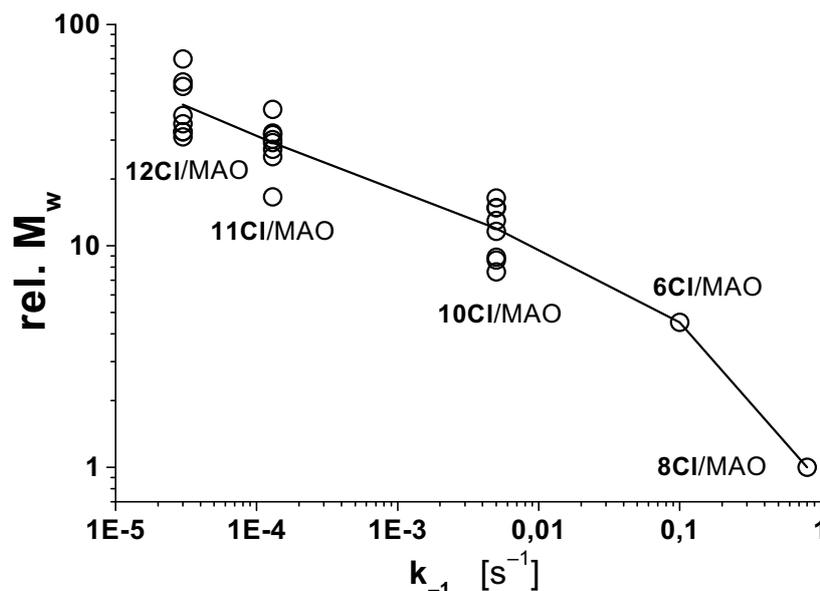


Abbildung 33 : Abhängigkeit der relativen Kettenlänge von der Geschwindigkeit der Anionrekoordination.

3 Zusammenfassung

Die Substitution von koordinierten Methylborat-Anionen durch Lewis-Basen in Zirkonocen-Ionenpaaren wurde in d^6 -Benzol untersucht. Gleichgewichtskonstanten konnten für DMA und DBE als Lewis-Basen ermittelt werden. Das verdrängte Anion bleibt in den *outer-sphere* Ionenpaaren mit dem Kation assoziiert. Die beobachtete Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Gesamtkonzentration deutet außerdem auf die Beteiligung höher aggregierter *outer-sphere* Komplexe hin. Aufgrund ihres assoziativen Charakters ist die Lewis-Basen-Koordination bei höheren Temperaturen und größerer Verdünnung benachteiligt. Es erscheint daher unwahrscheinlich, daß Gleichgewichtsreaktionen, die unter NMR-Bedingungen (Raumtemperatur, $[Zr] > 10^{-3}$ M) beobachtbar sind (wie z. B. die Bildung binuklearer Ionenpaare^{158,159,161,184} oder die Koordination von DMA), eine typische Polymerisationsreaktion (40-70°C, $[Zr] = 10^{-6}$ - 10^{-4} M) beeinflussen können.

Das Substitutionsmuster am Cyclopentadienylring beeinflusst die Gleichgewichtskonstante kaum. Unverbrückte neigen dabei ebenso wie höher substituierte Komplexe weniger zur Koordination der Lewis-Basen. Nach Abschätzungen aus Kraftfeldrechnungen sind diese Trends auch auf Ethen und Propen bei der MAO-katalysierten Polymerisation übertragbar. Die Geschwindigkeit der Anionensubstitution zeigt die gleiche Abhängigkeit vom

Substitutionsmuster: verbrückte und weniger substituierte Komplexe reagieren schneller, mit Geschwindigkeitskonstanten, die sich für **8a** und **12a** um den Faktor 120.000 unterscheiden. Die Anionensubstitution durch Lewis-Basen folgt in allen beobachteten Fällen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung mit Aktivierungsentropien $< -50 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. In Verbindung mit der Substitutionsreaktion wird ein Seitenwechsel der Methylgruppe am Zirkonzentrum nicht beobachtet. Der wahrscheinlichste Mechanismus ist daher ein assoziativer Angriff der Lewis-Base zwischen dem Anion und der Methylgruppe. Aufgrund der beobachteten Stereochemie des Lewis-Basen-Anion-Austauschs ist ein Einfluß potentieller Anion-Olefin-Austauschgleichgewichte auf die Stereospezifität des Katalysators nicht zu erwarten. Die Rekoordinationsrate des Anions an die DBE-koodinierten Komplexe und berichtete Polymerkettenlängen zeigen vergleichbare Abhängigkeiten vom Substitutionsmuster des Zirkonocenkatalysators und deuten auf eine mögliche Beteiligung der Anionrekoordination an Kettenabbruchmechanismen hin.

III. DFT-Untersuchungen zu pentakoordinierten Zirkonocenkomplexen

1 Einleitung und Literaturüberblick

Um zu überprüfen, in wie weit der in Kapitel II formulierte assoziative Mechanismus für die Substitution des Anions durch Lewis-Basen auch auf Olefine übertragbar ist, wurden Bildungs- und Zerfallsreaktionen pentakoordinierter Zirkonkomplexe mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden näher untersucht. Theoretische Methoden waren aufgrund der experimentellen Unzugänglichkeit oder - positiv formuliert - aufgrund der hohen katalytischen Aktivität von Zirkonocen-Alkyl-Olefin-Komplexen stets ein wichtiges Werkzeug der mechanistischen Untersuchungen zur Polymerisationskatalyse und haben viel zu ihrem Verständnis beigetragen.^{19-21,24} Da die Elektronenkorrelation bei Metallkomplexen meist nicht vernachlässigt werden kann, werden insbesondere Dichtefunktionalmethoden (DFT) häufig zur Untersuchung von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt, mit einem deutlich geringeren Rechenaufwand als dies für post-Hartree-Fock-Methoden notwendig wäre.^{22,23,68,298} Nachteilig ist bei Dichtefunktionalmethoden, daß die genaue mathematische Formulierung des Austausch-Korrelations-Potentials E_{XC} nicht bekannt ist. Sie kann für das

homogene Elektronengas (lokale Spindichteapproximation, LDA) hergeleitet werden, wobei sie sich in einen Austausch- (E_X^{LDA}) und einen Korrelationsteil (E_C^{LDA}) zerlegen lässt.^{299,300} Als LDA-Funktional wird meist eine Kombination aus einem Slater-Austauschfunktional³⁰¹ und dem lokalen Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nussair³⁰² (SVWN oder VWN) genutzt. Diese lokale Näherung ist noch relativ ungenau und das Austauschfunktional konnte (vor allem von Becke) durch Einführung eines nicht-lokalen Korrekturterms verbessert werden, der den Gradienten der Elektronendichte berücksichtigt.³⁰³⁻³⁰⁶ Das Gradienten-korrigierte (oder nicht-lokale) Austauschfunktional von Becke bildet zusammen mit den nicht-lokalen Korrekturen für das Korrelationsfunktional von Perdew (BP86),³⁰⁷⁻³⁰⁹ Perdew und Wang (BPW91)³¹⁰ oder Lee, Yang und Parr (BLYP)³¹¹ die Grundlage für heute verwendete nicht-lokale Dichtefunktionalmethoden. Eine weitere Variante berücksichtigt neben den nicht-lokalen Korrekturen von Becke auch Slater- und Hartree-Fock-Terme im Austauschfunktional (B3P86, B3LYP und B3PW91). Die semi-empirische Herleitung der nicht-lokalen Funktionale führte leider zu einer Abhängigkeit der berechneten Ergebnisse von der verwendeten Methode. Als "oberste Referenz" sind daher immer noch hochwertige post-HF-Methoden (coupled-cluster oder MP4) zu betrachten, die aber bei weitem zu rechenzeitaufwendig für die Optimierung grösserer realer Systeme sind.

Theoretische Untersuchungen zur Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation sind mit einer Vielzahl von Methoden durchgeführt worden. Dabei stützten sich Morokuma und Mitarbeiter vor allem auf Hartree-Fock optimierte Strukturen und berechneten die Energie mit verschiedenen post-HF-Methoden.^{65,75,106,108,119,312,313} Ziegler und Mitarbeiter verwendeten die LDA-Näherung zur Optimierung der Geometrien und Gradienten-korrigierte Funktionale für die Berechnung der Molekülenergie,^{71-74,77,286,314-322} während von anderen Autoren jedes denkbare Theorieniveau von Extended-Hückel-Rechnungen⁶⁶ oder semi-empirischen Methoden³²³ bis zu CASPT2³²⁴ genutzt wurde. Die Vielzahl der verwendeten Methoden führte zu großen quantitativen Diskrepanzen in den berechneten Reaktionsenergien selbst für so definierte Reaktionen wie die Koordination eines Olefins an ein Metallocen-Kation (siehe Tabelle 8 oder für eine Diskussion dieses Punktes Ref. 19). So werden je nach Methode für die Reaktion von Cl_2TiMe^+ mit Ethen Reaktionsenergien von -156 kJ/mol bis -253 kJ/mol berechnet, selbst wenn Energien auf Grundlage nicht-korrelierter Methoden oder lokaler Dichtefunktionale vernachlässigt werden (Tab. 8). Auch die relative Lage des Olefin- π -Komplexes zum Insertionsprodukt variiert zwischen 9 und 77 kJ/mol.

Tabelle 8. Reaktionen und Aktivierungsenergien der Olefinkoordination und der Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung.

Komplex	Methode	$-\Delta E_{\text{Koord.}}$	$-\Delta E_{\text{Ins.}}$	$\Delta E_{\text{Ins.}}^{\ddagger}$	Referenz
Reaktionen mit Ethen					
Cl_2TiMe^+	HF	150		45	325
Cl_2TiMe^+	HF	140		50	326
Cl_2TiMe^+	HF/DPUMP2	190	235	18	65
Cl_2TiMe^+	MP2/MP2	180	253	11	70
Cl_2TiMe^+	MP2/MP2	145	204		68
	LDA/LDA	180	274		
	BP/BP	140	196		
Cl_2TiMe^+	B3LYP	160	170	24	324
	B3LYP/MP2	147	156	28	
	CASPT2	145	165	37	
Cp_2TiMe^+	semi./MP2	67	119	40	323
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiMe}^+$	HF/HF	55	95 ^a 120 ^b	60	75
	HF/MP2	120	145 ^a 180 ^b	5	
	HF/MP4	115	135 ^a 165 ^b	13	
	HF/QCISD	90	120 ^a 150 ^b	30	
ZrH	HF/MCPF	180	330	130	327
ZrH ₂	HF/MPCF	220	360	210	
ZrH ₃	HF/MCPF	80	220	11	
Cl_2ZrMe^+	HF/HF	155	110 ^a	100	64
	HF/CI	140	84 ^a	100	
Cp_2ZrMe^+	LDA/BP	59	139 ^a	26	78, 79
γ -agost.- $\text{Cp}_2\text{ZrPrp}^+$		30		11	
β -agost.- $\text{Cp}_2\text{ZrPrp}^+$		26	108 ^a	18 ^c 36 ^d	
$\text{Cp}_2\text{ZrC}_5\text{H}_{11}^+$		26	90 ^a	8	
γ -agost.- $\text{Cp}^*_2\text{ZrBu}^+$		26		24 ^e	
β -agost.- $\text{Cp}^*_2\text{ZrBu}^+$				37 ^e	
Cp_2ZrMe^+	LDA/BP	96	129 ^a 151 ^b	3	71
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+$		108	136 ^a	4	
Cp_2ZrEt^+	LDA/BP			20±10	77
β -agost.- Cp_2ZrEt^+		37	98 ^a	2	73, 315
α -agost.- Cp_2ZrEt^+		82			
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+$	HF/HF	80	100 ^a 112 ^b	69	75
	HF/MP2	140	160 ^a 172 ^b	25	
	MP2/MP2	145	170 ^a	24	
	HF/MP4	125	145 ^a 153 ^b	38	
	HFQCISD	120	140 ^a 150 ^b	39	
	BLYP			7	

Cp ₂ ZrH ⁺	B3LYP	92			328
Cp ₂ ZrMe ⁺		88			
Cp ₂ ZrOMe ⁺		71			

 Reaktionen mit Propen

Cl ₂ TiMe ⁺	HF/HF	210-220		38-54	65
H ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂ ZrH ⁺	HF/HF	108	154	26	75
	HF/MP2	173	229	8	
	HF/MP4	157	208	14	
	HF/QCISD	154	203	14	
Cp ₂ ZrEt ⁺	BP/BLYP			35	329
H ₂ C(^t BuC ₉ H ₅) ₂ ZrH ⁺	BP/BP	125	160	0,5	80
H ₂ C(^t BuC ₉ H ₅) ₂ ZrPrp ⁺		45	85	1	

^a bis zum γ -agostischen Insertionsprodukt, ^b bis zum β -agostischen Insertionsprodukt, ^c Barriere der Rotation, ^d *back-site* Insertion, ^e Barriere der Olefinkoordination.

Größere Einigkeit herrscht über die qualitativen Aspekte des Reaktionsmechanismus. So stützen alle theoretischen Untersuchungen den Cossee-Arlman-Mechanismus, d. h. die Koordination eines Olefins an eine freie Koordinationsstelle des Metallzentrums und anschließende Einschiebung in die Zirkon-Alkyl-Bindung in einem 4-gliedrigen Übergangszustand. Agostische Wechselwirkungen werden in allen Phasen des Polymerisationszyklus beobachtet. Die unterstützende α -agostische Wechselwirkung der Polymerkette im Übergangszustand wird dabei durch die Insertion in eine γ -agostische Koordination der Alkylkette transformiert. Für die Isomerisierung in die stabilere β -agostische Konformation werden kleine Aktivierungsbarrieren von 2-20 kJ/mol und eine Exothermie von -45 bis -10 kJ/mol berechnet (Tab. 9).

Auseinandersetzung herrscht noch über die tatsächliche Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.^{73,75} Während einige Autoren eine definitive Aktivierungsbarriere für die Insertionsreaktion erhielten,^{75,77-79,81,106,323,329} wurde von anderen eine praktisch barrierefreie Insertion mit verschwindenden Aktivierungsbarrieren < 5 kJ/mol berechnet oder gar kein Minimum für den Olefin- π -Komplex gefunden.^{69-71,73,80,315} Morukuma und Mitarbeiter führen dies auf die Verwendung lokaler Dichtefunktionale bei der Geometrieoptimierung zurück.⁷⁵ Da sich die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation besonders stabilisierend auf den Übergangszustand auswirkt und die LDA-Näherung die Korrelationsenergie überschätzt^{299,300} (vgl. die Absenkung der Aktivierungsbarriere von 69 kJ/mol mit HF auf 25-39 kJ/mol mit

post-HF-Methoden in Tab. 8 für die Etheninsertion in Zr-Me, bzw. von 26 auf 8-14 kJ/mol für die Propeninsertion in Zr-H),⁷⁵ kann das Minimum des Olefin- π -Komplexes bei der Geometrieoptimierung mit der LDA-Näherung eventuell verfehlt werden.⁷⁵ Allerdings sind auch bei Berücksichtigung nicht-lokaler Korrekturen in der Geometrieoptimierung kleine Aktivierungsbarrieren <5 kJ/mol beobachtet worden.^{80,330} Auch die Art des Monomers entscheidet nicht über die Existenz einer Aktivierungsbarriere. So ist für die Insertion von Propen sowohl eine Aktivierungsbarriere von 35 kJ/mol,³²⁹ als auch eine praktisch barrierefreie Insertion berechnet worden,⁸⁰ beides unter Verwendung des selben nicht-lokalen Dichtefunktional zur Geometrieoptimierung.

Tabelle 9. Aktivierungs- und Reaktionsenergien der Umwandlung einer γ - in die β -agostische Koordination der Alkylkette.

Kation	Methode	ΔE	ΔE^\ddagger	Referenz
Cp ₂ ZrPrp ⁺	LDF/nLDF	-26,0	11,0	78
H ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂ ZrPrp ⁺	HF/HF	-13,0		106
	HF/MP2	-10,0		
H ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂ ZrPrp ⁺	HF/HF	-22,2	5,4	75
	HF/MP2	-31,0	12,1	
	HF/MP4SDQ	-27,2	18,8	
	HF/QCISD	-26,8	14,2	
Cp ₂ ZrBu ⁺	LDF/BP	-26,9	2,5	73
Cp ₂ ZrPrp ⁺	LDF/BP	-22,0		71
Cp ₂ ZrPrp ⁺	LDF/BP	-37,0	11,0	79
Cp [*] ₂ ZrPrp ⁺		-45,0	17,0	

Bei Abwesenheit einer Aktivierungsbarriere für die Insertion wurde von Ziegler und Mitarbeitern die Rotation der β -agostisch koordinierten Alkylkette in eine α -agostische Konformation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorgeschlagen.⁷³ Tatsächlich wurde für eine solche Rotation eine Aktivierungsbarriere im Bereich von 10-20 kJ/mol gefunden.^{73,329} Von Koga konnte allerdings gezeigt werden, daß die Koordination eines Olefins an ein Zirkonocenkation mit γ -agostisch koordinierter Alkylkette ohne Aktivierungsbarriere verläuft.³³¹ Die Rotation zwischen β - und α -agostischer Koordination kann deshalb nur eine Aktivierungsbarriere darstellen, wenn der β -agostische Komplex stets das Endprodukt der Insertionsreaktion ist.

Ein Großteil der theoretischen Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus betrachtet nur das isolierte Kation in der Gasphase. Erste Studien zum Einfluß des Anions auf die Stabilität des Olefin- π -Komplexes wurden von Fusco und Mitarbeitern durchgeführt.^{332,333} Sie zeigten, daß ein Großteil der Endothermie, die bei der Dissoziation eines Anions vom kationischen Metallocen auftritt, kompensiert werden kann, wenn an Stelle eines getrennten solvatisierten Metallocen-Olefin-Kation-Anion-Paars ein Olefin-separiertes Ionenpaar ("*olefin-separated ion pair*") gebildet wird, in dem sich das Olefin zwischen Kation und Anion eingeschoben hat. Lanza et al. untersuchten die Dissoziation von Methylboraten in $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{tBuN})\text{TiMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.³³⁴ Auch hier ist die Dissoziation des Kontaktionenpaars energetisch ungünstig, selbst wenn eine unspezifische Solvataion in Toluol in den Rechnungen berücksichtigt wird. Für die Insertion eines Monomers in ein Methylzirconocen-Ionenpaar mit koordiniertem Anion wurde eine Aktivierungsenergie von 60 kJ/mol berechnet, wobei sich das Monomerteilchen dem Komplex von der Methylseite nähert. Eine Annäherung in der Mitte oder von der Anionenseite aus wurde als energetisch ungünstig ausgeschlossen, aber nicht näher diskutiert. Die beschriebene Insertionsreaktion führt jedoch nicht zu einem Koordinationsseitenwechsel der Alkylkette und kann daher als grundlegender Polymerisationsmechanismus ausgeschlossen werden, für den ein Seitenwechsel der Polymerkette bei der Insertion aus dem Zusammenhang zwischen Katalysatorsymmetrie und Polymermikrostruktur gefordert werden muß.¹²¹

Die selbe Annäherung eines Monomers, in diesem Fall von Propen, an $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ führt nach Berechnungen von Marc-Heinrich Prosenic mit einer Aktivierungsbarriere von 96 kJ/mol und einer Reaktionsenergie von 40 kJ/mol zum Seitenwechsel der Alkylgruppe unter Verdrängung des Anions aus der Koordinationssphäre.³²⁹ Aus der experimentell bestimmten Koordinationskonstante für PMe_3 und der berechneten Energie für den Austausch von PMe_3 gegen Ethen erhielten Stefan Beck und Marc-Heinrich Prosenic eine vergleichbare Reaktionsenergie von 44 kJ/mol für die Substitution von Methylborat durch Ethen in $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.¹⁸⁴

In einer Reihe von Untersuchungen betrachteten Ziegler und Mitarbeiter die Dissoziation von Ionenpaaren in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Bildung von Olefin- und Lösungsmittel-separierten Ionenpaaren.^{286,319,321,322} Polare Lösungsmittel fördern erwartungsgemäß die Dissoziation des Ionenpaares. Für die Dissoziation von $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

in Toluol wurde sogar eine Exothermie von 4 kJ/mol berechnet.* Bei der Reaktion mit Olefinen erweist sich die Bildung von Olefin-separierten Ionenpaaren stets als günstiger als die Bildung getrennter, solvatisierter Ionen.²⁸⁶ Noch günstiger ist jedoch die Bildung eines *outer-sphere* Komplexes mit dem Anion auf der Komplexrückseite.³²² Diese bevorzugte Position des Anion in den *outer-sphere* Komplexen wurde als Indiz dafür gedeutet, daß die Anion-Substitution über einen S_N2-artigen Mechanismus unter Inversion des Zirkonzentrums verläuft. In einer weiteren Untersuchung wurde die Insertion eines Ethenteilchens in ein Methylzirkonocen-Methylborat-Kontaktionenpaar untersucht.³²¹ Wieder wurde aufgrund der bevorzugten Position eines Olefins in nicht-bindendem Abstand zum Kontaktionenpaar geschlossen, daß die Reaktion mit einem Olefin nur bei Annäherung von der Alkylseite aus erfolgen kann.** Ein solcher Angriff führt mit einer Aktivierungsbarriere von 48 kJ/mol (vergleichbar mit der von Lanza et al. berechneten) zur Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung, wiederum ohne einen Koordinationsseitenwechsel der Alkylkette.³³⁴ Für die Ausbildung eines Olefin-separierten Ionenpaares des Butyl-substituierten Zirkonocens wird eine Reaktionsenergie von 37 kJ/mol und eine Aktivierungsenergie von 54 kJ/mol berechnet.

Nifant'ev, Ustynuk et al. untersuchten in einer zum Teil noch unveröffentlichten Studie ebenfalls die Insertion von Ethen in Kontaktionenpaare des Typs Cp₂ZrMe⁺A⁻ mit MeB(C₆F₅)₃⁻ oder B(C₆F₅)₃⁻ als Anion.³³⁰ Während für die Insertion in ein Ethylzirkonocen-kation keine Aktivierungsbarriere für die Insertion gefunden wurde, lag sie bei Anwesenheit eines Methylborat- oder Boratanions im *outer-sphere* Komplex bei 3-4 kJ/mol. Die Aktivierungsbarriere der Reaktion war auch hier die Rotation in den α-agostischen π-Komplex mit 15-26 kJ/mol. Für die Reaktion mit Ethen wurden die Übergangszustände aller wahrscheinlichen Reaktionspfade untersucht. Als günstigste Möglichkeit erwies sich die Annäherung des Olefins zwischen Anion und Alkylsubstituent senkrecht zur äquatorialen Ebene des Komplexes, die mit einer Aktivierungsbarriere von $\Delta E^\ddagger = 8$ kJ/mol und einer Reaktionsenergie von $\Delta E = 6$ kJ/mol zu einem pentakoordinierten Ethen-Komplex führt.

* Die Exothermie dieser Reaktion wird vermutlich aufgrund eines lokalen Minimums für das Kontaktionenpaar überschätzt (vgl. III.5.1.2)

** Es ist allerdings sehr fraglich, ob geringe Energieunterschiede in den Edukten oder Produkten der Substitutionsreaktion zur Begründung des Mechanismus herangezogen werden können.

2 Methoden

Für die Insertion von Ethen in die Titanmethyl-Bindung von H_2TiMe^+ ist gezeigt worden, daß der energetische Verlauf dieser Reaktion mit den Potentialen BP86 und BPW91 deutlich besser beschrieben wird als mit BLYP oder dem HF-Hybridfunktional B3LYP,²⁹⁸ wobei die mit BP86 erhaltenen Ergebnisse mit denen der hochwertigsten verwendeten post-HF-Methode (CCD(T)) vergleichbar sind.²⁹⁸ Bei meinen DFT-Berechnungen wurde daher das Gradienten-korrigierte Funktional BP86 von Becke und Perdew verwendet.^{303-305,307,308} Die Geometrien für stationäre Punkte wurden optimiert, bis der verbleibende interne Gradient wiederholt weniger als $3 \cdot 10^{-4}$ au betrug. Stationäre Punkte wurden größtenteils durch Berechnungen der zweiten Ableitungen überprüft (siehe Exp. Teil). Geometrien wurden mit *double- ζ -split-valence* Basissätzen mit Polarisierungsfunktionen (SVP) optimiert, Energien im Anschluß daran als *single-point* Rechnungen mit *triple- ζ -split-valence* Basissätzen (TZVP) berechnet (siehe Exp. Teil). Der Einfluß des Lösungsmittels wurde ebenfalls durch *single-point* Energieberechnungen mit den in der Gasphase erhaltenen Geometrien berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, daß die Verwendung von Geometrien, die in der Gasphase berechnet wurden, an Stelle von Strukturen, die mit Berücksichtigung der Solvation optimiert worden sind, nur geringe Auswirkungen auf die relativen Reaktionsenergien hat (siehe Exp. Teil). Falls nicht kenntlich gemacht, sind alle Energiewerte im Folgenden mit TZVP-Basissätzen in Toluollösung erhalten worden und in kJ/mol angegeben. Die Geometrien aller berechneten Komplexe und ihre Energien für alle Basissatz / Lösungsmittelkombinationen sind in Kap. VI.2.3 aufgelistet.

3 Inner-sphere Ionenpaare / Kontaktionenpaare

3.1 Methylverbrückte Kontaktionenpaare

Die rechnerische Modellierung von Katalysatorsystemen mit $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ als Gegenion ist noch zu zeitaufwendig für eine ausführliche Untersuchung von Reaktionssystemen. Für die Untersuchung von Reaktionswegen war es daher notwendig die untersuchten Systeme zu vereinfachen, wobei die Me_2Si -Brücke durch H_2Si und das $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ -Anion durch $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ ersetzt wurde.* Die Anwesenheit von Trifluormethylgruppen ist zur

* Aufgrund der 4-Zentren-Integrale skaliert die Rechenzeit bei *ab initio*-Berechnungen mit $\text{N}^3\text{-N}^4$. Durch die Verwendung von Hilfsbasen für die Coulomb-Wechselwirkung kann diese auf $\text{N}^2\text{-N}^3$ reduziert werden. Die

Stabilisierung der negativen Ladung erforderlich. Kontaktionenpaare mit den Anionen $\text{MeB}(\text{CH}_3)_3^-$ oder MeBF_3^- erwiesen sich als labil und führten bei der Optimierung in Umkehrung der Kationisierungsreaktion zu den Lewissäuren $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ oder BF_3 und Zirkonocendimethyl.

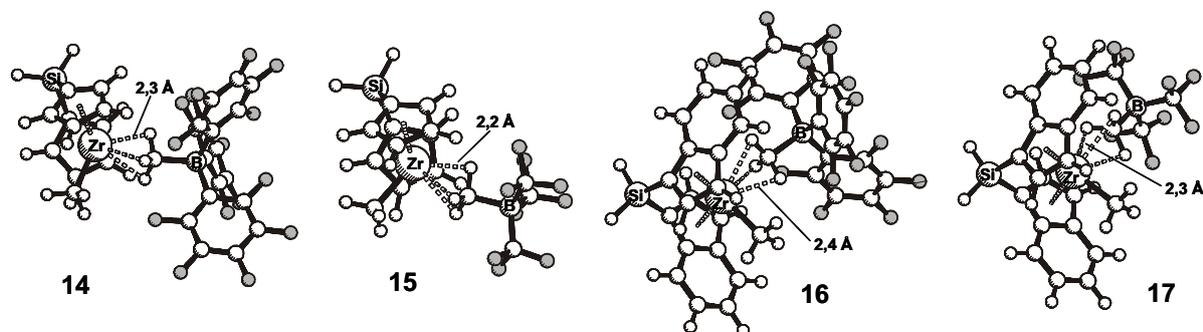


Abbildung 34 : Strukturen der Kontaktionenpaare 14 bis 17.

Sowohl in den Cyclopentadienylkomplexen $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$, mit $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**14**) und $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**15**), als auch in den Indenylkomplexen $\text{rac-H}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**16**) und $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**17**)) bewirkt der Ersatz von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ durch $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ nur sehr geringe Unterschiede in der berechneten Geometrie des Zirkonzentrums (Abb. 34, Tabelle 10). Zirkon-Kohlenstoff-Abstände variieren um weniger als 2 pm und die Koordinationswinkel der Cyclopentadienylringe ($\text{Z}_{\text{Cp}}\text{-Zr-Z}_{\text{Cp}}$) und der äquatorialen Liganden ($\text{C}_{\mu}\text{-Zr-C}_{\text{Me}}$) um weniger als 2° . Für **15** wird eine leichte Drehung des Zr-Me-(μ -Me)-Fragments in der äquatorialen Ebene beobachtet (Verkleinerung des Si-Zr-C_{Me}- und Vergrößerung des Si-Zr-C_μ-Winkels um jeweils 15°), wie sie auch für Zirkonocendihalogenide beschrieben wurde.^{335,336} Während die Zirkon-Methyl-Bor-Bindung in **14** nahezu linear ist, ist die Bindung in **15** leicht gewinkelt (162°). Die Abwinkelung des $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -Fragments zur Komplexrückseite (in Richtung der Si-Brücke) ist dabei leicht bevorzugt, ein Minimum für die Orientierung des $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -Fragments zur Komplexvorderseite konnte nicht erhalten werden.

Verwendung von $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ an Stelle von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ verkürzt die Rechenzeit daher um einen Faktor von 8-60, wobei die schnellere Konvergenz der Geometrieoptimierung aufgrund der kleineren Zahl an Parametern und der Rotationssymmetrie der CF_3 -Gruppen noch nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle 10. Bindungslängen^a und -winkel in den Kontaktionenpaaren 14-17.

	14	15	16	17
Zr-Z _{Cp} ^b	2,24; 2,25	2,23; 2,23	2,28; 2,28	2,26; 2,26
Zr-C _μ ^b	2,45	2,45	2,48	2,47
Zr-B	4,12	4,06	4,18	4,09
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	126°	127°	127°	128°
C _μ -Zr-C _{Me} ^b	96°	97°	94°	94°
Si-Zr-C _{Me} ^b	130°	116°	132°	136°
Si-Zr-C _μ ^b	134°	147°	134°	129°

^a in Å, ^b C_{Me}: terminale Methylgruppe am Zr, C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings.

Die Dissoziation des Anions in **14** oder **15** (simuliert durch Verlängerung der Zirkon-(μ-Me)-Bindung)* besitzt in beiden Komplexen das gleiche energetische Profil mit Abweichungen von weniger als 15% bis zu einer Entfernung von 5 Å (Abb. 35).

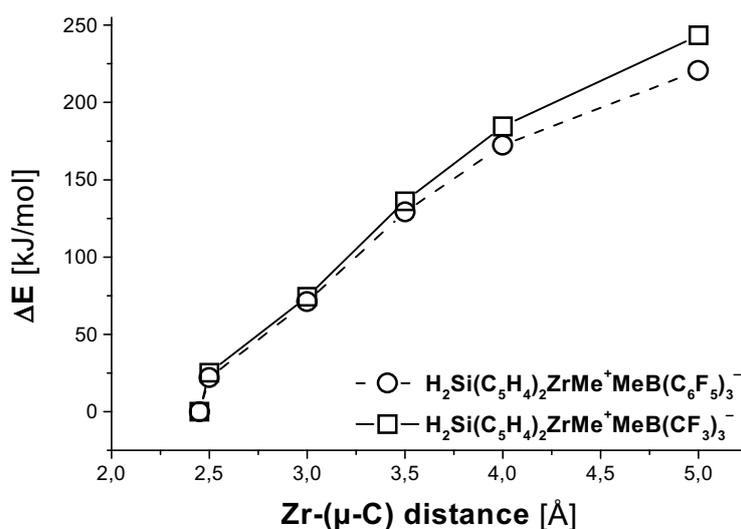


Abbildung 35: Energetischer Verlauf der Aniondissoziation für **14** (○) und **15** (□) im Vergleich (SVP-Basis, Gasphase).

Außer der in experimentellen Strukturen^{164,189,190,196-199} beobachteten Koordination über die Methylgruppe ist in **14** auch eine Koordination über die Fluoratome des Phenylrings möglich. Diese Koordination ist jedoch um 36 kJ/mol ungünstiger (Abb. 36), in Übereinstimmung mit den besseren Koordinationseigenschaften des Methylboratanions im Vergleich zu B(C₆F₅)₄⁻.¹⁵ Andererseits wird in **15** die Koordination einer CF₃-Gruppe an das

* *single-point* Energien ohne Geometrieoptimierung, SVP-Basissätze auf allen Atomen außer Zr, Gasphase.

Zirkonzentrum gegenüber einer Koordinaton über die Methylgruppe bevorzugt. Der Komplex ist allerdings labil und führt zu einem Fluoridübertrag auf das Metallkation.

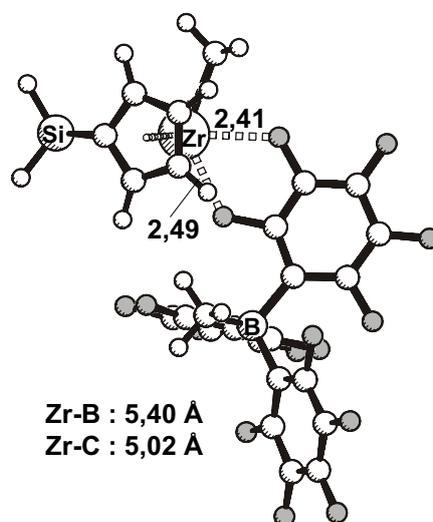


Abbildung 36 . Koordination des Methylboratanions $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ über die Fluoratome in Komplex **14b**.

Aufgrund der ähnlichen Geometrien der Kontaktionenpaare und des vergleichbaren energetischen Verlaufs bei der Aniondissoziation kann davon ausgegangen werden, daß das $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Anion als Modell zur qualitativen Aufklärung von Reaktionsabläufen verwendet werden kann, solange eine Koordination über eine Trifluormethylgruppe in $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ vermieden wird.

3.2 Ethylsubstituierte Kontaktionenpaare

Ist eine längere Alkylkette an das Metall gebunden, so kann sich ein lewissaures Metallzentrum durch eine agostische Wechselwirkung mit der Alkylkette stabilisieren. Dabei ist vor allem die β -agostische Koordination von Bedeutung, die daher berücksichtigt werden muß, wenn Ethyl- an Stelle von Methylmetallocenkationen betrachtet werden. Im Gegensatz zum "nackten Kation" $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+$ wird für das stabilste Isomer des *inner-sphere* Kontaktionenpaars $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**18**) allerdings keine Koordination der Alkylkette gefunden (Abb. 37). Eine agostische Wechselwirkung ist bei Orientierung der Alkylkette zur Komplexvorderseite (**18b**) mit 3 kJ/mol, bei Orientierung zur Komplexrückseite (**18c**) mit 12 kJ/mol endotherm, in sehr guter Übereinstimmung mit Werten von 5 und 16 kJ/mol, die für analoge β -agostische Koordinationen in $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ berechnet wurden.³³⁰

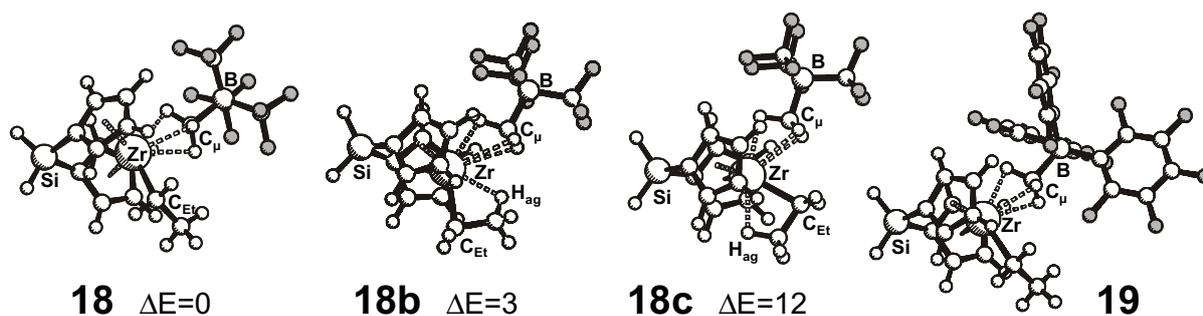


Abbildung 37: Geometrien und relative Energien (in kJ/mol) von $H_2Si(C_5H_4)_2ZrEt^+MeB(CF_3)_3^-$ (**18**) und $H_2Si(C_3H_4)_2ZrEt^+MeB(C_6F_5)_3^-$ (**19**).

Im Vergleich mit den methylsubstituierten Kontaktionenpaaren **15** und **14** beeinflusst die längere Alkylkette die Koordination des Anions in **18** und **19** nur wenig. Die Anion-Kation-Abstände ($Zr-C_\mu$) und die Bindungswinkel zwischen dem koordinierten Anion und der Alkylgruppe ($C_\mu-Zr-C$) sind praktisch unverändert. Dies weist auf eine vergleichbare Stärke der Koordination von Methylboratanionen in methyl- und ethylsubstituierten Komplexen hin.

Tabelle 11. Bindungslängen^a und -winkel in den Kontaktionenpaaren **18 und **19**.**

	18	18b	18c	19
$Zr-Z_{Cp}$ ^b	2,23;2,24	2,22;2,23	2,24; 2,24	2,24; 2,25
$Zr-C_\mu$ ^c	2,44	2,71	2,6	2,47
$Zr-B$	4,07	4,24	4,2	4,14
$Zr-H_{agost.}$		2,30	2,18	
$C-H_{agost.}$	1,11	1,14	1,16	1,11
$Si-Zr-C_{Et}$	110°	112°	154°	121°
$Si-Zr-C_\mu$ ^c	154°	132°	124°	142°
$C_\mu-Zr-C_{Et}$ ^c	96°	116°	82°	98°
$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ ^b	126°	126°	127°	126°
ΔE (SVP) ^d	0	10	19	
ΔE_{Tol} (TZVP) ^e	0	3	12	

^a in Å, ^b Z_{Cp} : Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ : verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d in kJ/mol relativ zu **18**. Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol.

3.3 Fluorid-verbrückte Kontaktionenpaare

Über die Koordination eines Tetrakis(pentafluorophenylborat)anions $B(C_6F_5)_4^-$ an Zirkonocenalkylkationen liegen keine experimentellen Daten vor. Einen gewissen Aufschluß geben die Kristallstrukturen von $(C_5Me_5)_2ThMe^+B(C_6F_5)_4^-$ und $(C_5Me_5)_2Zr(H)^+HB(C_6F_5)_3^-$, in denen das Boratanion über ein ortho- und meta-ständiges Fluoratom an das Zirkonzentrum koordiniert.^{160,190,337} Durch Rotation des Anions um die Winkelhalbierende der beiden Zirkon-Fluor-Bindungen werden zwei Koordinationsisomere erhalten, wobei das BR_3 -Fragment im Thoriumkomplex zur Komplexvorderseite und im Zirkonkomplex zur Komplexrückseite orientiert ist (vgl. **20** und **20b** in Abb. 38).

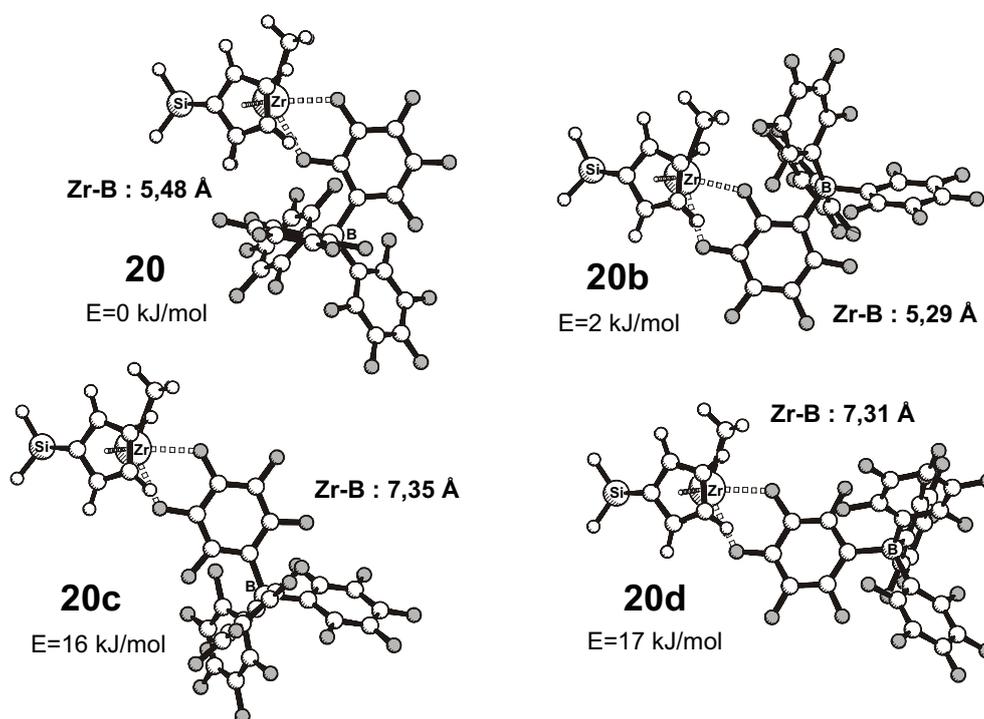


Abbildung 38 : Strukturen und relative Energien der Isomere von $H_2Si(C_5H_4)_2Zr(Me)^+B(C_6F_5)_4^-$.

Vergleichbare Koordinationen werden auch in DFT-Berechnungen von Alkylzirkonocen-Borationspaaren erhalten: für $(Me_2C_5H_3)_2ZrR^+B(C_6F_5)_4^-$ mit einer Ausrichtung des $B(C_6F_5)_3$ -Fragments zur Komplexvorderseite³²² und für $Cp_2ZrEt^+B(C_6F_5)_4^-$ zur Komplexrückseite.³³⁰ Bislang erfolgte keine genauere Untersuchung der Energieunterschiede möglicher Isomere. In Abbildung 38 sind die vier möglichen Koordinationsisomere des Kontaktionenpaars $H_2Si(C_5H_4)_2ZrMe^+B(C_6F_5)_4^-$ (**20**) dargestellt. Die Koordination über das ortho- und meta-Fluoratom in **20** und **20b** ist dabei um ca. 20 kJ/mol günstiger als die entsprechende Koordination über die Fluoratome in meta- und para-Position (**20c** und **20d**), einhergehend mit einer Verlängerung des Zirkon-Bor-Abstands um ca. 2 Å. Ähnlich wie bei

15 ist auch hier die Orientierung des $B(C_6F_5)_3$ -Fragments zur Komplexvorderseite etwas weniger günstig (1-2 kJ/mol), obwohl eine solche Orientierung zu etwas kürzeren Abständen zwischen dem positiven Zirkon- und dem negativen Borzentrum führt.

4 Bildung und Geometrien pentakoordinierter Zirkonocenkomplexe

Die Zugänglichkeit pentakoordinierter Intermediate ausgehend von $H_2Si(C_5H_4)_2ZrMe^+MeB(CF_3)_3^-$ (**15**) wurde für die Lewis-Basen Dimethylether (DME), Ethen und Propen untersucht.* Bei Koordination von DME in der zentralen Koordinationstelle wird ein pentakoordiniertes Intermediat (**21P**) mit einem Zirkon-Sauerstoffabstand von 2,3 Å erhalten (Abb. 39). Die Zirkon-Kohlenstoff- und Zirkon-Sauerstoff-Bindungslängen in **21P** (Tab. 13) sind trotz des senkrecht zu der durch Zr, Me und O aufgespannten äquatorialen Ebene koordinierten Ethers vergleichbar mit experimentell bestimmten^{45,175,338-340} und berechneten (Abb. 45) Bindungslängen tetraedrisch koordinierter, kationischer Zirkonocen-alkyl-Ether-Komplexe. Sie belegen eine starke Wechselwirkung des Ethers mit dem Metallzentrum trotz der verbleibenden Koordination des Anions.

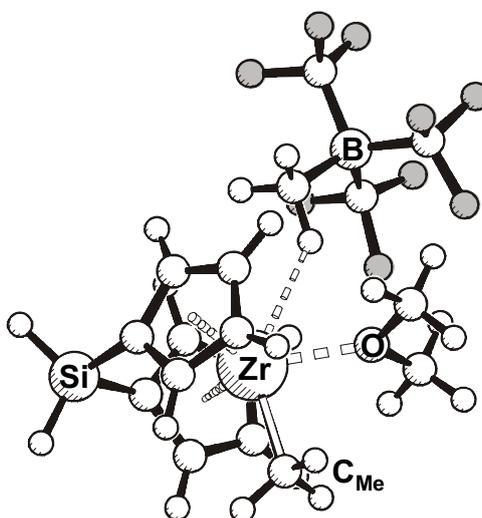


Abbildung 39 : Pentakoordiniertes Intermediat **21P**, berechnet für die Reaktion von **15** mit Dimethylether (DME).

* Die Berechnung von Di-ⁿButylether-koordinierten Komplexen wird durch die große Zahl der Torsionsfreiheitsgrade der Butylkette erschwert. Des weiteren deutet die für diese Reaktion ermittelte Aktivierungsentropie und die in Kap. II experimentell beobachteten, deutlich höheren Koordinationseigenschaften von Diethylether und Tetrahydropyran im Vergleich mit DBE darauf hin, daß die verringerten Koordinationseigenschaften von DBE hauptsächlich auf entropische Ursachen (verringerte Rotationsfreiheit der Alkylkette) zurückzuführen sind.

Eine laterale Koordination der Lewis-Base mit dem Anion oder der Methylgruppe in der zentralen Koordinationsstelle führt im Widerspruch zu den Ergebnissen der semiempirischen Berechnungen mit NMe₃ als Lewis-Base (Kap. II.2.7), nicht zu stabilen Intermediaten. Bei gleichem Zirkon-Sauerstoff-Abstand ist der Angriff von der Methylseite des Komplexes energetisch deutlich ungünstiger als die Koordination des Ethens in der zentralen Koordinationsstelle. Abbildung 40 zeigt die Geometrien und relativen Energien bei einem fixierten Zirkon-Sauerstoff-Abstand von 3,0 Å.

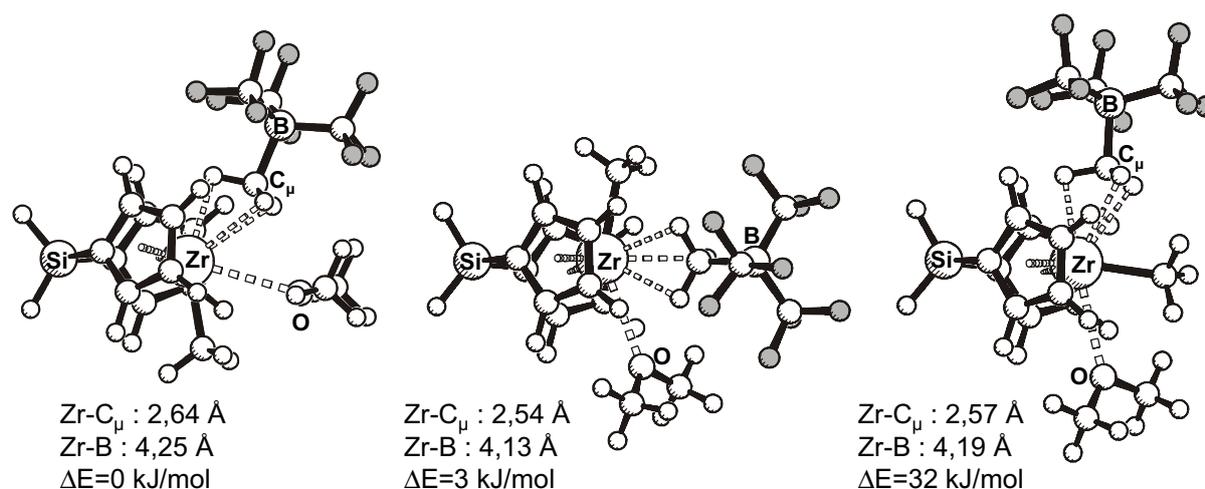


Abbildung 40 : Laterale und zentrale Koordination von DME an 15 mit einem fixiertem Zirkon-Sauerstoff-Abstand von 3,0 Å.

Auch bei der Koordination von Ethen an die Anionseite des Komplexes führt eine Verkürzung des Zirkon-Olefin-Abstands zu einem stetigen Anstieg der Energie, ohne daß die Ausbildung eines lokalen Minimums oder eine deutlichen Vergrößerung des Anion-Kation-Abstands beobachtet wird (Abb. 41). Die Annäherung des Olefins senkrecht zu der durch Si, Zr, C_{Me} und C_{μ-Me} aufgespannten äquatorialen Ebene erwies sich dabei als leicht günstiger als die Koordination des Olefins in der Ebene (5 kJ/mol bei d(Zr-C₁) = 3,5 Å).

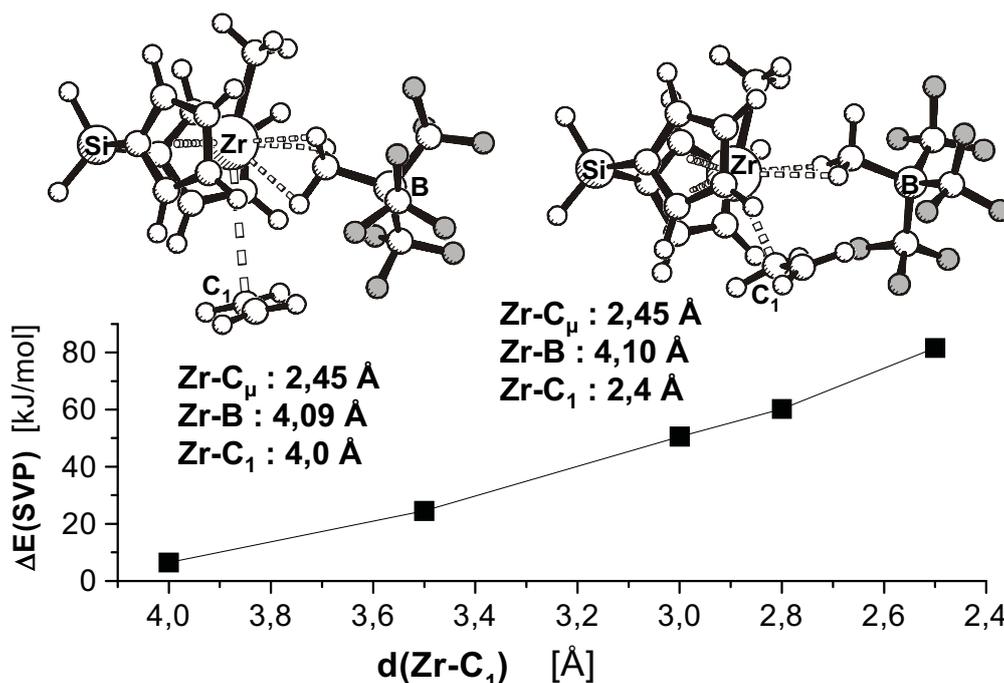


Abbildung 41 : Energieprofil der Olefinkoordination an der Anionseite des Komplexes. Energien sind relativ zu **15** und nicht-interagierendem Ethen angegeben (SVP-Basis, Gasphase).

Bei Koordination von Ethen an die Methylseite des Komplexes ist zu Beginn ebenfalls eine Annäherung mit dem Olefin senkrecht zur äquatorialen Ebene günstiger (Abb. 42). Durch Verkürzung des Zirkon-Olefin-Abstands und die damit verbundene Drehung des Olefins in die äquatoriale Ebene wird die Methylgruppe in die zentrale Koordinationsstelle gedrängt. Der Übergangszustand (**22TS**) wird bei einem Abstand von $d(\text{Zr-C}_1) = 3,2 \text{ \AA}$ durchlaufen, mit einer Energie von 69 kJ/mol relativ zu den nicht-wechselwirkenden Edukten (Tab. 12). Eine weitere Verkürzung des Zirkon-Olefin-Abstands führt allerdings nicht zu einem penta-kordinierten Intermediat oder zur Dissoziation des Anions, sondern ohne erkennbare Aktivierungsbarriere zur Insertion in die Zirkon-Methyl-Bindung. Bei $d(\text{Zr-C}_1) = 2,5 \text{ \AA}$ wird eine α -agostische Wechselwirkung der Methylgruppe beobachtet, wie sie typischerweise auch im Übergangszustand der Insertionsreaktion erhalten wird.⁶⁴⁻⁸¹ Für die Verdrängung des Anions durch den Angriff eines Propenmoleküls an der Alkylseite von $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ wurde von Marc-Heinrich Prosenc eine Aktivierungsenergie von 93 kJ/mol in der Gasphase berechnet (im Vergleich zu 80 kJ/mol für **22TS** in der Gasphase).³²⁹ Eine Anionenverdrängung unter Seitenwechsel der Alkylgruppe ist daher wahrscheinlich möglich, aber kinetisch ungünstiger als die direkte Insertion ohne Seitenwechsel der Alkylgruppe.

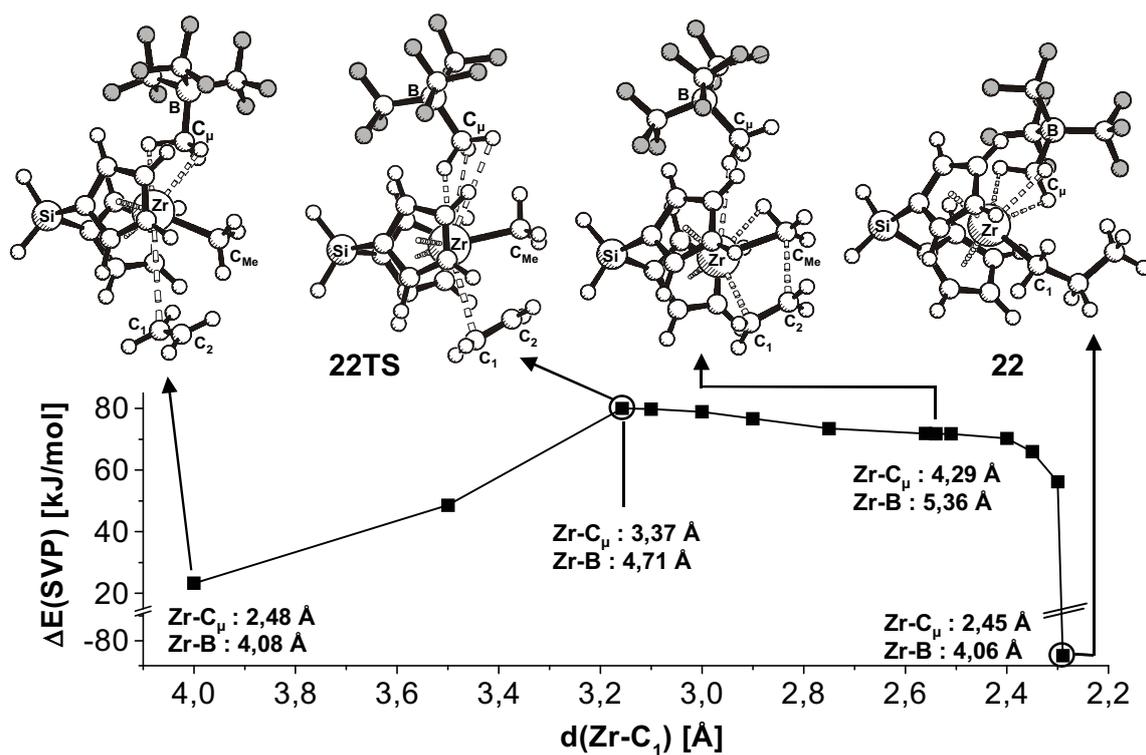


Abbildung 42 : Die Substitution des $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Anions durch Ethen führt bei Angriff von der Methylseite zur Insertion in die Zirkon-Methyl-Bindung. Energien sind relativ zu **15** und Ethen angegeben (SVP-Basis, Gasphase).

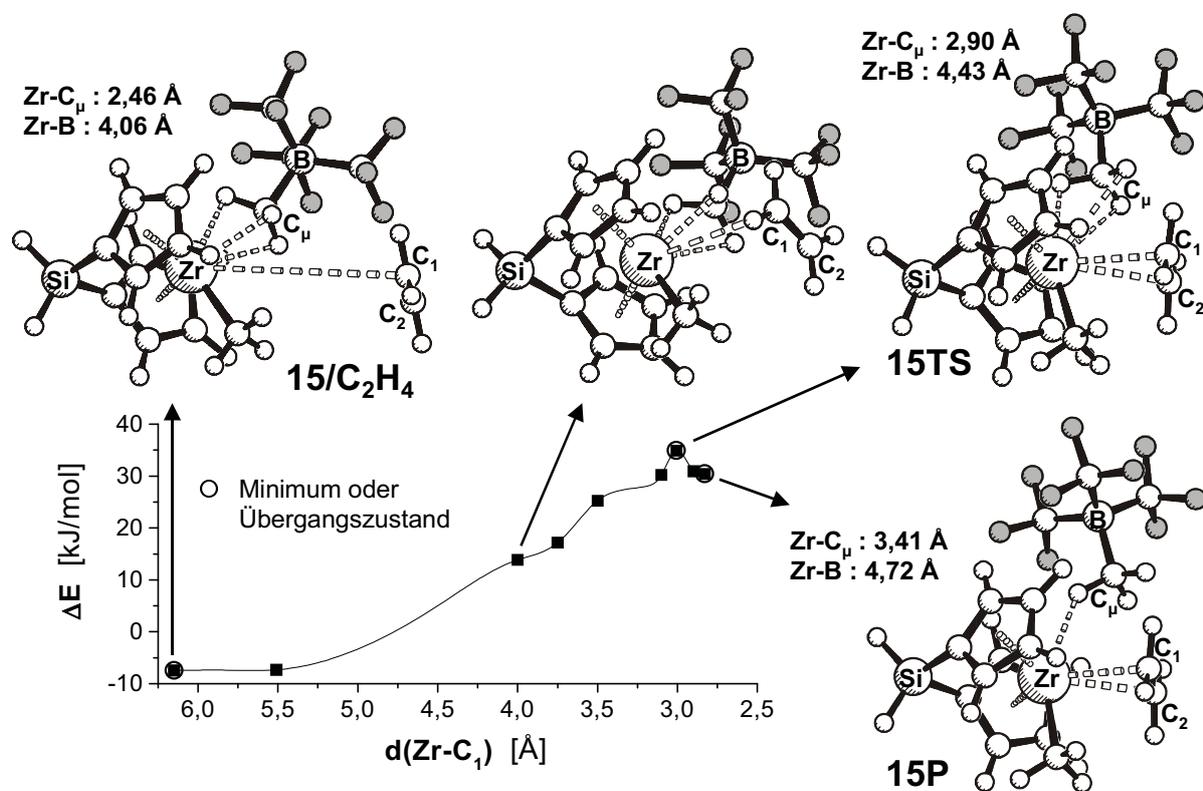


Abbildung 43 : Bildung des pentakoordinierten Komplexes **15P** (Energieprofil relativ zu **15** und Ethen, SVP-Basis, Gasphase).

Der Angriff von Ethen in der zentralen Koordinationsstelle zwischen dem Anion und der Methylgruppe führt zu einem Übergangszustand **15TS** mit einem Zr-C₁-Abstand von 3,0 Å und einer Aktivierungsbarriere von $\Delta E^\ddagger = 32$ kJ/mol, d. h. 37 kJ/mol unter dem Übergangszustand **22TS** für den lateralen Angriff von der Methylseite. Auch der laterale Angriff des Olefins von der Anionenseite ist beim gleichen Zirkon-Olefin-Abstand um 20 kJ/mol ungünstiger. Die weitere Verkürzung von $d(\text{Zr-C}_1)$ führt zu dem pentakoordinierten Intermediat **15P** (Abb. 43) mit einer Reaktionsenergie von $\Delta E = 30$ kJ/mol in der Gasphase bzw. von 22 kJ/mol in Toluol bezogen auf **15** und Ethen (Tab. 12).

Tabelle 12. Bindungslängen^a und -winkel in den Übergangszuständen, Intermediaten und Produkten der Reaktion von **15 mit Ethen.**

	22TS	22	15/C₂H₄	15TS	15P
Zr-C ₁	3,16	2,29	6,16	3,01	2,83
Zr-C ₂	3,06	3,41	5,94	3,01	2,81
C ₁ -C ₂	1,35	1,55	1,34	1,36	1,36
C ₂ -C _{Me}	2,88	1,53	4,6	3,19	3,23
Zr-Z _{Cp} ^b	2,23; 2,23	2,24; 2,25	2,23; 2,23	2,24; 2,24	2,23; 2,23
Zr-C _μ	3,37	2,45	2,46	2,9	3,41
Zr-B	4,71	4,06	4,06	4,43	4,72
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	126°	126°	127°	126°	126°
ΔE (SVP) ^d	80	-86	-7	35	30
ΔE_{Tol} (TZVP) ^e	69	-61	4	32	22

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zu **15** und Ethen. ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol.

Der Übergangszustand für die Bildung von **15P** ist relativ spät und die zugehörige Reaktionskoordinate ist weniger der Zirkon-Olefin-Abstand, der sich beim Übergang von **15TS** nach **15P** kaum noch ändert, als vielmehr die Abwinkelung des Anions (Abb. 44). Der Übergangszustand erinnert an eine η^3 - η^1 -haptotrope Umlagerung bei Allylliganden. Die Koordination eines Methylboratanions ist allerdings von MO-Betrachtungen ausgehend nicht so einfach nachvollziehbar wie die Koordination von π -Donor-Liganden^{200,201}

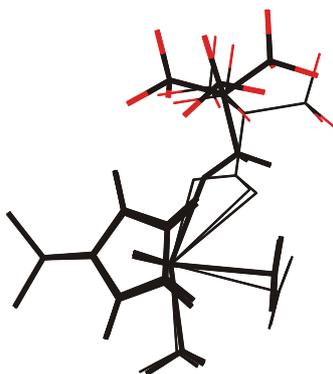


Abbildung 44 : Übergangszustand **15TS** (dünne Linien) und Produkt **15P** (fette Linien) der Ethenkoordination an **15**.

Wie bereits für DME beobachtet, sind die Abstände der Lewis-Base zum Zirkonzentrum vergleichbar mit denen in tetraedrisch koordinierten, kationischen Zirkonocenkomplexen, die unter Weglassung des Anions berechnet wurden (Abb. 45). Obwohl die $\text{Zr-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände im kationischen Ethenkomplex **15K** und in dem pentakoordinierten Komplex **15P** den gleichen Mittelwert aufweisen, variieren sie in **15K** um $0,26 \text{ \AA}$, während die Ethenkoordination sowohl in **15TS** als auch in **15P** sehr symmetrisch ist: Die Zirkon-Kohlenstoff-Abstände sind praktisch identisch und der Schwerpunkt des Olefins liegt in der durch Si, Zr, C_{Me} und C_{μ} aufgespannten äquatorialen Ebene. Die Symmetrie der Olefinkoordination kann durch Molekül-Orbital-Betrachtungen erklärt werden: Ein zentral in der äquatorialen Ebene koordiniertes Olefin wird hauptsächlich mit dem $2a_1$ -Orbital eines $\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}$ -Fragments wechselwirken (Abb. 46), das rotationssymmetrisch in Bezug auf die Zirkon-Olefin-Bindung ist und keines der beiden Kohlenstoffatome des Ethens bevorzugt. In tetraedrisch koordinierten Olefinkomplexen erfolgt die Wechselwirkung des Olefin- π -Orbitals hauptsächlich mit dem tieferliegenden $1a_1$ -Orbital, wodurch eine bindende und eine antibindende Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen des Ethens erhalten wird. In Übereinstimmung damit werden für die Ethenkohlenstoffatome in dem pentakoordinierten Komplex **15P** gleiche Partialladungen berechnet, während sie sich im tetraedrisch koordinierten Kation **15K** um $0,1$ Elementarladungen unterscheiden, mit der positiveren Partialladung auf dem Kohlenstoffatom mit dem größeren Abstand zum Zirkonzentrum.

Sowohl bei der Reaktion von **15** mit Ethen als auch bei der mit DME ist die Lewis-Base im pentakoordinierten Intermediat senkrecht zur Komplexebene orientiert, im Unterschied zur Koordination in den entsprechenden tetraedrisch koordinierten Kationen **21K** und **15K** (Abb. 45, Tab. 16). Außerdem ist in beiden Fällen die Plazierung der Methylgruppe in der

zentralen Koordinationsstelle deutlich benachteiligt, was mit der experimentell beobachteten Stereochemie der Anionenverdrängung übereinstimmt (Kap. II.2.6).

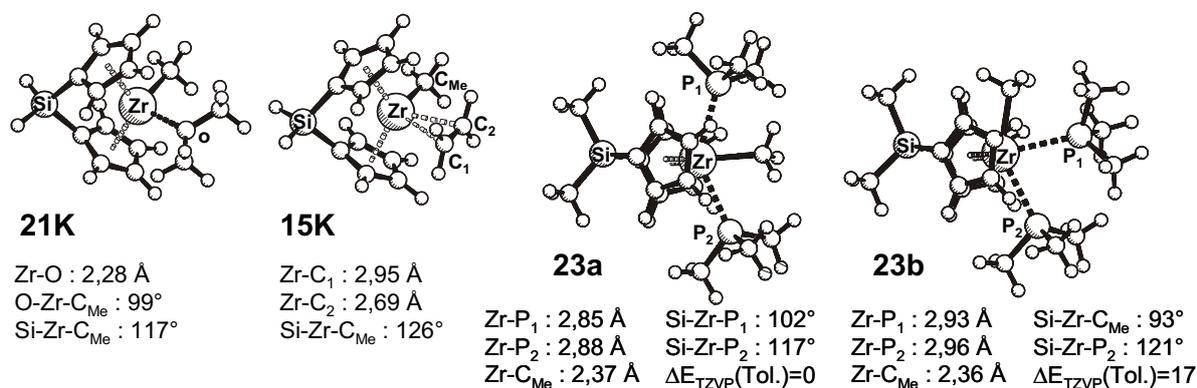


Abbildung 45 : Lewis-Basen-koordinierte Zirkonocenmethylkationen **21K**, **15K**, **23a** und **23b** (relative Energien in kJ/mol).

Das Verharren der Methylgruppe in seiner lateralen Koordinationsstelle kann nur unzureichend mit sterischen Argumenten erklärt werden. Bei der Berechnung des symmetrischen und des unsymmetrischen Koordinationsisomers von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}(\text{PMe}_3)_2^+$ (**23**) ist die Platzierung der Methylgruppe in der zentralen Koordinationsstelle sogar trotz der sterisch anspruchsvollen Phosphinliganden um 17 kJ/mol bevorzugt (Abb. 45), in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen.^{178,184}

Die beobachtete Selektivität des Lewis-Basen Angriffs hat daher wahrscheinlich elektronische Gründe. Die drei relevanten, unbesetzten Grenzorbitale eines gewinkelten d^0 -Metallozen-Fragments besitzen die in Abbildung 46 gezeigten Symmetrien.³⁴¹

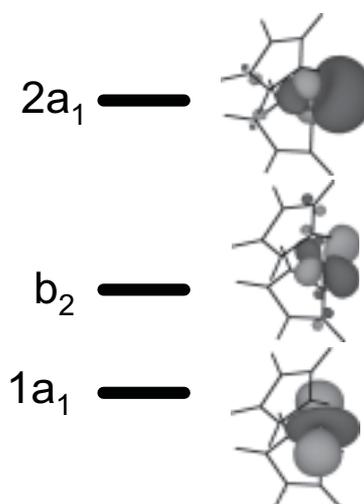


Abbildung 46 : Mittels Extended-Hückel berechnete Grenzorbitale des Cp_2Zr^+ -Fragments (vgl. Ref. 341)

Ein σ -Donor-Ligand in einer lateralen Koordinationsstelle kann mit den tiefliegenden $1a_1$ - und b_2 -Orbitalen wechselwirken, während bei zentraler Koordination die stärkste Wechselwirkung mit dem hochliegenden $2a_1$ -Orbital auftritt. Nach Lauher und Hoffmann strebt ein einzelner σ -Donor daher eine Position ca. 65° außerhalb der zentralen Achse an, um eine möglichst günstige Überlappung mit $1a_1$ und b_2 zu erreichen.³⁴¹ Für pentakoordinierte Komplexe bedeutet dies, daß starke σ -Donoren wie die Methylgruppe bevorzugt eine laterale Koordinationsstelle besetzen.

Eine Koordination von Olefinen senkrecht zur äquatorialen Ebene ist auch von Marc-Heinrich Prosenc für tetraedrische Kationen des Typs $Cp_2ZrH(H_2CCR)^+$ berechnet worden. Die senkrechte Koordination stellt dabei je nach Substitution des Olefins ein Minimum oder einen Übergangszustand dar.³²⁹ Auch in den hier untersuchten pentakoordinierten Komplexen ist die senkrechte Anordnung wahrscheinlich sterisch bedingt. Von den drei relevanten Grenzorbitale eines Cp_2ZrMe_2 -Fragments ist vor allem für das LUMO eine starke Wechselwirkung mit dem besetzten π -Orbital des Ethens zu erwarten (Abb. 47). Die Wechselwirkung mit dem unbesetzten Ethen- π^* -Orbital ist für einen d^0 -Komplex ohne Bedeutung. Zwar scheint die berechnete Stabilisierung des Ethen- π -Orbitals bei einer senkrechten Koordination etwas größer zu sein, im Wesentlichen ist das Cp_2ZrMe_2 -LUMO allerdings rotationssymmetrisch in Bezug auf die zentrale Achse und es gibt keine elektronische Bevorzugung einer bestimmten Olefinkoordination. Der Platzbedarf der lateralen Substituenten bewirkt jedoch eine sterische Bevorzugung der senkrechten Koordination. In dem hypothetischen Dikation $H_2Si(C_5H_4)_2Zr(C_2H_4)^{2+}$ (Ethen in der zentralen Koordinationsstelle fixiert) fehlen die lateralen Substituenten und die Koordination von Ethen in der Komplexebene ist folglich um 8 kJ/mol^* günstiger als die senkrechte Anordnung, da so die sterischen Wechselwirkungen mit dem Cyclopentadienylliganden minimiert werden.

Aufgrund von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen sollte eine senkrechte Koordination von Dimethylether elektronisch leicht bevorzugt werden (und ist experimentell auch für die Koordination von THF an Cp_2ZrMe^+ beobachtet worden),⁴⁵ Extended-Hückel-Rechnungen zeigten jedoch keine nennenswerte π -Wechselwirkung des Sauerstoff mit den Zirkon-d-Orbitalen. Die senkrechte Koordination ist daher auch hier hauptsächlich sterisch begründet.

* SVP-Basis, Gasphase

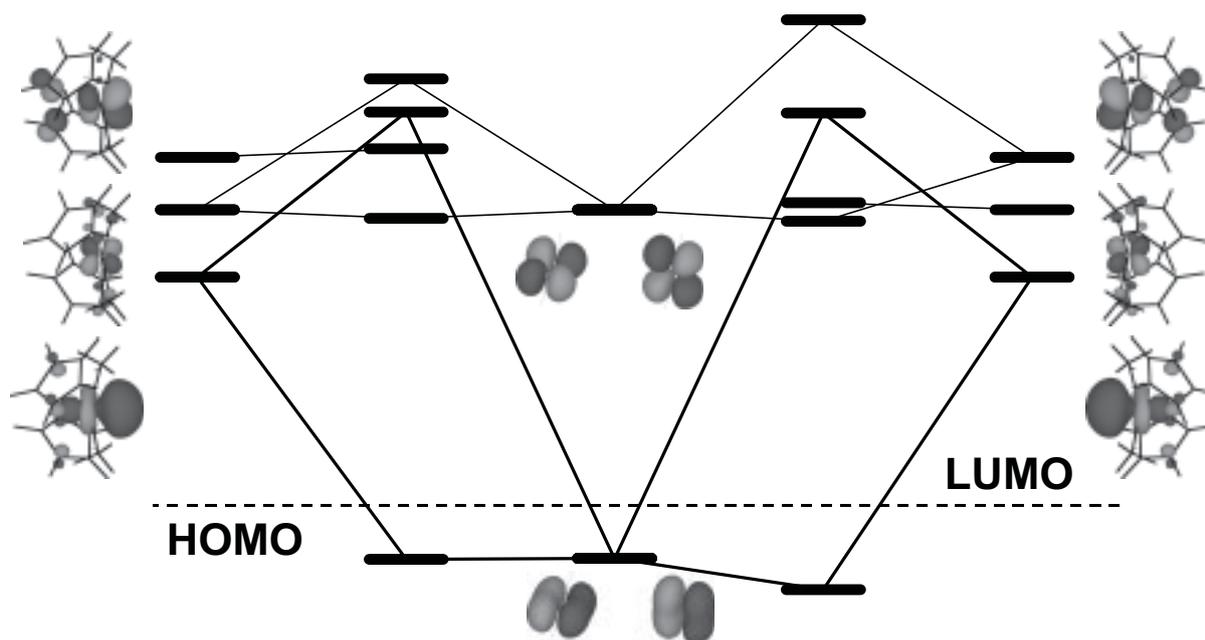


Abbildung 47 : MO-Energie-Schema für die Wechselwirkung eines Cp₂ZrMe₂-Fragments (mit geweitetem Me-Zr-Me-Winkel) mit einem waagrecht (links) und senkrecht (rechts) zur äquatorialen Ebene orientiertem Ethen (Extended-Hückel).

4.1 Pentakoordinierte Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden.

Für die Reaktion des unverbrückten Komplexes Cp₂ZrMe⁺MeB(CF₃)₃⁻ (**24**) und des Indenylkomplexes *rac*-H₂Si(C₉H₆)₂ZrMe⁺MeB(CF₃)₃⁻ (**17**) mit DME wurden ebenfalls stabile Intermediate mit einem zentral koordinierten Etherliganden berechnet (Abb. 48).

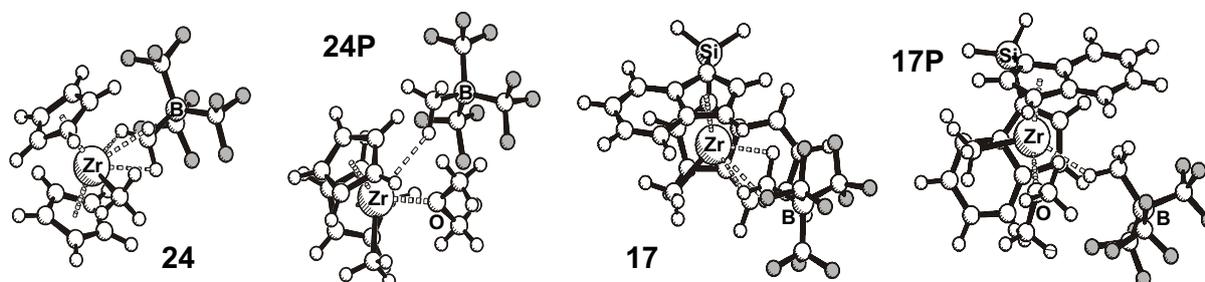


Abbildung 48 : Kontaktionenaare und pentakoordinierte DME-Komplexe des unverbrückten Cyclopentadienylkomplexes **24** und des Indenylkomplexes **17**.

Zirkon-Sauerstoff-Abstände von 2,28-2,30 Å in den pentakoordinierten Komplexen, verglichen mit einem Abstand von 2,28 Å im kationischen Komplex **21K** (Abb. 45), belegen eine starke Interaktion des koordinierten Ethers auch bei **17P** und **24P**. Während der Kation-Anion-Abstand in den Kontaktionenpaaren **15**, **17** und **24** von der Verbrückung oder der Annelierung weiterer Ringe kaum beeinflusst wird, variiert er in den sterisch anspruchsvolleren pentakoordinierten Komplexen um bis zu 60 pm (Tab. 13).

Tabelle 13. Bindungslängen^a und -winkel in den Kontaktionenpaaren **15, **17** und **24** und den pentakoordinierten DME-Addukten **21P**, **17P** und **24P**.**

	15	24	17	21P	24P	17P
Zr-O				2,28	2,28	2,30
Zr-Z _{Cp} ^b	2,23; 2,23	2,23; 2,23	2,26; 2,26	2,24; 2,24	2,23; 2,24	2,28; 2,29
Zr-C _μ ^c	2,45	2,47	2,47	3,7	4,02	4,32
Zr-B	4,06	4,08	4,09	5,04	5,27	5,52
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	127°	132°	128°	125°	129°	126°
C _μ -Zr-C _{Me} ^c	97°	95°	94°	152°	150°	142°
O-Zr-C _{Me}				83°	87°	86°
ΔE (SVP) ^d				-25	-21	-13
ΔE _{Tol} (TZVP) ^e				-27	-25	-22

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar und DME. ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol.

In Einklang mit der größeren Ladungstrennung ist die Bildung des pentakoordinierten Komplexes in der Reihe **21P**, **24P** und **17P** zunehmend weniger exotherm. Dies stimmt gut mit den experimentellen Beobachtungen zur Anionenverdrängung in Kapitel II überein: Während eine unterschiedliche Substitution des Cyclopentadienylrings nur geringe Auswirkungen auf die Stabilität tetrakoordinierter *outer-sphere* DBE-Addukte hat, beeinflusst sie signifikant die energetische Lage des pentakoordinierten Übergangszustands. Die Tendenz der experimentell bestimmten Aktivierungsbarrieren für die Reaktion von DBE mit den Komplexen **8a**, **6a** und **10a**, die vom Substitutionsmuster des Cyclopentadienylliganden den Komplexen **21P**, **24P** und **17P** entsprechen, korreliert mit $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 53, 60$ und 68 kJ/mol (siehe Tab. 7) gut mit den berechneten Bildungsenergien der pentakoordinierten Komplexe von $\Delta E = -27, -25$ und -22 kJ/mol (Tab. 13). Dies stützt die Vermutung, daß diese Verbindungen Intermediate einer assoziativen Anionenverdrängung mit einer dem Übergangszustand ähnlichen Geometrie sind.

4.2 Einfluß der Lewis-Base auf die Bildung pentakoordinierter Komplexe

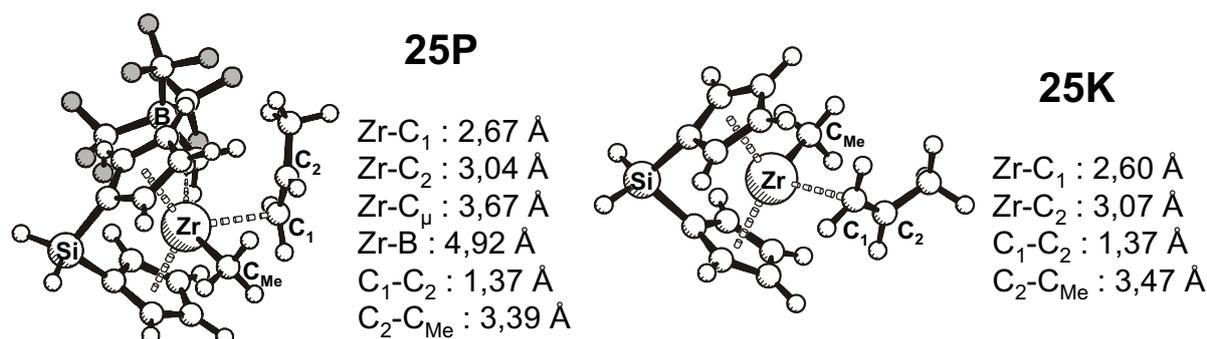


Abbildung 49 : Propenkoordination im pentakoordinierten Komplex **25P** und im Kation **25K**.

Gegenüber der Bildung des Adduktkomplexes **21P** aus **15** und DME, für die eine exotherme Reaktionsenergie von $\Delta E = -27$ kJ/mol berechnet wird (Tab. 13), ist die Reaktion von **15** mit der schwächeren Lewis-Base Ethen zu **15P** um 47 kJ/mol endothermer (Tab. 14). Eine vergleichbare Differenz von $\Delta\Delta E = 50$ kJ/mol wird für Koordination von DME und Ethen an den unverbrückten Komplex $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**24**) erhalten. Auch die Koordination von DME an das Kation $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+$ ist um 60 kJ/mol exothermer als die Koordination von Ethen (Tab. 14). Dies läßt erkennen, daß sich in den relativen Stabilitäten der pentakoordinierten Komplexe die unterschiedlichen Lewis-Basizitäten von Ethen und Dimethylether widerspiegeln. Für die Reaktion von Ethen und Propen mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**15**) zu den pentakoordinierten Komplexen **15P** und **25P** (Abb. 49, Tab. 14) werden allerdings identische Reaktionsenergien von 22 kJ/mol berechnet. Mit Ethyl als Zirkon-gebundener Alkylgruppe und $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ oder $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ als Anion ist die Reaktion mit Propen zu **27P** und **28P** sogar leicht endothermer als die mit Ethen zu **18P** und **19P** (Tab. 14).

Tabelle 14 : Reaktionsenergien^a für die Bildung neutraler, pentakoordinierter oder kationischer, tetraedischer Komplexe mit Dimethylether, Ethen oder Propen.

Kontaktpaar	Dimethylether	Ethen	Propen
$\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (24)	24P : -25	26P : 25	
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (15)	21P : -27	15P : 22	25P : 22
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (18)		18P : 23	27P : 25
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (19)		19P : 42	28P : 47
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+$	21K : -120	15K : -60	25K : -72

^a in kJ/mol mit TZVP-Basis in Toluol.

Die fehlende Bevorzugung der stärkeren Lewis-Base Propen kann zum einen wieder mit MO-Betrachtungen begründet werden: Die größere Lewis-Basiszität von Propen beruht hauptsächlich auf der Stabilisierung der positiven Partialladung des β -Kohlenstoffatoms durch den Methylsubstituenten. In den pentakoordinierten Komplexen **15P** und **25P** ist die Zirkon-Olefin-Bindung deutlich symmetrischer als in tetraedrisch koordinierten Olefinkomplexen und bindend mit beiden Olefin-C-Atomen, so daß der stabilisierende Effekt der Methylgruppe weniger Bedeutung besitzt. In Übereinstimmung damit ist die Zirkon-Olefin-Bindung in dem tetraedrisch koordinierten Kation **25K** (Abb. 49) deutlich unsymmetrischer und die Koordination von Propen an den kationischen Komplex ist um 12 kJ/mol exothermer als für Ethen, in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren, die für Propen eine um 10 kJ/mol negativere Koordinationsenergie an Zirkonocen-kationen erhalten.⁷ Des Weiteren sind für pentakoordinierte Komplexe deutlich größere sterische Wechselwirkungen des Methylsubstituenten von Propen mit dem Cyclopentadienylliganden zu erwarten als für tetrakoordinierte Kationen. So wird die Koordination von Propen an **15**, **18** und **19** mit steigendem sterischen Anspruch des Kontaktionenpaars zunehmend ungünstiger (Tab. 14). Da die Wechselwirkungen mit dem Cyclopentadienylliganden bei steigender Ligandsubstitution zunehmen werden, ist in sterisch anspruchsvollen Zirkonocenkomplexen eine weitere Abnahme der relativen Stabilität pentakoordinierter Propenkomplexe zu erwarten und damit eine langsamere assoziative Verdrängung des Anions durch Propen als durch Ethen.*

4.3 Einfluß des Anions auf die Bildung pentakoordinierter Zirkonocen-Ethen-Komplexe

Die Natur des Cokatalysators hat entscheidenden Einfluß auf experimentell beobachtete Polymerisationsaktivitäten. Allgemein wird angenommen,¹⁵ daß die Koordination des Anions in Konkurrenz zur Koordination des Olefins steht. Die Polymerisationsaktivität wird somit u. a. durch die Thermodynamik der Anionensubstitution bestimmt. In Kapitel II ist außerdem ein deutlicher Einfluß des Anions auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Lewis-Basen beobachtet worden.

* soweit die Geometrien der pentakoordinierten Intermediate als Modell für den Übergangszustand der Anionensubstitution dienen können (siehe 4.1).

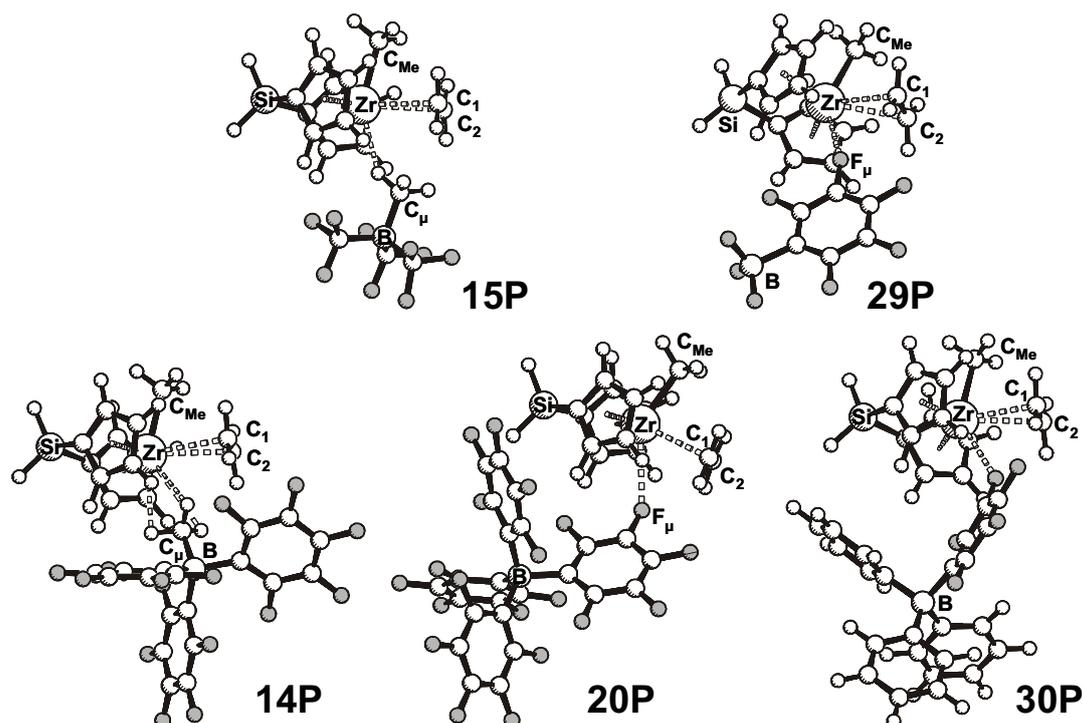


Abbildung 50 : Pentakoordinierte Komplexe mit verschiedenen Anionen.

Tabelle 15. Bindungslängen^a und -winkel pentakoordinierter Komplexe $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+\text{A}^-$ mit unterschiedlichen Anionen.

	14P	15P	20P	29P	30P
Anion	$\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$	$\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	$(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BF}_3^-$	$(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}\Phi_3^-$
Zr-C ₁	2,92	2,81	2,78	2,87	2,86
Zr-C ₂	2,95	2,83	2,79	2,87	2,86
C ₂ -C ₃	3,2	3,23	3,35	3,24	3,24
Zr-Z _{Cp} ^b	2,24; 2,24	2,23; 2,23	2,23; 2,23	2,23; 2,23	2,22; 2,23
Zr-C _μ / Zr-F _μ	3,01	3,41	2,98	2,53	2,63
Zr-B	4,62	4,72	6,91	7,04	6,78
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	126°	126°	126°	126°	126°
Si-Zr-C _{Me}	97°	101°	114°	105°	98°
ΔE (SVP) ^d	39	30	30	47 ^f	32
ΔE_{Tol} (TZVP) ^e	39	22	5	21^f	24

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen. ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol. ^f Zr-F Abstände in **29** mußten auf die Werte in **20** fixiert werden, um eine Koordination der BF₃-Gruppe zu verhindern.

Bei der Berechnung pentakoordinierter Zirkonocen-Ethen-Komplexe mit unterschiedlichen Methyl- und Fluorid-koordinierten Anionen zeigte sich, daß das Anion nur einen

geringen Einfluß auf die Komplexgeometrien hat (Abb. 50). Das $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ -Ligandfragment ist mit konstanten Schwerpunktsabständen von 2,23-2,24 Å und Schwerpunktswinkeln von 126° an das Zirkonzentrum koordiniert (Tab. 15). Kleine, aber systematische Unterschiede sind in einigen geometrischen Parametern ersichtlich, die mit der Lewis-Basizität des Anions zusammenzuhängen scheinen. Eine verbesserte Koordination des Anions (und damit eine höhere Elektronendichte am Zirkonzentrum) führt zu verkürzten Zr-C_μ -, bzw. Zr-F_μ -Abständen und infolge dessen zu einer Verlängerung des Zirkon-Olefin- und des Zirkon-Methyl-Abstands sowie zu einer Verringerung des $\text{Si-Zr-C}_{\text{Me}}$ -Winkels (Abb. 51).

Auch die Reaktionsenergie für die Bildung der Ethen-koordinierten Komplexe hängt von der Lewis-Basizität des Anions ab (Abb. 51). Wie für d^0 -Komplexe erwartet, zeigen elektronendefizientere Zirkonzentren stärkere Tendenzen Ethen zu koordinieren. Das $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ -Anion ist in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen eine deutlich bessere Lewis-Base als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$. Das Modellanion $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ scheint bei Koordination über die Methylgruppe weniger lewisbasisch zu sein als $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. Die für $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ als Gegenion ermittelten Aktivierungsbarrieren sind daher wahrscheinlich etwas geringer als sie für $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ erhalten worden wären.

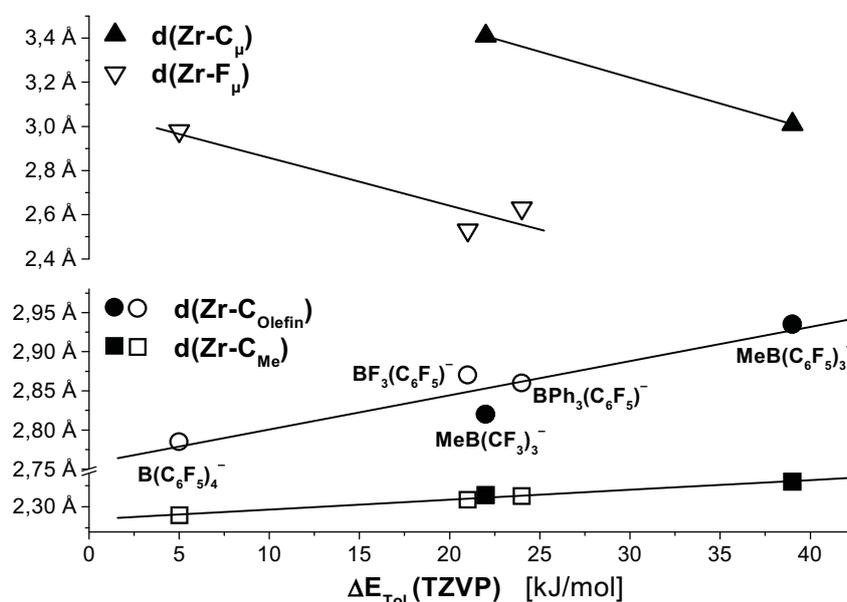


Abbildung 51 : Auswirkungen der Lewis-Basizität des Anions auf geometrische Parameter und die Reaktionsenergie der Ethenkoordination.

4.4 Einfluß des Alkylsubstituenten auf die Bildung pentakoordinierter Metallocen-Ethen-Komplexe

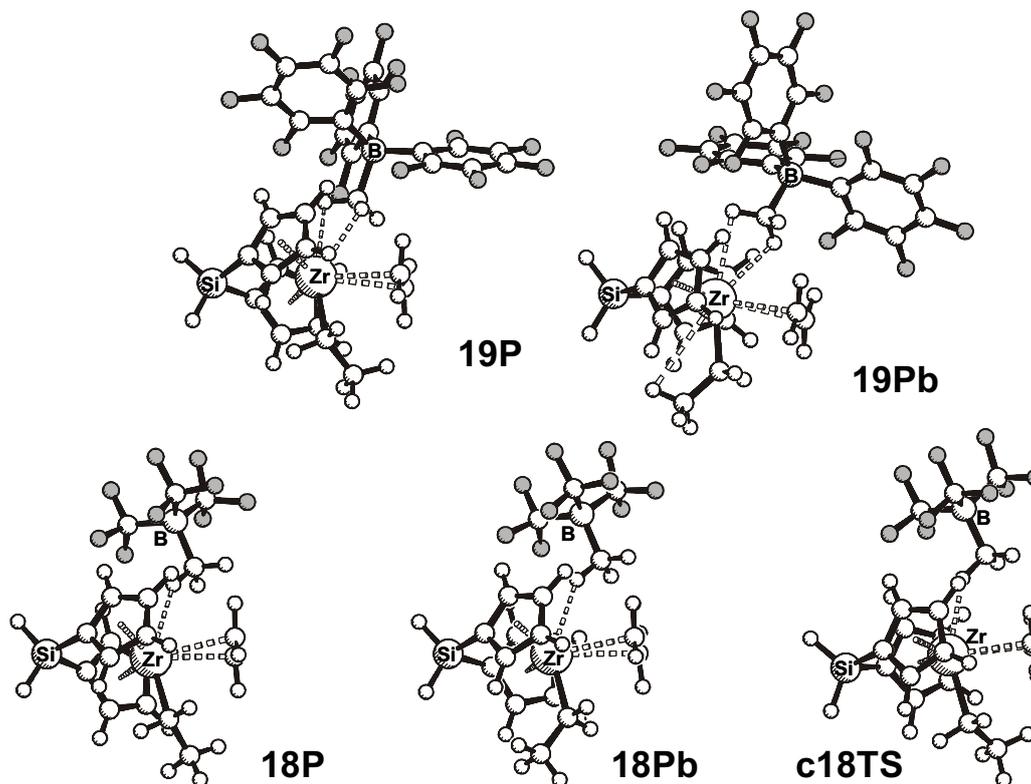


Abbildung 52 : Pentakoordinierte Zirkonocenethyl-Ethen-Komplexe.

Auch für die pentakoordinierten Intermediate ist eine β -agostische Koordination der Ethylgruppe ungünstig und in der stabilsten Konformation liegen keine agostischen Wechselwirkungen vor (Abb. 52, Tab. 15). Eine agostische Koordination zur Komplexvorderseite ist nicht stabil und dissoziiert in Komplex **18P**, bzw. **19P**. Auch zur Komplexrückseite bildet sich keine agostische Wechselwirkung aus und es werden die nicht-agostischen Intermediate **18Pb** und **19Pb** erhalten. Die berechneten Reaktionsenergien für die Koordination von Ethen an $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeBR}_3^-$ zu den Olefinkomplexen **18P** ($\text{R} = \text{CF}_3$) und **19P** ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$) unterscheiden sich nur wenig ($\Delta\Delta E = -1$, bzw. 3 kJ/mol) von den Reaktionsenergien der analogen Methylkomplexe **15P** und **14P**. Die für die Koordination eines Ethenmoleküls an **18** berechnete Aktivierungsbarriere ist mit $\Delta E^\ddagger = 25 \text{ kJ/mol}$ etwas geringer als die für den methylsubstituierten Komplex berechnete mit $\Delta E^\ddagger(\mathbf{15TS}) = 32 \text{ kJ/mol}$. Die Geometrie des Übergangszustands **18TS** ist jedoch praktisch identisch mit der von **15TS**, wobei die Barriere für die Dissoziation des Olefins in **18P** nur 2 kJ/mol beträgt. Eine agostische Wechselwirkung im Übergangszustand ist nicht zu beobachten.

Tabelle 15. Bindungslängen^a und -winkel pentakoordinierter Ethylzirkonocenkomplexe.

	19P	19Pb	18P	18Pb	18TS
Zr-C ₁	2,85	2,91	2,79	2,81	2,75
Zr-C ₂	2,87	2,94	2,80	2,83	2,83
C ₂ -C ₃	3,19	3,20	3,30	3,35	3,34
Zr-ZC _p ^b	2,24; 2,24	2,24; 2,24	2,22; 2,23	2,22; 2,22	2,22; 2,24
Zr-C _μ ^c	3,15	3,18	3,52	3,68	3,63
Zr-B	4,74	4,74	4,80	4,93	4,89
Zr-H _{agost.}		3,75		3,81	
C-H _{agost.}	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
ZC _p -Zr-ZC _p ^b	126°	126°	126°	126°	126°
Si-Zr-C _{Et}	96°	98°	99°	105°	107°
Si-Zr-C _μ ^c	116°	118°	117°	113°	109°
C _μ -Zr-C _{Et} ^c	147°	144°	144°	142°	143°
ΔE (SVP) ^d	45	47	39	38	39
ΔE _{Tol} (TZVP) ^e	42	43	28	23	25

^a in Å, ^b ZC_p: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen. ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol.

5 Reaktionen pentakoordinierter Zirkonocen-Olefin-Komplexe

5.1 Dissoziation des Anions

5.1.1 Outer-sphere Komplexe mit koordiniertem Dimethylether

Die Abwesenheit jeglicher NOE-Signale zwischen der Methylgruppe des Anions und dem restlichen Ligandfragment in den 2D-Spektren der in Kapitel II untersuchten Lewis-Basen-koordinierten Zirkonocen-Methylborat-Komplexe wie auch Röntgenstrukturen vergleichbarer Komplexe (mit Phosphin, Ether oder Zirkonocendimethyl als Lewis-Base)^{45,165,177,194,338-340} belegen, daß in den Produkten der Reaktion von Zirkonocenkontaktionenpaaren mit stärkeren Lewis-Basen das Anion nicht mehr an das Zirkonzentrum koordiniert ist. In Übereinstimmung damit ergeben Berechnungen für die Dissoziation des koordinierten Anions in den pentakoordinierten DME-Komplexen **21P**, **24P** und **17P** eine exothermen Reaktion zu den *outer-sphere* Ionenpaaren **21O**, **24O** und **17O** mit einem

tetraedrisch koordinierten Zirkonzentrum und einem hauptsächlich elektrostatisch gebundenem Gegenion (Abb. 53). Der Zirkon-Sauerstoff-Abstand ist bei allen Komplexen mit 2,24 Å um 4 pm kürzer als in den pentakoordinierten Komplexen.

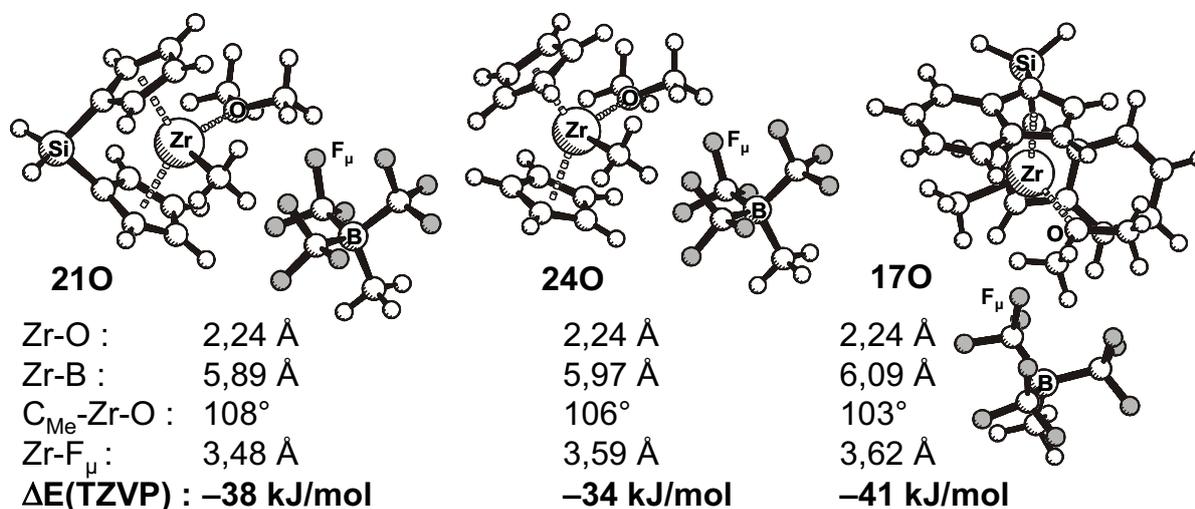


Abbildung 53 : DME-koordinierte *outer-sphere* Komplexe.

Im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen in Kapitel II wird für den Indenylkomplex **17** die größte Tendenz zur Koordination der Lewis-Base berechnet. Die experimentell erhaltenen Reaktionsenergien variieren allerdings nur um 3 kJ/mol und es ist fraglich, ob sich diese geringen Energieunterschiede unter den für die DFT-Berechnungen gemachten Näherungen (Me_2O statt ${}^t\text{Bu}_2\text{O}$, $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ statt $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$) und unter Vernachlässigung von Entropieeffekten überhaupt reproduzieren lassen. Des weiteren wird in **210**, **240** und **170** ein relativ geringer Abstand zwischen dem Metallzentrum und einem Fluoridatom des $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Anions beobachtet, der zu einer deutlichen Aufweitung des O-Zr-Me-Winkels im Vergleich zu den tetraedrischen koordinierten Kationen führt. Dies und die in Kapitel III.3.1 gemachte Beobachtung, daß für $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ im Gegensatz zu $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ eine Koordination über die Fluoratome günstiger als über die Methylgruppe ist, deutet darauf hin, daß im Fall der *outer-sphere*-Komplexe $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ kein geeignetes Modell für das $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ -Anion ist.

5.1.2 Olefin-koordinierte *outer-sphere* Zirkonocenmethylkomplexe

Während für den *outer-sphere* Komplex **250** (Abb. 54, Tab. 16), als Produkt der Reaktion von $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ (**15**) mit Propen, ein stabiles Minimum gefunden wird, führt die Optimierung des entsprechenden Ethenkomplexes zur Koordination des

Anions über eine CF_3 -Gruppe und zur Dissoziation von Ethen. Dies macht erneut die Einschränkungen von $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ als Modell für $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ in *outer-sphere* Komplexen deutlich. Zur Berechnung des Ethenkomplexes **150** wurde der Zirkon-Fluor-Abstand daher auf den in **250** beobachteten Wert von 3,78 Å fixiert. Wie in den tetrakoordinierten Kationen wird das Olefin in die äquatoriale Ebene gedreht. Aufgrund der Wechselwirkung des Olefin-HOMOs mit dem $1a_1$ -Orbital des Zirkoncoenfragments (siehe Kap. III.4) ist die Zirkon-Olefin-Bindung in den *outer-sphere* Komplexen wieder deutlich unsymmetrischer als in den pentakoordinierten Intermediaten. Bei der Koordination von Propen in der äquatorialen Ebene überwiegt die Stabilisierung der positiven Partialladung auf dem β -Kohlenstoffatom durch den Methylsubstituenten dessen sterische Wechselwirkungen mit dem Ligandgerüst, so daß die Bildung von **250** um 8 kJ/mol günstiger ist als die von **150**. Dies stimmt mit Energiedifferenzen von $\Delta\Delta E = 10\text{-}12$ kJ/mol überein, die in III.4.2 und von anderen Autoren für die Koordination von Ethen und Propen an Zirkonocen-kationen berechnet wurden.⁷

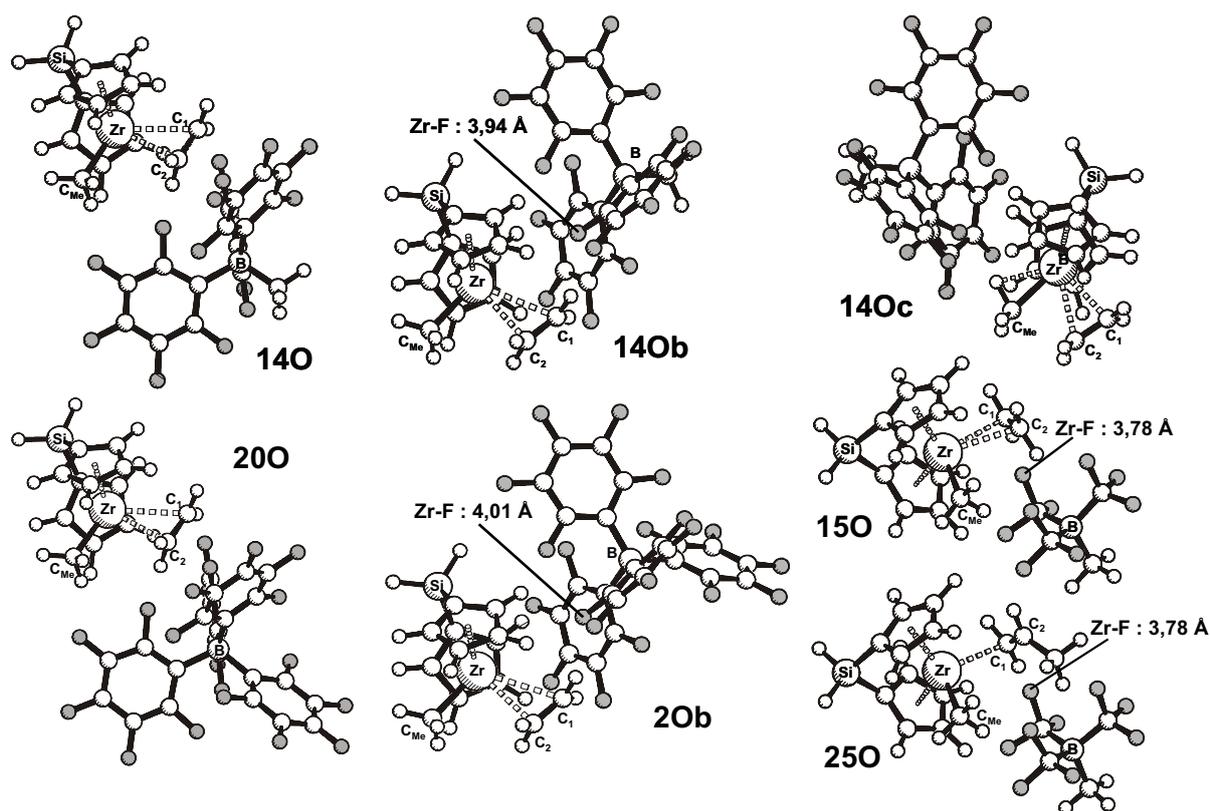


Abbildung 54 : Olefin-koordinierte *outer-sphere* Komplexe.

Für die *outer-sphere* Ethen-Komplexe mit den "realistischen" Anionen $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ sind Konformere mit den geringsten Energien ebenfalls in Abbildung 54 gezeigt. Die Bildung der Olefin-separierten Ionenpaare **140** und **200** ist um 6-7 kJ/mol

günstiger als die Positionierung des Anions auf der Olefin-Seite des Komplexes, obwohl in **14Ob** und **20Ob** noch ein kurzer Zirkon-Fluor Abstand beobachtet wird. Komplex **14Oc** mit dem Anion auf der Alkylseite des Komplexes ist 14 kJ/mol ungünstiger als das Olefin-separierte Ionenpaar. Da die Methylgruppe des Anions in **14O** zur Aussenseite des Komplexes orientiert ist, werden für **14O** und **20O** sehr ähnliche Geometrien erhalten. Die gegenüber **14** deutlich bevorzugte Reaktion von Ethen mit **20**, die mit experimentell beobachteten höheren Polymerisationsaktivitäten und einer gesteigerten Tendenz zur Koordination einer Lewis-Base bei Komplexen mit $B(C_6F_5)_4^-$ als Gegenion übereinstimmt, ist daher auf die geringere Stabilität des $B(C_6F_5)_4^-$ -koordinierten Kontaktionenpaares zurückzuführen. Die erhaltene Differenz der Reaktionsenergien von $\Delta\Delta E = 40$ kJ/mol stimmt gut überein mit dem berechneten Energieunterschied von $\Delta E = 36$ kJ/mol für die Koordination des $MeB(C_6F_5)_3^-$ -Anions über die Fluoridatome anstatt über die Methylgruppe (siehe III.3.1).

Tabelle 16. Bindungslängen^a und -winkel Ethen- und Propen-koordinierter *outer-sphere* Komplexe $H_2Si(C_5H_4)_2ZrMe(Olefin)^+A^-$ mit unterschiedlichen Anionen.

	25O	15O	14O	14Ob	20O	20Ob	15K
Anion	$MeB(CF_3)_3^-$		$MeB(C_6F_5)_3^-$		$B(C_6F_5)_4^-$		-
Lewis-Base	Propen	Ethen	Ethen		Ethen		Ethen
Zr-C ₁	2,57	2,81	2,91	3,04	2,90	3,02	2,94
Zr-C ₂	3,11	2,79	2,54	2,68	2,56	2,67	2,72
C ₂ -C _{Me}	3,72	3,55	3,43	3,33	3,45	3,36	3,44
Zr-Z _{Cp} ^b	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,21	2,22
	2,25	2,24	2,24	2,22	2,24	2,22	2,22
Zr-B	5,95	5,91	6,52	6,65	6,52	6,76	
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	126°	126°	127°	127°	127°	127°	126°
Si-Zr-C _{Me}	107°	108°	115°	114°	116°	117°	130°
C _{Me} -Zr-C ₁	103°	113°	119°	111°	119°	112°	116°
ΔE (SVP) ^d	15	24	40	43	21	26	-82
ΔE_{Tol} (TZVP) ^e	11	19	45	52	5	11	-60

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen, bzw. zum Kation + Ethen. ^e Energie mit TZVP-Basis in Toluol.

Wie bereits bei den ebenfalls tetraedrisch koordinierten Kationen beobachtet wurde, ist die Olefinkoordination in den tetraedrisch koordinierten *outer-sphere* Komplexen deutlich

unsymmetrischer als in den pentakoordinierten Reaktionsintermediaten, erwartungsgemäß besonders bei Propen als Ligand. Ebenfalls analog zu den tetraedrisch koordinierten Kationen ist bei Ethen die Zr-C₁-Bindung länger als die Zr-C₂-Bindung. In **150** wirkt die Wechselwirkung mit dem zentral über der äquatorialen Ebene positioniertem Anion diesem Trend entgegen und führt zu einer symmetrischeren Bindung.

5.1.3 Olefin-koordinierte *outer-sphere* Zirkonocenethylkomplexe

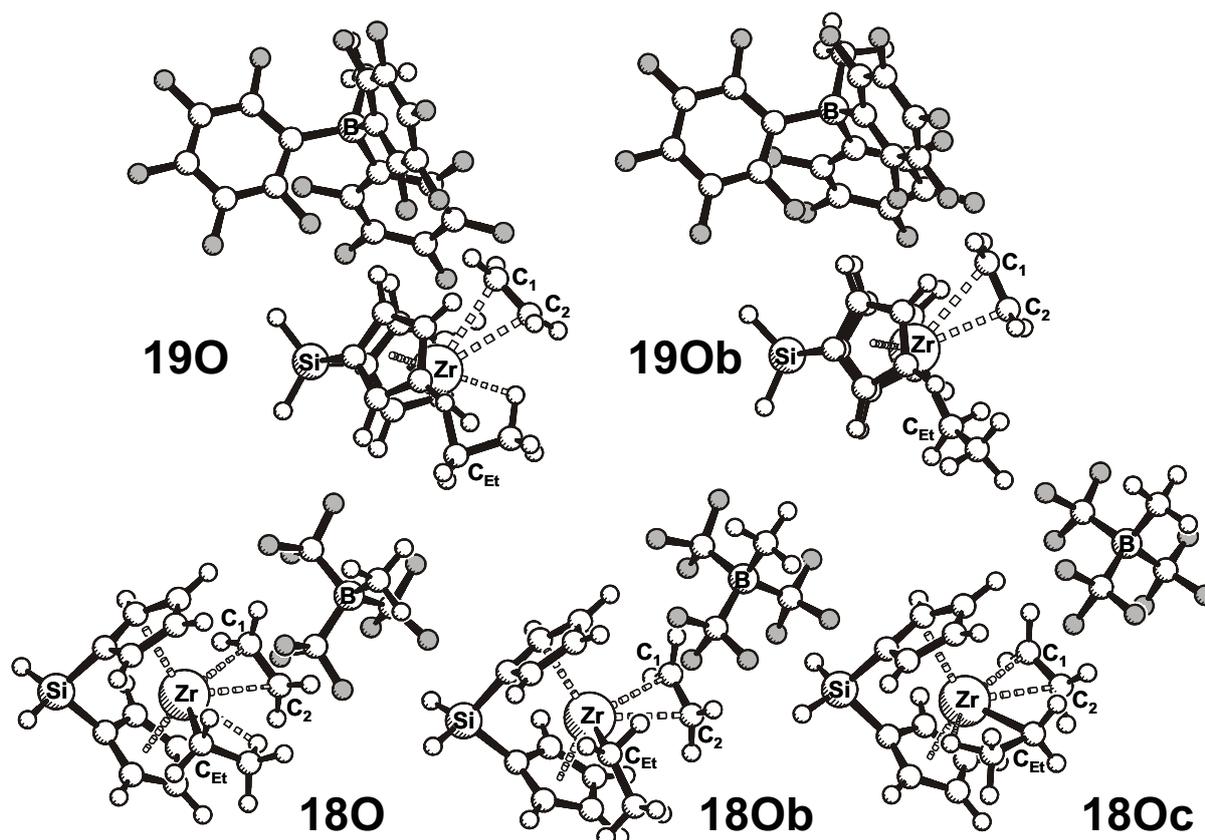


Abbildung 55 : *Outer-sphere* Ethylzirkonocen-Ethen-Komplexe.

Die β -agostische Koordination einer Ethylgruppe zur Komplexvorderseite stabilisiert den *outer-sphere* Komplex $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}(\text{C}_2\text{H}_4)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**190**) um 12 kJ/mol im Vergleich zum nicht agostischen Komplex **190b**. Ein gut vergleichbarer Wert von $\Delta\Delta E = 13$ kJ/mol wurde von Nifant'ev et al. für $\text{Cp}_2\text{ZrEt}(\text{C}_2\text{H}_4)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ berechnet (21 kJ/mol für $\text{A}^- = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$).³³⁰ Die Struktur des *outer-sphere* Komplexes **190b** ohne eine agostische Wechselwirkung der Ethylkette unterscheidet sich nur wenig von der des analogen Methylkomplexes **140** (Tab. 17). Durch die agostische Koordination der Ethylkette wird die verbleibende Koordination des Anions weiter verringert: Der kleinste Zr-F-Abstand vergrößert sich von 4,1 auf 4,3 Å und der Zr-B-Abstand von 6,7 auf 7,1 Å. Die Geometrie des

outer-sphere Ionenpaars **19O** gleicht dadurch weitgehend der des analogen kationischen Ethenkomplexes **18K** mit einer β -agostisch orientierten Ethylkette. Auch für Komplexe mit $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ als Anion ergibt sich eine β -agostische Koordination zur Komplexvorderseite als stabilste Konformation der Alkylkette. Auch für den Komplex **18O** mit $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ als Anion ist eine agostische Koordination bevorzugt. Die agostische Wechselwirkung zur Komplexvorderseite in **18O** erlaubt einen geringeren Kation-Anion Abstand als in **18Oc** (Tab. 17). Je nachdem, ob in der Berechnung das Lösungsmittel berücksichtigt wurde oder nicht, ist daher die Orientierung der Ethylgruppe zur Komplexvorder- oder -rückseite stabiler.

Tabelle 17. Bindungslängen^a und -winkel Ethen-koordinierter *outer-sphere* Ethylzirkonocenkomplexe

	19O	19Ob	18O	18Ob	18Oc	18K
Anion	$\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$			$\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$		–
Zr-C ₁	2,88	2,99	2,78	2,80	2,70	2,84
Zr-C ₂	2,86	2,69	2,96	2,80	2,79	2,86
C ₂ -C _{Et}	4,21	3,46	4,27	3,65	2,74	4,23
Zr-H	2,17	3,47	2,33	3,80	2,10	2,15
Zr-Z _{Cp} ^b	2,22; 2,22	2,22; 2,22	2,25; 2,28	2,22; 2,22	2,23; 2,25	2,22; 2,22
Zr-B	7,07	6,75	5,47	5,85	6,12	
Zr-F	4,34	4,05	2,99	3,56	3,84	
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	126°	126°	124°	125°	126°	126°
Si-Zr-C _{Et}	107°	112°	104°	109°	151°	111°
C _{Et} -Zr-C ₁	135°	115°	131°	116°	91°	136°
ΔE (SVP) ^d	38	41	6	21	23	
ΔE_{Tol} (TZVP) ^d	37	49	15	17	6	

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen. ^d Energie mit TZVP-Basis in Toluollösung.

Während in Kontaktionenpaaren und pentakoordinierten Ethen- π -Komplexen eine agostische Wechselwirkung mit der Alkylkette aufgrund der Koordination des Anions ungünstig ist, stabilisiert sie die vermutlich elektronendefizienteren *outer-sphere* Ethen- π -Komplexe um 9-15 kJ/mol. Infolgedessen ist die Reaktionsenergie für die Bildung von **19O** aus dem Kontaktionenpaar **19** und Ethen um 12-15 kJ/mol weniger endotherm als für die entsprechenden methylysubstituierten Komplexe **14Ob** und **15O** (Tab. 17). Aufgrund der sehr

ähnlichen Geometrie der *outer-sphere* Methylzirkonocen-Ethen-Komplexe **14O** und **20O** ist für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Gegenion eine Stabilisierung in vergleichbarer Höhe zu erwarten.

Für die Koordination von Ethen an Zirkonocen-kationen werden in der Literatur divergierende Reaktionsenergien berechnet (vgl. III.1 und Ref. 328), wobei die berechnete Koordinationsenergie u. U. stark von der verwendeten Methode abhängt. Auch für die Koordination von Ethen an Kontaktionenpaare ergibt sich in der Literatur leider kein einheitliches Bild (Tab. 18).

Tabelle 18 : Berechnete Reaktionsenergien für die Koordination von Ethen an Zirkonocenkontaktionenpaare $\text{L}_2\text{ZrR}^+\text{A}^-$ ($\text{A} = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$).

$\text{L}_2 =$	$\text{R} =$	$\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$		$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$		
		GP ^a	Tol. ^a	GP ^a	Tol. ^a	
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$	Methyl	52	45	12	5	14O, 20O
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$	Methyl	40 ^b	32 ^b	21 ^b	13 ^b	14O, 20O^b
Cp_2	Methyl	44				Ref. 184
Cp_2	Methyl	40	34			Ref. 319
$(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2$	Methyl		59		-65	31Oa, 32Oa³²²
$(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2$	Methyl	91	71	-41	-59	31Oa, 32Oa^c
$(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2$	Methyl			17	-2	31Ob^{c, d}
$(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2$	Methyl			31	10	31Ob^{c, e}
$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$	Ethyl	49 ^f	37 ^f	≈ 0 ^g		19O
Cp_2	Ethyl	-4		-40		Ref. 330
Cp_2	Ethyl	40 ^h				Ref. 329
Cp_2	Butyl	38				Ref. 321

Energien in kJ/mol. ^a GP : Gasphase, Tol. : in Toluollösung, ^b Energieberechnung mit kleineren Basissätzen (SVP), ^c Geometrien aus Ref. 322, ^d Geometrien nachoptimiert, ^e Geometrien nachoptimiert, alternative Geometrie **31c** für das Kontaktionenpaar, ^f die Olefin-separierten Ionenpaare wurden nicht berechnet. Für diese lassen sich ca. 5 kJ/mol geringere Bildungsenergien abschätzen. ^g abgeschätzt aus der Differenz von Methyl- und Ethylzirkonocenen mit $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ als Anion. ^h Substitution mit Propen.

Für Methylborationenpaare sind die hier berechneten Reaktionsenergien von 37-58 kJ/mol mit Werten von 44 kJ/mol und 34-59 kJ/mol vereinbar, die aus einer Kombination von experimentellen und theoretischen Ergebnissen erhalten,^{184,329} bzw. von Ziegler und Mitarbeitern berechnet wurden.^{286,319,321,322} Die vorhandenen Abweichungen können dabei zum einen auf die unterschiedlichen betrachteten Systeme, zum anderen auf Unterschiede in den

verwendeten Funktionalen und Basissätzen zurückgeführt werden.* Die von Nifant'ev et al. berechnete Reaktion von Ethen mit dem Ethylkomplex $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ist mit $\Delta E = -4$ kJ/mol allerdings um 40-50 kJ/mol exothermer als Reaktionsenergien von 34 und 49 kJ/mol, die für die Reaktion von Ethen mit $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$,³²¹ bzw. mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**19**) erhalten wurden (Tab. 18). Auch für die Verdrängung des Anions in $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ erhalten Nifant'ev et al. eine Reaktionsenergie von -40 kJ/mol, die 40 kJ/mol unter einem abgeschätzten Wert von ca. 0 kJ/mol für die Reaktion von Ethen mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ liegt.

Vanka et al. berechneten für die Substitution von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (**31**) durch Ethen sogar eine Reaktionsenergie von $\Delta E = -65$ kJ/mol.³²² Diese hohe Exothermie erscheint allerdings aus mehreren Gründen zweifelhaft:

- Die Verdrängung des Anions in $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ durch Ethen³²² ist um 29 kJ/mol exothermer als für den Ethylkomplex $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ berechnet wurde,³³⁰ obwohl sowohl die hier erhaltenen Ergebnisse eine Bevorzugung der Anionverdrängung für ethylsubstituierte Komplexe voraussagen als auch die selben Autoren eine Reaktionsenergie von 59 kJ/mol für den analogen Methylboratkomplex $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**32O**) berechneten,³²² um 63 kJ/mol endothermer ist als die des Ethylkomplexes $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.³³⁰
- Der Ersatz des Methylboratanions in $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**19**) durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ zu **16** führt zu einer Verringerung der berechneten Reaktionsenergie mit Ethen um 40 kJ/mol, in Übereinstimmung mit den energetischen Differenzen einer Bormethyl- und einer Bor(pentafluorophenyl)-Koordinaton von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**14** und **14a**, siehe III.3.1). Eine vergleichbare Energiedifferenz der Ethenkoordination von 32 kJ/mol beim Ersatz von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ durch $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ wurde für Cp_2ZrEt^+ als Kation berichtet.³³⁰ Im System $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+$ dagegen soll diese Differenz zwischen **32O** und **31O** 124 kJ/mol betragen.³²²

* Die Verwendung der kleineren SVP-Basis für die Berechnung der Reaktionsenergien bewirkt z. B. eine Unterschätzung der Reaktionsenergie um ca. 15 kJ/mol für die Methylborationenpaare, während sie mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ als Anion um ca. 10 kJ/mol überschätzt wird (Tab. 18).

- Letztendlich kann bei einer elektronischen Reaktionsenergie von -65 kJ/mol für die Bildung von **31O** eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G^{\ominus} \approx -35$ bis -20 kJ/mol abgeschätzt werden, die nicht im Einklang mit der experimentellen Unzugänglichkeit von Zirkonocen-Olefin-Komplexen ist.

Um zu überprüfen, auf welche Effekte diese Diskrepanzen zurückzuführen sind, wurden die Strukturen der *outer-sphere* Komplexe $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**32O**) und $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**31O**), sowie der entsprechenden Kontaktionenpaare **32** und **31** mit den hier verwendeten Basissätzen und Funktionalen näher untersucht. Unter Beibehaltung der publizierten Geometrien^{286,322} konnten die berichteten Reaktionsenergien mit Differenzen von 6-12 kJ/mol reproduziert werden, durchaus im Fehlerrahmen bei der Verwendung unterschiedlicher Basissätze und Funktionale (**32Oa**, **31Oa**).²⁹⁸ Wurde die Geometrie der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Ionenpaare mit den hier verwendeten Funktionalen und Basissätzen optimiert (**31b**, **31Ob**), so ergaben sich vor allem beim Kontaktionenpaar **31b** deutliche Änderungen im Vergleich zur publizierten Geometrie **31a** (Abb. 56). Eine Koordination des Anions mit einem zur Komplexrückseite orientierten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Fragment (d. h. mit dem meta-Fluoratom in der zentralen Koordinationsstelle), wie sie für **20** als günstigstes Isomer gefunden wurde, senkt die Energie des Kontaktionenpaares um weitere 10 kJ/mol ab (**31c**). Änderungen der Cyclopentadienyltorsionen haben praktisch keine Auswirkungen auf die relative Energien (**31d**). Die so erhaltenene endotherme Reaktionsenergie von $\Delta E = 10$ kJ/mol für die Reaktion von **31c** mit Ethen zu **31Ob** ist nun in guter Übereinstimmung mit $\Delta E = 6$ kJ/mol für die Bildung von **20O** (Tab. 17).

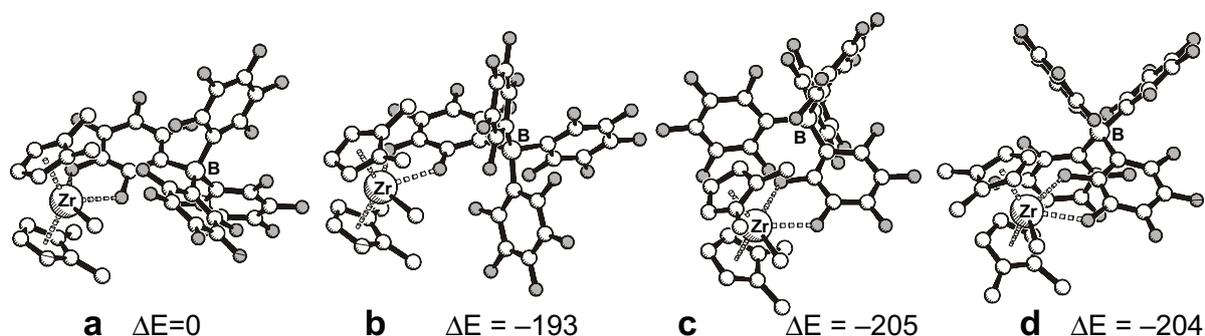


Abbildung 56: Publierte (**31a**)²⁸⁶ und reoptimierte (**31b-d**) Geometrien des Kontaktionenpaares $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (Wasserstoffatome nicht dargestellt, Energien in kJ/mol relativ zu **31a**).

Mit dem korrigierten Wert für die Anion-Verdrängung in $(\text{H}_3\text{C}_5\text{Me}_2)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ergibt sich ein etwas konsistenteres Bild für der Anionsubstitution :

- Für die Verdrängung des Methylboratanions durch Olefine werden von Ziegler und Mitarbeitern,^{286,319,321,322} von Marc-Heinrich Prosen^{184,329} und hier Reaktionsenergien von 35-60 kJ/mol je nach Substitutionsmuster des Komplexes und dem verwendeten Theorielevel erhalten. Für die Substitution von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ werden ca. 0-10 kJ/mol erhalten.
- In allen Arbeiten führt der Austausch von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ gegen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ zu einer Erniedrigung der Reaktionsenergie um 30-50 kJ/mol.
- Die von Nifant'ev et al. erhaltenen Reaktionsenergien sind um ca. 50 kJ/mol niedriger als die hier erhaltenen Werte.

Der Grund für die deutlich geringeren Reaktionsenergien in den Berechnungen von Nifant'ev, Ustynyuk und Laikov³³⁰ ist unklar, der Trend wird aber konsistent auch für die berechneten Aktivierungsbarrieren beobachtet, die ebenfalls deutlich (allerdings in geringerem Ausmaß) unter den hier berechneten Werten liegen. Die von den Autoren verwendeten Basissätze sind vergleichbar mit den in der Geometrieoptimierung verwendeten SVP-Basissätzen und in beiden Arbeiten wird ein nicht-lokales Dichtefunktional zur Geometrieoptimierung und Energieberechnung verwendet. Allerdings stand weder das von Nifant'ev et al. verwendete Potential zur Verfügung,³⁰⁹ noch waren Strukturdaten der Komplexe veröffentlicht, so daß eine Klärung dieser Diskrepanz nicht möglich war. Aufgrund der hohen Qualität der Arbeit von Nifant'ev et al. (Absicherung aller stationären Punkte durch die Berechnung der zweiten Ableitungen), sollten die hier berechneten Werte als eine obere und die von Nifant'ev et al. erhaltenen Energien als eine untere Grenze für die Reaktionsenergie der Anionenverdrängung betrachtet werden.

5.1.4 Übergangszustand der Aniondissoziation

Trotz intensiver Versuche ist es nicht gelungen einen Übergangszustand für die Dissoziation des $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Anions ausgehend von pentakoordinierten Komplexen mit koordiniertem Me_2O oder Ethen zu finden. Dies lag vor allem daran, daß $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ nur so lange ein geeignetes Modell für $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ darstellt, wie die Koordination des Anions über die Methylgruppe aufrecht erhalten wird. Ohne diese koordinative Wechselwirkung ist das $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Anion frei drehbar und es kommt zu einer Koordination der

Trifluormethylgruppe. Alle untersuchten Reaktionspfade lieferten daher mögliche Übergangszustände für die Isomerisierung eines methylkoordinierten in einen trifluormethylkoordinierten $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ -Komplex. Dies ist nachvollziehbar, da es die wahrscheinlichste Reaktion dieses hypothetischen Kontaktionenpaares in Lösung ist.

Das nur elektrostatisch gebundene Anion in den *outer-sphere* Komplexen **14O** und **20O** ist sehr beweglich und es werden eine Vielzahl weiterer Minima gefunden. Im Fall von Komplex **14Od** konvergierte die Optimierung in einem pentakoordinierten Komplex mit einem über die Fluoridatome gebundenen Anion (Abb. 57), der ein mögliches Intermediat für die Dissoziation des Methylboratanions darstellt. Aufgrund der Koordination des Olefins ist das Metallzentrum weniger elektronendefizient und die Koordination des Anions über die Fluoridatome in **14Od** ist nur 3 kJ/mol ungünstiger als über die Methylgruppe in **14P**, während für das Kontaktionenpaar eine Differenz von 36 kJ/mol zwischen **14** und **14a** berechnet wurde.

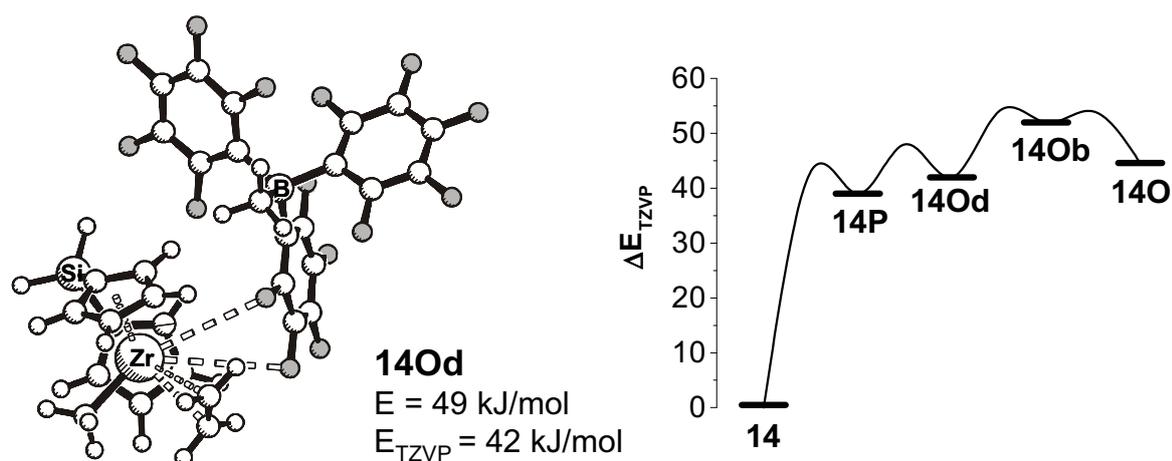


Abbildung 57: Isomere des *outer-sphere* Komplexes **14O**. Energien relativ zu **14** und Ethen (SVP-Basis, Gasphase).

5.2 Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung

Eine Nebenreaktion zur Verdrängung des Anions ist die direkte Insertion des Olefins in die Zirkon-Alkylbindung. Wie bereits in III.4 beschrieben, führt die Koordination von Ethen an die Methylseite von **15** nach einem Übergangszustand der Substitution **22TS** (eine Ausbildung der entstehenden C-C-Bindung ist nicht erkennbar) ohne beobachtete Aktivierungsbarriere zur Insertion und Ausbildung eines Propylkontaktionenpaares, wobei die

Alkylkette an ihrer ursprünglichen Koordinationsstelle verbleibt (keine *chain-migratory-insertion*).

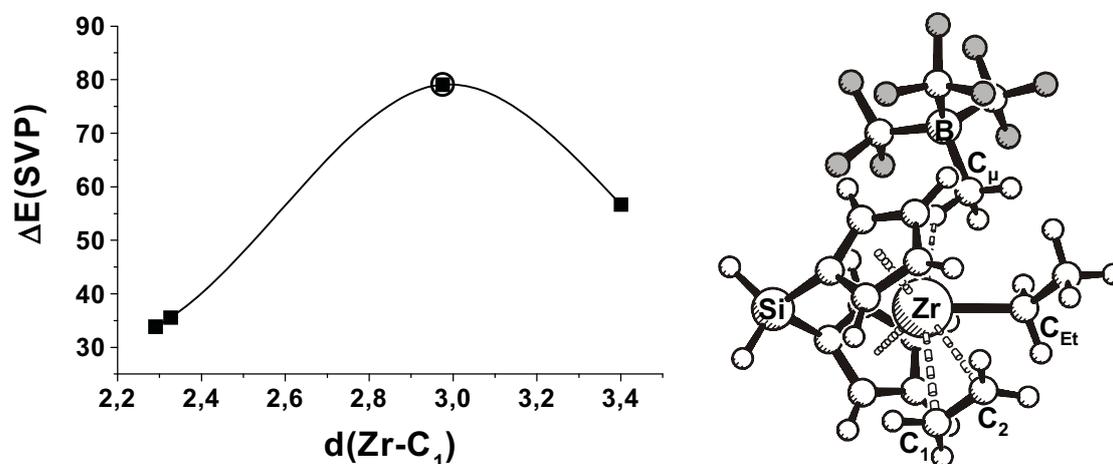


Abbildung 58 : Übergangszustand 33TS für die Substitution/Insertion bei lateralem Angriff von Ethen an 18 (Energien in kJ/mol, SVP-Basis).

Tabelle 19. Bindungslängen^a und -winkel der Insertionsübergangszustände 33TS, 34TS, 35TS und 36TS sowie des Insertionsprodukts 34.

	33TS	34TS	34	35TS	36TS
Zr-C ₁	2,98	2,37	2,26	2,38	2,42
Zr-C ₂	2,95	2,66	3,51	2,63	2,66
C ₂ -C _{Me/Et}	2,29	2,14	1,53	2,19	1,41
Zr-Z _{Cp} ^b	2,25; 2,25	2,22; 2,23	2,23; 2,26	2,21; 2,22	2,22; 2,22
Zr-C _μ ^c	3,38	3,94	2,49	4,40	–
Zr-B	4,72	5,13	4,09	5,42	–
Zr-H _{agostisch}	2,62 ^f	2,21	3,87 ^f	2,09	2,15
C-H _{agostisch} ^g	1,12 ^f	1,14	1,11	1,15	1,15
Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp} ^b	125°	127°	127°	127°	127°
Si-Zr-C _{Me/Et}	175°	119°	–	125°	121°
Si-Zr-C ₁	95°	159°	118°	152°	154°
Si-Zr-C _μ ^c	109°	100	144°	99°	–
ΔE (SVP) ^d	79	81	–92	78	7 ^h
ΔE _{Tol} (TZVP) ^e	67	61	–72	50	11^h

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen. ^e Energie mit

TZVP-Basis in Toluol. ^f keine agostische Koordination zu beobachten. ^g nicht-agostische koordinierte C-H Bindungen haben eine Länge von 1,10-1,12 Å. ^h Insertionsbarriere relativ zum Olefin-Komplex **15K**.

Auch für Ethylzirkonocene führt der laterale Angriff zu einem frühen Übergangszustand mit Olefin-Zirkon-Abständen von 3,0 Å (Abb. 58, Tab. 19). Bei weiterer Annäherung des Olefins kommt es wiederum zur Insertion und zur Ausbildung eines Butylzirkonocen-Kontaktpaars. Die Geometrien der beiden Übergangszustände **22TS** und **33TS** unterscheiden sich kaum und die Aktivierungsbarrieren sind mit 69 und 67 kJ/mol für methyl- und ethylsubstituierte Zirkonocene praktisch identisch.

Ausgehend von den pentakoordinierten, methyl- bzw. ethylsubstituierten Ethenkomplexen **15P** und **18P** kann über die Übergangszustände **34TS** und **35TS** ebenfalls eine Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung erfolgen (Abb. 58). Der Insertion geht eine Rotation des Olefins in die äquatoriale Ebene voraus und der Übergangszustand besitzt die selben Merkmale (planarer, viergliedriger Übergangszustand, α -agostische Koordination der Alkylkette), die auch bei der Insertion in kationische Zirkonocenalkyl-Olefin-Komplexe beobachtet werden. Die längere Alkylkette in **35TS** verringert die Höhe der Aktivierungsbarriere geringfügig. Aufgrund der verbleibenden Koordination des Anions sind die Insertionsbarrieren mit $\Delta E^\ddagger = 39$ und 27 kJ/mol ausgehend von den pentakoordinierten Intermediaten **15P** und **18P** allerdings immer noch deutlich höher als für die Insertion in den kationischen Zirkonocenkomplex $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}^+$, für deren Übergangszustand **36TS** eine Aktivierungsenergie von $\Delta E^\ddagger = 11$ kJ/mol ausgehend vom Olefin- π -Komplex **15K** berechnet wurde.

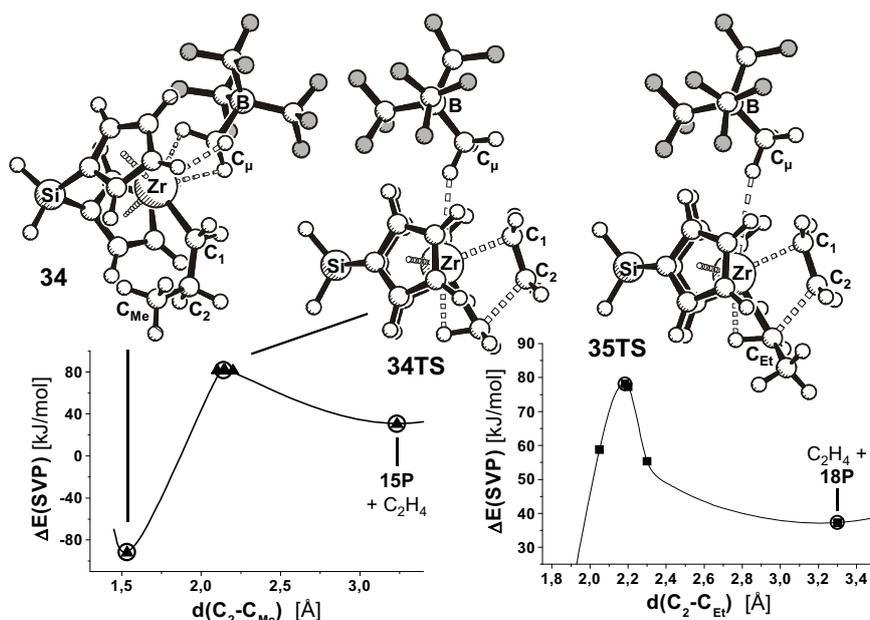


Abbildung 59 : Insertion in die Zirkon-Methyl- und die Zirkon-Ethyl-Bindung ausgehend von den pentakoordinierten Intermediaten **15P** und **18P** (SVP-Basis, Gasphase). Stationäre Punkte sind mit \circ gekennzeichnet.

Die durch die Anwesenheit des Anions erhöhte Aktivierungsenergie hat zwei mögliche Ursachen: Zum einen kann durch die Blockierung der lateralen Koordinationsstelle die Wechselwirkung mit den Olefin-d-Orbitalen, die entscheidend für die Stabilisierung des Übergangszustands ist, deutlich verringert werden, zum anderen vergrößert sich im Übergangszustand der Kation-Anion-Abstand um $0,4 \text{ \AA}$ (Tab. 19). Um zu untersuchen, welches der entscheidende Beitrag ist, wurde die Energie für die Struktur des Übergangszustands **34TS** jeweils unter Vernachlässigung des Anions oder des Olefins berechnet. Die Verzerrung des Kontaktionenspaars **15** zu der durch Vernachlässigung des Olefins aus **34TS** erhaltenen Geometrie benötigt 135 kJ/mol .^{*} Die ohne Berücksichtigung des Anions erhaltene Geometrie liegt dagegen nur 22 kJ/mol ^{*} über dem kationischen Olefinkomplex **15K**, weniger als die berechnete Aktivierungsbarriere der Reaktion ausgehend vom pentakoordinierten Olefinkomplex **15P**. Die hohen Energiebarrieren der Insertionsreaktion können daher darauf zurückgeführt werden, daß im Gegensatz zur Insertion in Zirkonocen-Kationen oder in *outer-sphere* Komplexe bei der Insertion in *inner-sphere* Komplexe der Kation-Anion-Abstand merklich vergrößert werden muß.

^{*} SVP-Basis, Gasphase

5.3 Wasserstoffübertragung auf ein koordiniertes Olefin

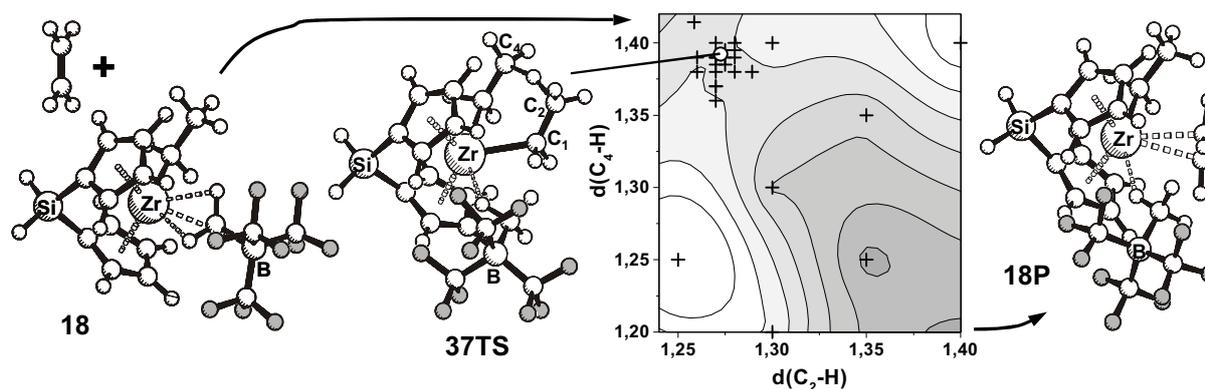


Abbildung 60 : Übertrag eines Wasserstoffatoms auf ein Olefin bei koordiniertem Anion. Isoenergetische Linien in 1 kJ/mol Abstand.

In Kapitel II wurde eine qualitative Korrelation zwischen der Polymerkettenlänge und der Geschwindigkeit der Anionrekoordination gefunden, die darauf schließen läßt, daß das Anion entweder helfend in den Kettentransfermechanismus eingreift oder daß der Kettenabbruch eine mögliche Nebenreaktion bei der Reaktivierung von *inner-sphere* Ionenpaaren ist. Der Wasserstofftransfer von der koordinierten Polymerkette auf ein Monomerteilchen stellt eine solche mögliche Nebenreaktion da, sofern der Angriff des Olefins nicht von der Anionseite des Komplexes her erfolgt. Ein Angriff eines Ethenteilchens an der Alkylseite oder in der Mitte des Kontaktionspaars **18** führt zu einem Übergangszustand **37TS** für den Wasserstofftransfer mit dem Wasserstoffatom 1,39 Å vom β-Kohlenstoffatom des lateralen und 1,27 Å von dem des zentralen Ethylsubstituenten entfernt (Abb. 60). Auch die Zirkon-Kohlenstoff-Bindungslängen und der C-C-Abstand in den Ethylsubstituenten (Tab. 17) belegen, daß der laterale Substituent im Übergangszustand stärkeren Olefincharakter hat als der Ligand in der zentralen Koordinationsstelle, in Übereinstimmung mit der beobachteten Bevorzugung der Olefinkoordination in der zentralen Koordinationsstelle.

Der Übergangszustand liegt 144 kJ/mol über dem Kontaktionspaar **18** und Ethen, deutlich höher als die Aktivierungsbarriere von 67 kJ/mol, die für die Insertion in die Zirkon-Ethyl-Bindung bei lateralem Angriff des Olefins erhalten wurden. Auch ausgehend von **18P** läßt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta E^\ddagger = 119$ kJ/mol unwahrscheinlich erscheinen, daß der Kettenabbruch eine nennenswerte Konkurrenzreaktion zur Anionverdrängung oder zur Insertion ($\Delta E^\ddagger = 17$ kJ/mol ausgehend von **18P**) darstellt. Die überraschend hohe Aktivierungsbarriere im Vergleich zu 28-31 kJ/mol, die für die Wasserstoffübertragung an

$\text{Cp}_2\text{ZrEt}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ -Kationen berechnet wurden,^{73,342} kann auf die Blockade einer Koordinationsstelle durch das Anion zurückgeführt werden, die eine Beteiligung des Metallzentrums am Wasserstofftransfer verhindert. Während in den kationischen Systemen das Wasserstoffatom im Übergangszustand die zentrale Koordinationsstelle mit einem kurzen Zirkon-Wasserstoff-Abstand von 1,96-1,99 Å besetzt,^{73,342} findet die Reaktion über **37TS** ohne Beteiligung des Metallzentrums ($d(\text{Zr-H}) = 3,40$ Å) statt (Abb. 60).

Tabelle 17. Bindungslängen^a und -winkel des Übergangszustands für den Wasserstofftransfer **37TS.**

Zr-C ₁	2,38	Zr-C ₃	2,50	Zr-Z _{Cp} ^b	2,24; 2,24
Zr-C ₂	3,43	Zr-C ₄	3,48	Zr-C _μ ^c	3,36
C ₁ -C ₂	1,46	C ₃ -C ₄	1,43	Zr-B	4,70
C ₂ -H	1,27	C ₄ -H	1,39	Zr-H	3,40
C ₁ -Zr-C ₃	71°	C ₂ -H-C ₄	157°		
ΔE (SVP) ^d	146	ΔE _{Tol} (TZVP) ^e	144		

^a in Å, ^b Z_{Cp}: Zentroid des Cyclopentadienylrings, ^c C_μ: verbrückende Methylgruppe des Anions, ^d Geometrie und Energie in kJ/mol mit SVP-Basis in der Gasphase, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen. ^e Energie in kJ/mol mit TZVP-Basis in Toluol, relativ zum Kontaktionenpaar + Ethen.

5.4 Wasserstoffübertragung auf das Metall mit koordiniertem Anion

Einen weiteren möglichen Abbruchmechanismus stellt der Wasserstofftransfer auf das Metall dar. Ausgehend von den beiden Kontaktionenpaaren mit β-agostisch koordinierter Ethylgruppe **18b** und **18c** wurden die Übergangszustände **38TS** und **39TS** erhalten. Die Abstände des Olefins zum Wasserstoffatom (2,3 bzw. 2,5 Å) und zum Zirkonzentrum (3,4 bzw. 3,6 Å) sind in beiden Übergangszuständen deutlich größer als die für β-Wasserstoffeliminierungen an kationischen Komplexen berechneten (z. B. $d(\text{Zr-C}) = 2,4$ Å, $d(\text{C-H}) = 1,8$ Å für $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrPrp}^+$).⁷⁵ Dies ist nachvollziehbar, da im Gegensatz zu den kationischen Zirkonocenen kein Minimum für den Olefin-Hydrid-Komplex erhalten wird,^{75,343} sondern das Olefin vom Komplex dissoziiert.

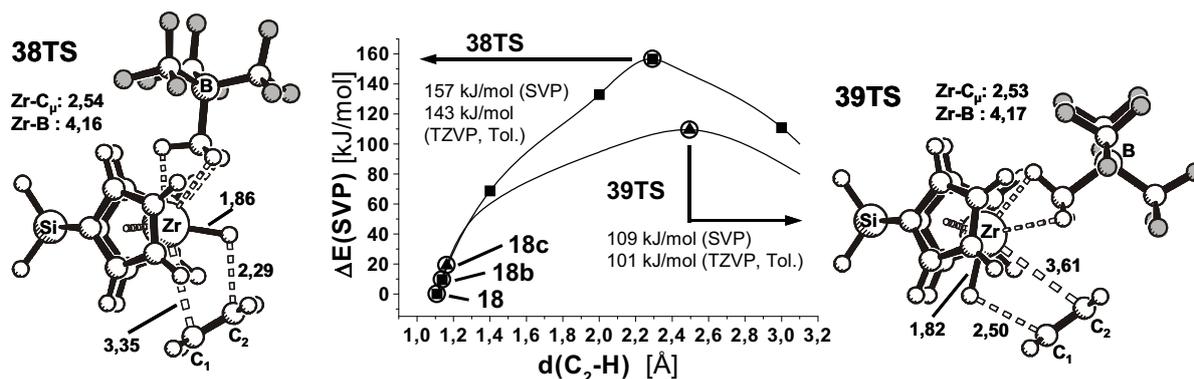


Abbildung 61 : Übergangszustände der β -Wasserstoffeliminierung auf das Zirkonzentrum ausgehend vom Kontaktionenpaar (Abstände in Å).

Der Übergangszustand **39TS** mit dem Hydridliganden in der lateralen Koordinationsstelle ist um 50 kJ/mol günstiger als **38TS**. Dies kann wieder mit der bevorzugten Platzierung von starken σ -Donoren in der lateralen Koordinationsstelle erklärt werden. Die Aktivierungsbarriere für die β -Wasserstoffeliminierung über **39TS** von $\Delta E_{SVP}^\ddagger = 109$ kJ/mol stimmt sehr gut mit einem Wert von $\Delta E^\ddagger = 110$ kJ/mol überein, der von Marc-Heinrich Prosenc für die analoge Reaktion von $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ in der Gasphase mit ähnlichen Basissätzen erhalten wurde.³²⁹ Die Aktivierungsbarriere des Kettenabbruchs ist mit $\Delta E_{TZVP}^\ddagger = 101$, bzw. 143 kJ/mol deutlich höher als die Aktivierungsbarrieren einer Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung mit $\Delta E_{TZVP}^\ddagger = 50\text{-}60$ kJ/mol. Die Insertionsreaktion ist zwar nach den mit Hilfe der zweiten Ableitungen berechneten Entropien um 200 J/(mol·K) benachteiligt, dieser Wert wird in den Rechnungen allerdings überschätzt. Bei der Hexen-Polymerisation mit $\text{rac-H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ermittelten Landis und Mitarbeiter Aktivierungsparameter der Insertion von $\Delta H^\ddagger = 27 \pm 6$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -140 \pm 25$ J/(mol·K), während für die β -Wasserstoffeliminierung $\Delta H^\ddagger = 68 \pm 13$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -50 \pm 25$ J/(mol·K) erhalten wurden.²⁵⁸ Dies entspricht einer nur um 100 J/(mol·K) stärker negativen Aktivierungsentropie für die Insertionsreaktion. Die deutlich geringeren experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpien belegen weiterhin, daß weder das Kettenwachstum, noch der Kettenabbruch zu einem merklichen Teil in Komplexen mit koordiniertem Anion erfolgt.

Da kein Übergangszustand für die Aniondissoziation gefunden werden konnte, kann die Bedeutung des Kettenabbruchs als Nebenreaktion der Anionenverdrängung nicht eindeutig geklärt werden. Von Marc-Heinrich Prosenc wurde eine Aktivierungsbarriere von 93 kJ/mol für die Reaktion von Propen mit $\text{Cp}_2\text{ZrEt}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ erhalten, nur wenig unter den

110 kJ/mol, die an diesem System für die β -Wasserstoffeliminierung berechnet wurden.³²⁹ Der Angriff des Olefins erfolgte allerdings von der Alkylseite, was nach den hier vorliegenden Ergebnissen der ungünstigere Reaktionsweg ist. Landis und Mitarbeitern konnten deutlich niedrigere Aktivierungsparameter der Initiierungsreaktion der oben beschriebenen Hexenpolymerisation mit $\Delta H^\ddagger = 48 \pm 6$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -100 \pm 25$ kJ/(mol·K) experimentell bestimmen.²⁵⁸

6 Zusammenfassung

Bei Kontaktionenpaaren mit Methylborat-Anionen erweist sich die Koordination an das Zirkonzentrum über die Methylgruppe des Anions energetisch um 36 kJ/mol günstiger als eine Koordination über die Fluoratome des Pentafluorophenylrings und die Ausbildung β -agostischer Wechselwirkungen ist hier nicht begünstigt. Das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion koordiniert vorzugsweise über das ortho- und meta-ständige Fluoratom.

Die Bildungs- und Folgereaktionen pentakoordinierter Intermediate wurden mittels DFT-Methoden untersucht. Stabile Verbindungen wurden bei Koordination einer Lewis-Base in der zentralen Koordinationsstelle erhalten, während der laterale Angriff der Lewis-Base energetisch deutlich ungünstiger ist. Erwartungsgemäß nimmt die Stabilität der pentakoordinierten Intermediate und der *outer-sphere* Komplexe, die aus diesen durch Dissoziation des Anions entstehen, mit steigender Lewis-Basizität des eintretenden Liganden und mit sinkender Lewis-Basizität des Anions zu. Mit Dimethylether wurde für die Bildungsenergien der pentakoordinierten Komplexe die gleiche Abhängigkeit vom Zirkonocenligandgerüst berechnet, wie sie experimentell für die Aktivierungsbarrieren der Reaktion mit DBE gefunden wurde. Die Substitution des Anions verläuft daher mit großer Wahrscheinlichkeit nach dem in Kapitel II formulierten assoziativen Mechanismus mit pentakoordinierten Komplexen mit der Lewis-Base in der zentralen Koordinationsstelle als Intermediaten. Wahrscheinlich aufgrund sterischer Wechselwirkungen des Propenliganden mit dem Ligandgerüst des Zirkonocens ist die Bildung des pentakoordinierten Intermediats für Propen im Vergleich zu Ethen nicht bevorzugt oder sogar benachteiligt. Bei höherer Substitution des Ligandgerüsts wird für die Verdrängung des Anions daher eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit für Propen erwartet als für Ethen. In Übereinstimmung damit wurde in *stopped-flow* Experimenten mit *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO eine Induktionsperiode für Propen beobachtet, nicht aber für Ethen.²⁹³

Weder in den Kontaktionenpaaren, in den pentakoordinierten Intermediaten, noch in den diese beiden verknüpfenden Übergangszuständen konnte eine Stabilisierung bei Ersatz der Zirkon-gebundenen Methyl-Gruppe durch eine agostisch koordinierte Ethyl-Gruppe beobachtet werden. Erst nach Dissoziation des Anions zu den *outer-sphere* Komplexen ist die β -agostische Koordination bevorzugt. Längere Alkylketten am Zirkonocen stabilisieren somit

die *outer-sphere* Produkte der Anionverdrängung, haben aber wahrscheinlich kaum Einfluß auf die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion.

Die Verdrängung des Anions aus Zirkonocen-Kontaktionenpaaren durch Ethen verläuft in allen Fällen endotherm. Die geringste Reaktionsenergie kann für die Reaktion von Ethen mit $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ mit $\Delta E \approx 0$ kJ/mol in der Gasphase und mit ≈ -5 kJ/mol in Toluol-Lösung abgeschätzt werden. Für Propen ist sie schätzungsweise 10 kJ/mol stärker negativ. Bei einer Reaktionsentropie von ca. -100 J/(mol·K) ist die Bildung eines Zirkonocen-Olefin-Komplexes aus Kontaktionenpaaren und α -Olefinen daher auch unter den günstigsten Umständen bei Temperaturen oberhalb 150-K endergonisch.

Abbildung 62 zeigt einen Überblick über die möglichen Reaktionen des Ethylzirkonocen-Kontaktionenpaars **18**. Die geringste Energiebarriere wird für die Koordination eines Ethens unter Ausbildung des pentakoordinierten Komplexes **18P** beobachtet. Die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation des Anions zu einem polymerisationsaktiven *outer-sphere* Komplex konnte rechnerisch leider nicht ermittelt werden. Eine obere Grenze kann jedoch mit der Aktivierungsbarriere der Insertion ausgehend vom pentakoordinierten Intermediat gegeben werden. Die hohe Stereoselektivität, die in einigen syndiotaktischen Polymerisationen beobachtet wird, ist nicht mit einer wiederholten Insertion an der selben Koordinationsstelle vereinbar. Die Aniondissoziation muß daher entweder schneller stattfinden als die Insertion über den Übergangszustand **35TS** oder die Insertion über **35TS** verläuft unter Seitenwechsel der Polymerkette, was dann ebenfalls mit der Ausbildung eines *outer-sphere* Komplexes verknüpft ist. Für die Aktivierung oder Reaktivierung eines *inner-sphere* Ionenpaars kann daher eine obere Grenze von $\Delta E^\ddagger = 50$ kJ/mol angegeben werden, in sehr guter Übereinstimmung mit einer experimentell bestimmten Aktivierungsbarriere von $\Delta H^\ddagger = 48 \pm 6$ kJ/mol für die Initiierung des Kettenwachstums bei der Hexenpolymerisation mit *rac*- $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ als Katalysator.²⁵⁸

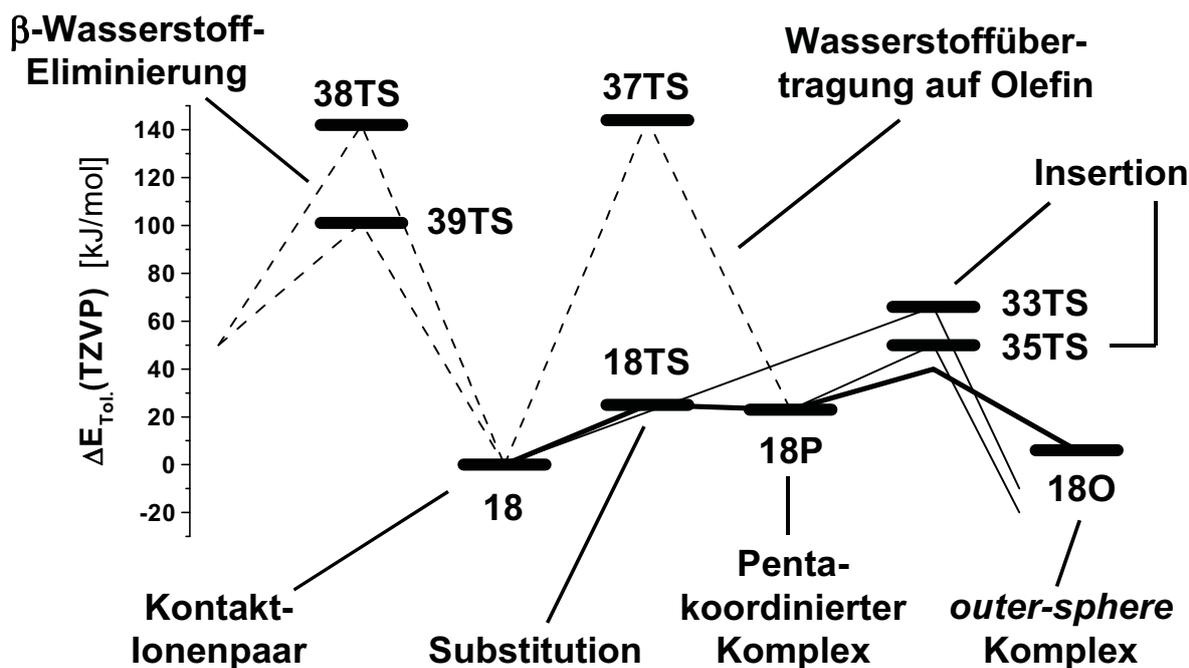


Abbildung 62 : Mögliche Reaktionspfade für einen Ethylzirkonocen-Kontaktionenpaar.

Der Kettenabbruch durch Wasserstoffübertragung auf ein Olefin ist keine begünstigte Reaktion der *inner-sphere* oder penta-koordinierten Ionenpaare. Sowohl beim lateralen Angriff des Olefins als auch bei der Koordination in der zentralen Koordinationsstelle ist der Kettenabbruch um mindestens 75 kJ/mol ungünstiger als die in Konkurrenz hierzu ablaufenden Insertionsreaktionen. Auch für die β -Wasserstoffübertragung auf das Metall werden Aktivierungsbarrieren berechnet, die deutlich zu hoch sind, um als Konkurrenzreaktion bei der Reaktivierung eines *inner-sphere* Ionenpaars in Betracht zu kommen. Kettenabbruchsreaktionen müssen daher in den *outer-sphere* Ionenpaaren stattfinden und der in Kapitel II geschilderte Zusammenhang zwischen der Anion-Rekoordinations-Geschwindigkeit und der Polymerkettenlänge kann nur mit einer assoziativen Verdrängung des Olefins durch das Anion aus den durch Kettenabbruchsreaktionen gebildeten Olefin-Alkyl- oder Olefin-Hydrid-Komplexen erklärt werden, durch die eine Reinsertion des Polymeryl-Olefins verhindert wird.

IV. Simulationen zur Polymerisationskinetik

1 Einleitung

Das Kettenwachstum bei der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von α -Olefinen erfolgt nach heutigem Wissen^{7,10-13} nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus.⁵⁹⁻⁶¹ Das polymerisationsaktive Teilchen ist somit ein kationischer Alkylmetallkomplex, bzw. ein entsprechendes *outer-sphere* Ionenpaar, an dessen vakante Koordinationsstelle in einem ersten Schritt das Olefin koordiniert wird. Der so gebildete Olefin- π -Komplex reagiert unter Insertion des Olefins in die Metall-Alkyl-Bildung weiter. Aufgrund dieses Mechanismus wird eine Sättigungskinetik mit einem Geschwindigkeitsgesetz $v_p = k \cdot [\text{Zr}] \cdot [\text{Olefin}] / (K + [\text{Olefin}])$ erwartet, das sich für hinreichend geringe Olefinkonzentrationen zu $v_p = k \cdot [\text{Zr}] \cdot [\text{Olefin}]$ vereinfacht. Bis heute ist es jedoch nicht gelungen, die experimentell ermittelten kinetischen Daten für die homogene Polymerisationskatalyse auf ein einheitliches Geschwindigkeitsgesetz zurückzuführen. So wird die Existenz verschiedener polymerisationsinaktiver Spezies, wie z. B. von *inner-sphere* Ionenpaaren,²³⁰ binuklearen Ionenpaaren,^{158,159,164} Zirkonocenen mit sekundären Alkylketten (gebildet durch 2,1-Regiofehlinsertion),¹⁴¹

Zirkonocenallylkomplexen^{151,152} und Zirkonocen-Trimethylaluminiumaddukten^{158,159,230} postuliert, die vermutlich auf bis jetzt nicht hinreichend geklärte Weise reaktiviert werden können.

Rytter und Mitarbeiter untersuchten ausführlich die Kinetik der Propenpolymerisation mit *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO und *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂/MAO in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration, der Katalysatorkonzentration und der Temperatur.²⁸⁸ Um den experimentellen Reaktionsverlauf zu beschreiben, mußte ein Reaktionssystem mit mindestens vier unabhängigen Teilreaktionen angenommen werden: Initiierung, Kettenwachstum sowie reversible und irreversible Desaktivierung (Abb. 63). Dennoch konnten selbst für diese beiden strukturell sehr ähnlichen Katalysatoren weder der experimentell beobachtete Reaktionsverlauf über den gesamten beobachteten Temperaturbereich reproduziert werden, noch entschieden werden, ob die reversible Desaktivierung nach der ersten oder zweiten Ordnung verläuft. Während eine Reaktionsordnung in der Monomerkonzentration von 0,9 für Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO ermittelt wurde, betrug sie bei Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂/MAO 1,7, im Widerspruch zu dem in Abb. 63 formulierten Mechanismus des Kettenwachstums.

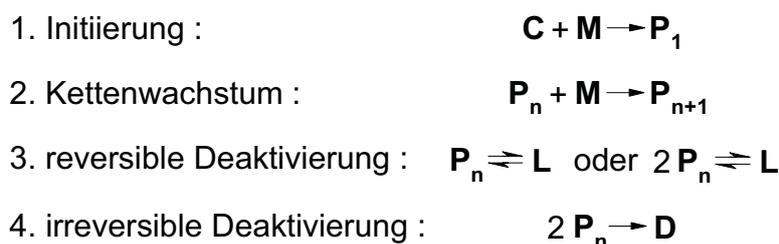


Abbildung 63 : Reaktionen bei der Olefinpolymerisation

Obwohl Polymerisationsaktivitäten häufig linear von der Monomerkonzentration abhängen, sind höhere Reaktionsordnungen von 1,2 bis 2, die nicht mit den einfachen, in Abbildung 63 beschriebenen Reaktionen erklärbar sind, auch von anderen Autoren bei der Polymerisation von Ethen,^{79,344} Propen^{166,240,289-292,345-352} oder Styrol³⁵³ beobachtet worden. Zugleich mit diesen Beobachtungen wurden auch verschiedene Erklärungen für solche gebrochen-rationalen Reaktionsordnungen vorgeschlagen: So nahmen Jüngling et al. eine Beteiligung des Monomers an den De- und Reaktivierungsreaktionen an.¹⁶⁶ Fait et al. bauten diese Idee in einer kinetischen Studie aus. Sie postulierten zwei unterschiedlich aktive Zentren in der Polymerisationsmischung, deren relativer Anteil durch das Monomer beeinflusst wird, und konnten so die von Jüngling et al. beobachteten Monomerabhängigkeiten simulieren.¹⁶⁷ Eine direkte Beteiligung von zwei Monomeren am Kettenwachstumsschritt,

wobei das zweite Monomer die Insertion des ersten in die wachsende Polymerkette initiiert, wurde von Ystenes vorgeschlagen^{351,352} und von anderen Autoren mit kinetischen und theoretischen Untersuchungen weiterverfolgt.^{81,354,355} Marc-Heinrich Prosenc untersuchte hierzu den Einfluß eines zweiten Monomerteilchens auf die Insertion von Propen in die Zirkon-Alkyl-Bindung eines Zirkonocenethylkations mit DFT-Methoden und fand, daß die Anwesenheit eines weiteren Propenteilchens die Aktivierungsbarriere der Insertion um ca. 4 kJ/mol absenkt (Abb. 64).⁸¹ Einen weitaus stärkeren Effekt hat ein zweites Monomerteilchen allerdings auf den generellen Reaktionsverlauf: Bei Abwesenheit zusätzlichen Monomers wird als Reaktionsprodukt ein energiereiches Zirkonocenokation mit einer γ -agostisch koordinierten Polymerkette erhalten. Die Koordination eines Propenmoleküls führt dann mit einer Reaktionsenergie von -38 kJ/mol zum Zirkonocen-Olefin- π -Komplex. Ist dagegen ein zusätzliches Propenteilchen in der Umgebung des Katalysators vorhanden, so wird dieses im Verlauf der Insertionsreaktion „herangezogen“ und der π -Komplex direkt als Reaktionsprodukt erhalten. Das γ -agostische Intermediat tritt auf diesem Reaktionsweg nicht in Erscheinung.⁸¹

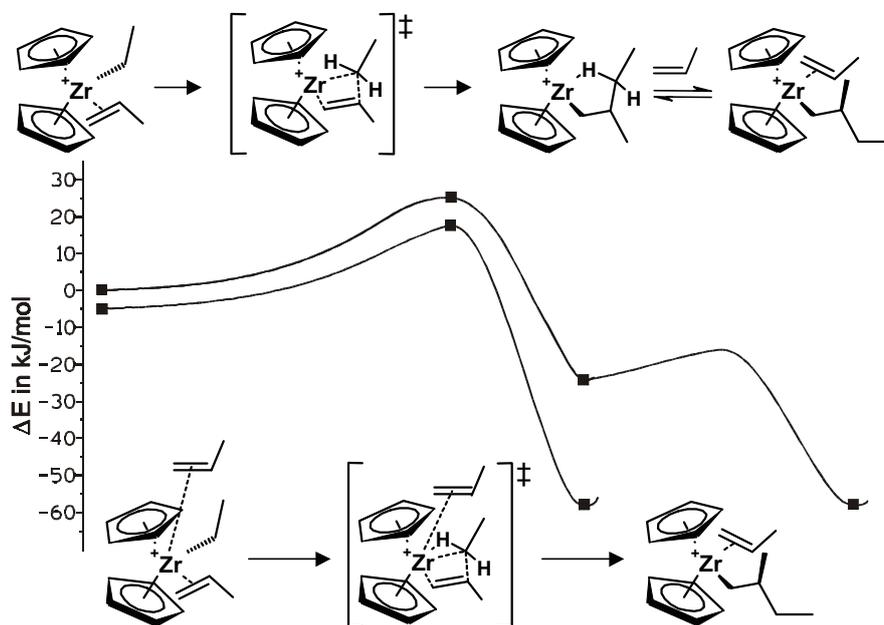


Abbildung 64 : Einfluß eines 2. Olefins auf den Polymerisationsmechanismus nach Ref. 81.

Die Beteiligung eines zweiten Monomerteilchens bietet daher zwei mögliche Erklärungen dafür, daß Reaktionsordnungen größer als 1 in der Monomerkonzentration experimentell beobachtet werden: Zum einen könnte ein zweites Monomerteilchen durch direkten Einfluß auf den Übergangszustand der Insertion zu einer Erniedrigung der Aktivierungsbarriere des

Kettenwachstums führen.* Zum anderen wird bei Anwesenheit des zweiten Monomerteilchens die Bildung eines reaktiven γ -agostischen Intermediats vermieden, das möglicherweise Ausgangspunkt für (reversible) Desaktivierungsreaktionen ist. Im Folgenden sollen kinetische Modelle der Olefinpolymerisation entwickelt werden, die in der Lage sind, die beobachteten gebrochen-rationalen Abhängigkeiten von der Monomerkonzentration zu reproduzieren. Ferner soll untersucht werden, ob daraus auf eine Beteiligung eines zusätzlichen Monomerteilchens in der Polymerisationsreaktion geschlossen werden kann.

* Hierbei müßte ausgeschlossen werden, daß Lösungsmittelmoleküle einen ähnlichen Einfluß ausüben.

2 Kinetiken von Polymerisationsreaktionen

2.1 Zuverlässigkeit experimentell bestimmter Polymerisationsaktivitäten

Trotz einer großen Zahl an veröffentlichten Polymerisationsergebnissen sind die wenigsten von ihnen für eine kinetische Analyse verwendbar. Während einer typischen Polymerisation durchläuft die Aktivität ein Maximum nach relativ kurzer Zeit (1-20 min), um dann auf einen quasi-stationären Zustand abzufallen. Danach erfolgt eine langsame und irreversible Desaktivierung. Sowohl das Verhältnis zwischen Aktivitätsspitze und stationärem Zustand, die Geschwindigkeit der Desaktivierung als auch die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Werte sind vom Katalysator abhängig (vgl. Abb. 32). Für eine kinetische Analyse der Monomerabhängigkeit können zeitgemittelte Aktivitäten daher nicht genutzt werden, da sich diese für jeden Katalysator und für jede Temperatur mit der Polymerisationsdauer in unterschiedlicher Weise ändern.

Zeitabhängige Aktivitätsprofile (wie z.B. der Propenumsatz pro Minute) sind seltener veröffentlicht worden. Auch ist hier eine Extrapolation der Kettenwachstumsgeschwindigkeit aus den kinetischen Daten schwierig, da nicht geklärt ist, nach welchen Reaktionsmechanismen und -kinetiken reversible und irreversible Desaktivierungen erfolgen, so daß ein entsprechender Mechanismus *a priori* postuliert werden müsste.²⁸⁸ Für eine Analyse der Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bietet sich daher (anstelle der mittleren Polymerisationsaktivität oder der aus Aktivitäts-Zeit-Kurven zu extrapolierenden anfänglichen Polymerisationsgeschwindigkeit) die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit an, die typischerweise nach 1-20 Minuten durchlaufen wird. Aufgrund der relativ kurzen Polymerisationszeiten sind Störungen durch die Desaktivierung des Katalysator vermutlich gering, Kettenabbruchsreaktionen haben kaum Einfluß auf die relativen Konzentrationen von Katalysator und Cokatalysator und Änderungen im Reaktionsmedium durch die Ausbildung von Polyolefinen haben ebenfalls kaum stattgefunden.

2.2 Kinetische Modelle zur Berücksichtigung eines zweiten Olefins

Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Propenkonzentration wurden von Jüngling et al. für die Katalysatoren *rac*-Me₂Si(BenzInd)₂ZrCl₂/MAO (**40**) und *rac*-Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂ZrCl₂/MAO (**41**) ermittelt (siehe auch Abb. 69).¹⁶⁶ Die Polymerisationsaktivitäten steigen mit der Monomerkonzentration mit einer scheinbar gebrochenrationalen Reaktionsordnung von 1,7 an. Die Beteiligung eines Kettenwachstumsschrittes mit zwei Olefinen kann diese Reaktionsordnung auf zwei Weisen erklären: Einerseits kann die Insertion unter Beteiligung eines zweiten Olefins zusätzlich zur normalen Insertionsreaktion erfolgen, andererseits kann die Anwesenheit eines zweiten Olefins den Reaktionsweg ändern, so daß der "Zwei-Olefin-Reaktionsweg" an Stelle des herkömmlichen Insertionsmechanismus durchlaufen wird.

2.2.1 Beteiligung eines zweiten Olefins zusätzlich zur konventionellen Insertion

Abbildung 65 zeigt ein kinetisches Schema für die Beteiligung eines zweiten Olefins am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Kettenwachstums.

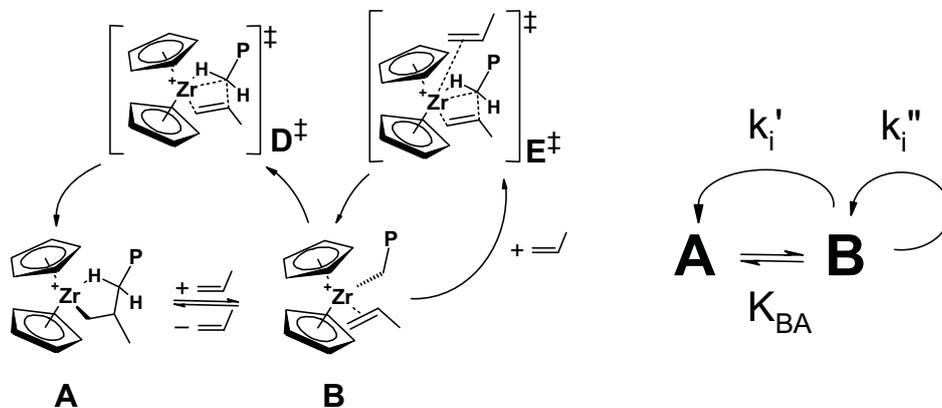


Abbildung 65: Insertion mit Beteiligung des zweiten Olefins am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ergibt sich somit nach:

$$v_p = k_i^I[\mathbf{B}] + k_i^{II}[\mathbf{B}][\text{Propen}] \quad (6)$$

Unter Vernachlässigung von Desaktivierungs- und Kettenabbruchsreaktionen sind nach einer Induktionsphase die Konzentrationen der Spezies **A** und **B** konstant, falls die Länge der

an das Metallzentrum gebundenen Polymerkette sich nicht auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auswirkt:

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k_{AB}[\mathbf{A}][\text{Propen}] + k_{BA}[\mathbf{B}] + k_i^{\parallel}[\mathbf{B}] = 0 \quad (7)$$

$$[\mathbf{A}] + [\mathbf{B}] = [\text{Zr}]^0 \quad (8)$$

$$\Rightarrow [\mathbf{B}] = \frac{k_{AB}[\text{Propen}]}{k_{AB}[\text{Propen}] + k_{BA} + k_i^{\parallel}}[\text{Zr}]^0, \quad [\mathbf{A}] = \frac{k_{BA} + k_i^{\parallel}}{k_{AB}[\text{Propen}] + k_{BA} + k_i^{\parallel}}[\text{Zr}]^0 \quad (9)$$

Einsetzen in (6) liefert :

$$\begin{aligned} v_P &= \frac{(k_i^{\parallel}[\text{Propen}] + k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2)k_{AB}}{k_{AB}[\text{Propen}] + k_{BA} + k_i^{\parallel}}[\text{Zr}]^0 \\ \Leftrightarrow v_P &= \frac{(k_i^{\parallel}[\text{Propen}] + k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2)}{[\text{Propen}] + K_{BA} + r_1}[\text{Zr}]^0 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{mit } r_1 = \frac{k_i^{\parallel}}{k_{AB}}, \quad K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} = \frac{[\mathbf{A}][\text{Propen}]}{[\mathbf{B}]}$$

Unter der Annahme, daß die Olefinkoordination selbst bei sehr kleinen Monomerkonzentrationen schneller als die Insertion und die Olefindissoziation erfolgt ($k_{AB}[\text{Propen}] \gg k_i^{\parallel}$, $k_{AB}[\text{Propen}] \gg k_{BA}$), liegt der Katalysator praktisch immer als Spezies **B** vor und das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich zu :

$$v_P = (k_i^{\parallel} + k_i^{\parallel}[\text{Propen}])[\text{Zr}]^0 \quad (11)$$

Liegt ein schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht der Olefinkoordination vor, d. h. ($k_{AB}[\text{Propen}] \gg k_i^{\parallel}$, $k_{BA} \gg k_i^{\parallel}$), wird Gleichung (12) erhalten.

$$v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}] + k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2}{[\text{Propen}] + K_{BA}}[\text{Zr}]^0 \quad (12)$$

Mit Gleichung (11) läßt sich ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit mit einer Ordnung größer als eins nicht erklären. Gleichungen (10) und (12) dagegen bewirken einen quadratischen Anstieg von v_p für kleine Monomerkonzentrationen ($k_{AB} \cdot [\text{Propen}] \ll k_{BA} + k_i^l$, bzw. $[\text{Propen}] \ll K_{BA}$), falls außerdem $k_i^{\text{II}} \cdot [\text{Propen}]$ größer als k_i^l ist. Da ein nichtlinearer Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu Propenkonzentrationen von 1-2 M beobachtet wird, ergibt sich daraus, daß Spezies **A** (in 1 M Propenlösung) stabiler sein muß als Spezies **B**. Für höhere Monomerkonzentrationen ($[\text{Propen}] \gg K_{BA}$) steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit linear mit der Monomerkonzentration.

2.2.2 Beteiligung eines zweiten Olefins alternativ zur konventionellen Insertion

In Abbildung 65 wurde angenommen, daß zwei Insertionsprozesse unabhängig voneinander ablaufen, von denen einer unter Beteiligung eines zweiten Olefins am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt. In Unkenntnis der tatsächlichen Gegebenheiten kann dies allerdings nicht vorausgesetzt werden. Die Beteiligung eines zweiten Olefins könnte nicht nur einen zusätzlichen Reaktionsweg darstellen, sondern auch den „konventionellen“ Mechanismus unterbinden. Führt die Koordination eines zweiten Olefins zu einem stabilen Bisolefinkomplex als Intermediat (Abb. 66), so wird bei steigendem Propendruck die Polymerisationsmischung an **B** verarmen und das Kettenwachstum wird immer seltener über den Reaktionsweg $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D}^\ddagger \rightarrow \mathbf{A}$ erfolgen.

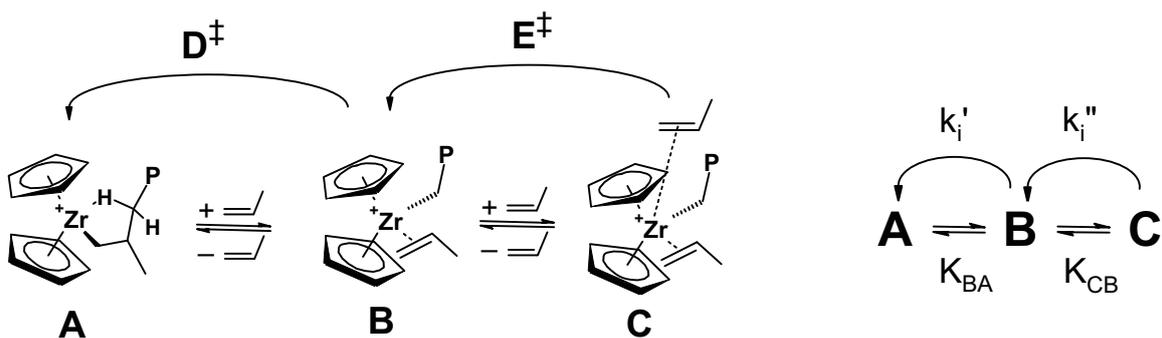


Abbildung 66 : Beteiligung eines zweiten Olefins durch Bildung eines stabilen Bisolefinkomplexes (C).

Für das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ergibt sich dann unter den selben Annahmen wie oben (stationärer Zustand durch Vernachlässigung von Initiierungsreaktionen, Kettenabbruch und irreversibler Desaktivierung):

$$v_P = k_i^{\parallel}[\mathbf{B}] + k_i^{\parallel}[\mathbf{C}] \quad (13)$$

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k_{AB}[\mathbf{A}][\text{Propen}] + k_{BA}[\mathbf{B}] + k_i^{\parallel}[\mathbf{B}] = 0 \quad (14)$$

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = -k_{BA}[\mathbf{B}] - k_i^{\parallel}[\mathbf{B}] - k_{BC}[\mathbf{B}][\text{Propen}] + k_{AB}[\mathbf{A}][\text{Propen}] + k_{CB}[\mathbf{C}] + k_i^{\parallel}[\mathbf{C}] = 0 \quad (15)$$

(14), (15) und $[\mathbf{A}] + [\mathbf{B}] + [\mathbf{C}] = [\text{Zr}]^0$:

$$[\mathbf{A}] = \frac{k_{CB}k_{BA} + k_{CB}k_i^{\parallel} + k_{BA}k_i^{\parallel} + k_i^{\parallel}k_i^{\parallel}}{a}[\text{Zr}]^0, \quad [\mathbf{B}] = \frac{k_{AB}(k_{CB} + k_i^{\parallel})[\text{Propen}]}{a}[\text{Zr}]^0, \\ [\mathbf{C}] = \frac{k_{AB}k_{BC}[\text{Propen}]^2}{a}[\text{Zr}]^0 \quad (16)$$

$$a = k_{AB}k_{BC}[\text{Propen}]^2 + k_{AB}(k_{CB} + k_i^{\parallel})[\text{Propen}] + k_{CB}k_{BA} + k_{CB}k_i^{\parallel} + k_{BA}k_i^{\parallel} + k_i^{\parallel}k_i^{\parallel}$$

(16) in (13) :

$$v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2 + \left(\frac{k_i^{\parallel}}{k_{BC}} + \frac{k_{CB}}{k_{BC}} \right) k_i^{\parallel}[\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + \frac{k_i^{\parallel} + k_{CB}}{k_{BC}}[\text{Propen}] + \frac{(k_i^{\parallel} + k_{CB})(k_{BA} + k_i^{\parallel})}{k_{AB}k_{BC}}}[\text{Zr}]^0 \\ \Leftrightarrow v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2 + (r_2 + K_{CB})k_i^{\parallel}[\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (r_2 + K_{CB})[\text{Propen}] + (r_1 + K_{BA})(r_2 + K_{CB})}[\text{Zr}]^0 \quad (17)$$

$$\text{mit } r_1 = \frac{k_i^{\parallel}}{k_{AB}}, r_2 = \frac{k_i^{\parallel}}{k_{BC}}, K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} = \frac{[\mathbf{A}][\text{Propen}]}{[\mathbf{B}]}, K_{CB} = \frac{k_{CB}}{k_{BC}} = \frac{[\mathbf{B}][\text{Propen}]}{[\mathbf{C}]}$$

Mit der Annahme, daß Olefinkoordinationen und -dissoziationen schneller als die Insertionsreaktionen verlaufen ($r_1 = r_2 = 0$) vereinfacht sich dies zu:

$$v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2 + K_{CB}k_i^{\parallel}[\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + K_{CB}[\text{Propen}] + K_{CB}K_{BA}}[\text{Zr}]^0 \quad (18)$$

Gleichung (17), wie auch (10), ergibt bei kleinen Monomerkonzentrationen eine Abhängigkeit höherer Ordnung von [Propen]. Vergleichen wir (der Einfachheit halber) die übersichtlicheren Gleichungen (12) und (18), die für den Fall eines schnellen, vorgelagerten Gleichgewichts der Olefinkoordination gelten, so wird deutlich, daß eine quadratische Abhängigkeit von der Monomerkonzentration beobachtet wird, falls $[\text{Propen}] \ll K_{\text{BA}}$ ist. Im Fall von (18) muß zusätzlich $[\text{Propen}]^2 \ll K_{\text{CB}} \cdot K_{\text{BA}}$ gelten. Ist die Olefinkoordination kein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht, sind die Bedingungen für eine quadratische Abhängigkeit etwas entschärft: Eine zu kleine Gleichgewichtskonstante der Olefindissoziation kann durch ein großes Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Insertion zu Olefinkoordination ausgeglichen werden. Auch hier muß die Insertion unter Beteiligung eines zweiten Olefins deutlich schneller sein ($k_i'' \gg k_i'$, bzw. $k_i'' \gg K_{\text{CB}} \cdot k_i'$).

In den von Marc-Heinrich Prosenc durchgeführten DFT-Rechnungen wird zwar ein Minimum für einen Bisolefinkomplex **C** beobachtet, das zweite Olefin befindet sich jedoch in einem nicht-bindenden Abstand von ca. 6 Å vom Metallzentrum.⁸¹ Die schwache nicht-kordinierende Wechselwirkung des zweiten Olefins mit dem π -Komplex (Abb. 64), die vielleicht am besten mit der Anwesenheit eines Olefins in der Solvathülle des Komplexes beschrieben wird, steht zwar der Beschreibung der relativen Konzentrationen einer solchen Spezies mittels einer Gleichgewichtskonstante wie in Abbildung 66 nicht im Wege, es mag aber unzulässig sein, dieses Gleichgewicht für die Spezies **A** zu vernachlässigen. Berücksichtigt man eine Olefin-solvatisierte Spezies **D**, die aus **A** gebildet wird, so wird das in Abbildung 67 gezeigte Reaktionsschema erhalten.

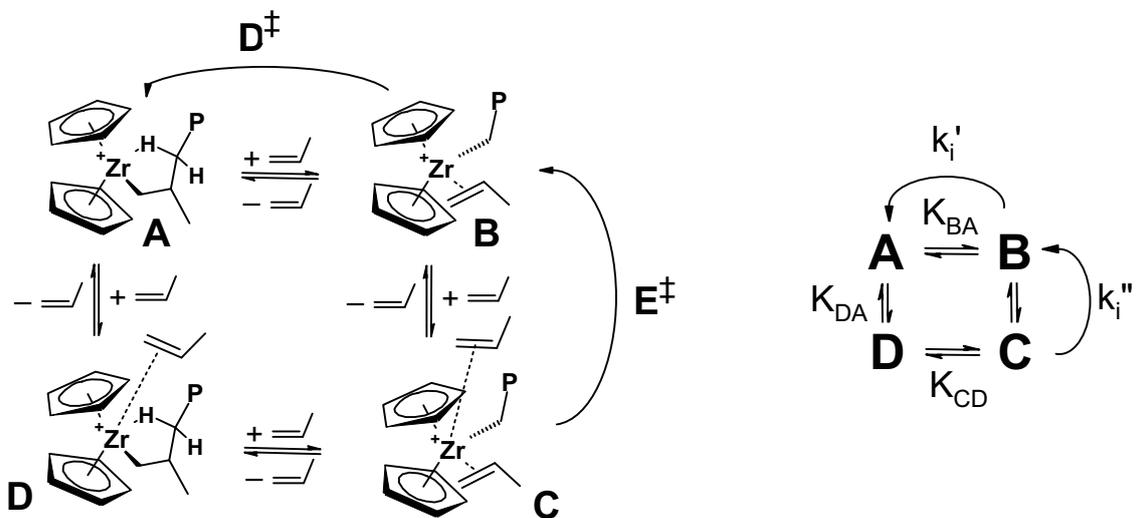


Abbildung 67 : Anwesenheit eines weiteren Monomerteilchens in der Solvathülle von **A** oder **B**.

Es ist anzunehmen, daß Änderungen der Solvathülle, also die Umwandlungen zwischen **A** und **D**, bzw. **B** und **C** praktisch ohne Aktivierungsbarriere ablaufen, so daß diese Spezies stets im Gleichgewicht vorliegen. Weiterhin soll angenommen werden, daß diese (Solvatations-)Gleichgewichte sich für **A** und **B** nicht unterscheiden, also $K_{DA} = K_{CB}$, und daß die Anwesenheit eines weiteren Monomers (in der Solvathülle) keinen Einfluß auf die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der Olefinkoordination und -dissoziation hat, also $k_{DC} = k_{AB}$ und $k_{CD} = k_{BA}$.

Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz :*

$$v_P = \frac{k_i^{\parallel} [\text{Propen}]^2 + K_{CB} k_i^{\perp} [\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (K_{BA} + K_{CB}) [\text{Propen}] + (r_1 + K_{BA}) K_{CB}} [\text{Zr}]^0 \quad (19)$$

$$r_1 = \frac{k_i^{\perp}}{k_{AB}}, K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}, K_{CB} = \frac{[\mathbf{B}][\text{Propen}]}{[\mathbf{C}]}$$

Soweit wurden nur Fälle betrachtet, in denen die Anwesenheit eines zweiten Olefins einen Einfluß auf die Aktivierungsbarriere der Insertion ausübt. Ebenso ist allerdings denkbar, daß die von Komplex **B** ausgehende Insertionsreaktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (unbeeinflusst von der Anwesenheit weiteren Monomers) zu einem kurzlebigen Intermediat **I** führt, das sich in einer schnellen Folgereaktion entweder intramolekular durch Umlagerung zu Spezies **A** oder durch Koordination eines Olefins zu Spezies **B** stabilisiert. In diesem Fall liefere die Insertion stets mit der selben Geschwindigkeit ab. Die Anwesenheit eines zweiten Olefins entscheidet allerdings über den weiteren Verlauf der Reaktion (Abb. 68). Die Wahrscheinlichkeit, mit der die jeweiligen Reaktionswege eingeschlagen werden, ergibt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der schnellen Abfangreaktionen in Abhängigkeit von der Propenkonzentration:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}}{p_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}}} = \frac{k_{\text{Reorganisation}}}{k_{\text{Koordination}} [\text{Propen}]} = \frac{r_{12}}{[\text{Propen}]} \quad (20)$$

* Alternativ kann die Bildung des Olefinkomplexes **B** aus dem Olefin-solvatisierten Komplex **D** erfolgen. Das mit diesem Reaktionsschema erhaltene Geschwindigkeitsgesetz ist im Wesentlichen allerdings mit Gleichung (19) identisch (siehe Kap. VI.3.1).

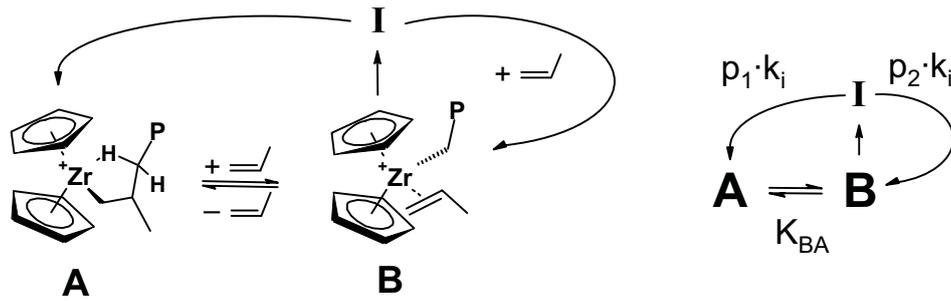


Abbildung 68 : Aufteilung des Insertionspfades nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in zwei schnelle Folgereaktionen.

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet in diesem Fall :

$$v_P = k_i [\mathbf{B}] \quad (21)$$

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k_{AB}[\mathbf{A}][\text{Propen}] + k_{BA}[\mathbf{B}] + p_1 k_i [\mathbf{B}] = 0 \quad (22)$$

Mit (20) und (22) folgt aus (21):

$$v_P = \frac{k_i [\text{Propen}]^2 + r_{12} k_i [\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (K_{BA} + r_{12}) [\text{Propen}] + (K_{BA} + r_1) r_{12}} [\text{Zr}]^0 \quad (23)$$

mit $r_1 = \frac{k_i}{k_{AB}}$, $r_{12} = \frac{k_{\text{Reorganisation}}}{k_{\text{Koordination}}}$, $K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}$

Vergleicht man die Gleichungen (23) und (19), so fällt die Übereinstimmung der beiden Gleichungen auf. Die Gleichgewichtskonstante K_{CB} in (19) entspricht hierbei dem Verhältnis der beiden Reaktionswege r_{12} in (23). Allerdings unterscheidet Gleichung (19) noch die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Insertionsreaktionen, während es in (23) nur noch eine Insertionsreaktion mit unterschiedlichem Endprodukt gibt.

Gleichung (23) kollabiert in ein Geschwindigkeitsgesetz mit einer maximalen Reaktionsordnung von 1 in Monomer, wenn die Einstellung des Olefinkoordinationsgleichgewichts schnell erfolgt und damit die Störung des Gleichgewichts durch die Insertion

vernachlässigbar wird, d. h. für den Grenzwert von $r_1 = 0$.^{*} Analoges gilt für (19), wenn wir zusätzlich $k_i^{\downarrow} = k_i^{\parallel}$ setzen.

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} \left(\frac{k_i [\text{Propen}]^2 + r_{12} k_i [\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (K_{BA} + r_{12}) [\text{Propen}] + (K_{BA} + r_1) r_{12}} [\text{Zr}]^0 \right) = \frac{[\text{Propen}]}{K_{BA} + [\text{Propen}]} k_i [\text{Zr}]^0 \quad (24)$$

2.2.3 Übersicht und Bewertung

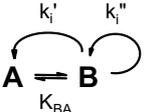
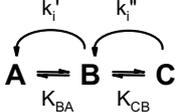
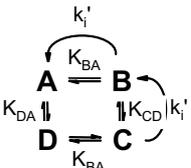
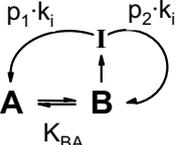
Die erhaltenen Geschwindigkeitsgesetze sind noch einmal in Tabelle 20 zusammengefaßt. In der letzten Spalte sind für den Grenzfall eines schnellen vorgeschalteten Gleichgewichts der Olefinkoordination, also $r_1 = r_2 = 0$, die möglichen Bereiche für die jeweiligen Konstanten gegeben. Diese gelten für den Fall, daß bei einer Monomerkonzentration von 1 M noch eine Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Monomerkonzentration größer als erster Ordnung beobachtet wird, wie dies experimentell z. B. bei der Propenpolymerisation mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{BzInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**40**) und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BzInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**41**) der Fall war.¹⁶⁶ Es scheint sinnvoll anzunehmen, daß $r_1 = k^{\downarrow}/k_{AB}$ und $r_2 = k^{\downarrow}/k_{BC}$, die für das Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten von Insertion und Olefinkoordination stehen, relativ kleine Werte annehmen, da theoretische Untersuchungen dahingehend übereinstimmen, daß die Koordination eines Olefins an ein Alkylmetallocenkation praktisch ohne nennenswerte Aktivierungsenthalpie verläuft.^{19,69,72,106}

Der Vergleich von Gleichungen (19) und (23) zeigt noch einmal die beiden hier betrachteten Begründungen für eine nicht-lineare Abhängigkeit von der Monomerkonzentration: Zum einen kann die Insertionsreaktion bei zwei beteiligten Monomerteilchen deutlich schneller sein ($k_i^{\parallel} > k_i^{\downarrow}$), zum anderen kann das Gleichgewicht zwischen **A** und **B** in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration durch die Insertion gestört werden ($r_1 > 0$). Unter der Annahme $r_1 \approx 0$ kann eine quadratische Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration nur realisiert werden, wenn die Insertion mit zwei beteiligten Olefinen schneller als die „konventionelle“ ist ($k_i^{\parallel} > k_i^{\downarrow}$, $k_i^{\parallel} > k_i^{\downarrow} \cdot K_{CB}$). In Gleichung (23), in der es aufgrund der Aufteilung des Reaktionspfades nach der Insertion nur eine Geschwindigkeitskonstante k_i für die Insertion gibt, sind die Bedingungen für eine quadratische

* Aufgrund der Einführung der Gleichgewichtskonstante $K_{BA} = k_{BA}/k_{AB}$ bedeutet $r_1 = 0$ nicht nur, daß $k_{AB} \cdot [\text{Propen}] \gg k_i$, sondern auch daß $k_{BA} \gg k_i$.

Abhängigkeit bei Propenkonzentrationen von ca. 1 M daher nicht zu erfüllen, falls $r_1 = 0$, d. h. falls ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht der Olefinkoordination, angenommen wird.

Tabelle 20: Geschwindigkeitsgesetze und mögliche Parameterbereiche bei Beteiligung eines zweiten Monomers am Reaktionsmechanismus.

	Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{v_P}{[\text{Zr}]^0} =$	Bedingungen für quadratisches Verhalten bei $c_P \approx 1, r_1 \approx 0, r_2 \approx 0$
	(10) $\frac{(k_i^{\parallel} c_P + k_i^{\parallel} c_P^2)}{c_P + K_{BA} + r_1}$	$k_i^{\parallel} > k_i^{\perp}$ $K_{BA} > 1$
	(17) $\frac{k_i^{\parallel} c_P^2 + (r_2 + K_{CB}) k_i^{\perp} c_P}{c_P^2 + (r_2 + K_{CB}) c_P + (r_1 + K_{BA})(r_2 + K_{CB})}$	$k_i^{\parallel} > \frac{1}{K_{BA}} k_i^{\perp}$ $K_{BA} \gg 1$ $K_{CB} \gg \frac{1}{K_{BA}}$
	(19) $\frac{k_i^{\parallel} c_P^2 + K_{CB} k_i^{\perp} c_P}{c_P^2 + (K_{BA} + K_{CB}) c_P + (K_{BA} + r_1) K_{CB}}$	$k_i^{\parallel} > k_i^{\perp} \cdot K_{CB}$ $K_{CB} \gg 1$ $K_{BA} \gg 1$
	(23) $\frac{k_i c_P^2 + r_{12} k_i c_P}{c_P^2 + (K_{BA} + r_{12}) c_P + (K_{BA} + r_1) r_{12}}$	$K_{BA} \gg 1$ $r_{12} < 1$ widerspricht $r_{12} \gg 1$

A : olefin-freie Spezies, **B** : Olefin- π -Komplex, **C** : Spezies mit 2 Olefinen, **D** : A mit einem zweiten Olefin in der Solvathülle.

$$r_1 = \frac{k_i^{\perp}}{k_{AB}}, r_2 = \frac{k_i^{\parallel}}{k_{BC}}, K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}, K_{CB} = \frac{k_{CB}}{k_{BC}}, c_P = [\text{Propen}]$$

Bei allen Geschwindigkeitsgesetzen ist zwingende Voraussetzung für eine nicht-lineare Reaktionsordnung in Monomer, daß entweder die Gleichgewichtskonstante $K_{BA} \gg 1$ oder alternativ $r_1 \gg 1$ ist. Beides steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus *ab initio* Rechnungen, die eine schnelle ($r_1 \ll 1$), exotherme und höchstwahrscheinlich auch exergonische ($K_{BA} \ll 1$) Olefinkoordination an Zirkonocen-kationen vorhersagen.^{19,69,72,106} Eine möglicher Grund für diese Diskrepanz könnte die Anwesenheit stabiler, polymerisationsinaktiver (oder langsam polymerisierender) Nebenprodukte im Gleichgewicht mit **A** sein. Da diese Spezies ebenso

wie **A** kein koordiniertes Olefin besitzen, würde ihre Anwesenheit, falls energetisch günstiger als **A**, zu hohe Werte für K_{BA} vortäuschen.

2.2.4 Simulation experimenteller Daten

Erste kinetische Simulationen wurden anhand des Reaktionsschemas in Abbildung 66 und mit Gleichung (18) durchgeführt, mit der Näherung, daß die Einstellung der Olefinkoordinationsgleichgewichte schneller als die Insertion erfolgt. Als Grundlage dienten die von Jüngling et al. erhaltenen Ergebnisse der Propenpolymerisation mit *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂/MAO (**41**),¹⁶⁶ wie sie auch von Fait et al. benutzt wurden.¹⁶⁷ Aufgrund der Überparametrisierung der Funktion (5 Datenpunkte bei 4 Variablen) und der gegenseitigen Abhängigkeiten der Parameter (je höher z. B. K_{BC} , desto kleiner konnte k_i^{\parallel} im Vergleich mit k_i^{\perp} sein) war die Bestimmung einer „optimalen Lösung“ nicht möglich. Durch Fixierung einzelner Variablen konnten allerdings Grenzbereiche für die einzelnen Parameter ermittelt werden:

- Die höchstmögliche Polymerisationsgeschwindigkeit (k_i^{\parallel}) muß mindestens das 5-fache der maximal beobachteten experimentellen Polymerisationsrate (ca. 2000 s⁻¹) betragen, ansonsten zeigte die simulierte Kurve eine Sättigung bei hohen Propenkonzentrationen, die experimentell nicht beobachtet wurde.
- Da keine bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Zirkonocen-Olefin- π -Komplex und dem zweiten Monomerteilchen existieren, scheint es sinnvoll anzunehmen, daß die Anwesenheit eines zweiten Olefins rein zufällig ist. In einer homogenen 1 molaren Propenlösung beträgt die statistische Wahrscheinlichkeit ein Olefin im Abstand von ca. 5-6 Å vom Metallzentrum vorzufinden ungefähr 50%, was einem Wert von $K_{CB} \approx 1$ M entspricht. Unter dieser Voraussetzung muß das Verhältnis $k_i^{\parallel}/k_i^{\perp}$ größer eins sein (≥ 5), d. h. das zweite Olefin muß einen merklichen, stabilisierenden Einfluß auf den Übergangszustand haben, um sinnvolle Werte für K_{CB} und eine akzeptable Reproduktion der experimentellen Daten zu erhalten.
- Die Dissoziationskonstante für die Koordination des ersten Olefins K_{BA} muß stets >10 sein, so daß der relative Anteil von **B** in der Polymerisationsmischung ($[B] / [Zr]^0$) stets klein ist.

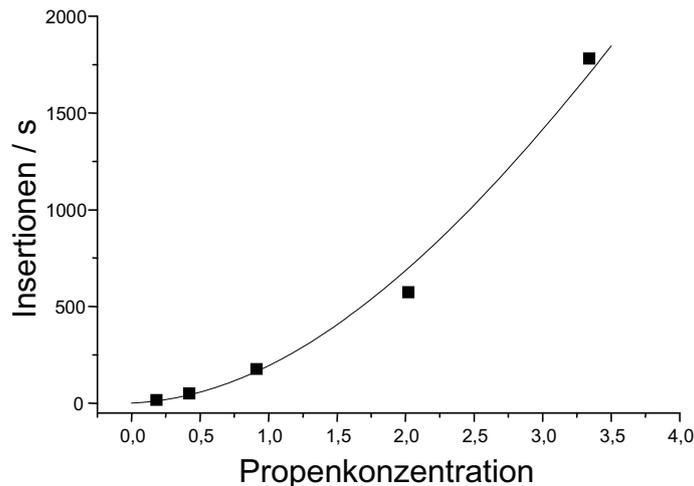


Abbildung 69 : Simulation der experimentellen Aktivitäten für **41** (in Insertionen/(s·Zr-Atom)) aus Ref. 166 nach Gleichung (18) mit $k_i = 3000 \text{ s}^{-1}$, $k_i^{\parallel} = 5 \times k_i^{\perp} = 15000 \text{ s}^{-1}$, $K_{BA} = 100 \text{ mol/L}$ und $K_{CB} = 1 \text{ mol/L}$.

Eine Polymerisationsrate von mindestens 10000 s^{-1} (entsprechend $\Delta G_{298\text{K}}^{\ddagger} \approx 50 \text{ kJ/mol}$) ist durchaus vorstellbar. Die mittels *ab initio*-Methoden berechneten Insertionsbarrieren liegen mit Werten von $\Delta E^{\ddagger} \approx 2\text{-}25 \text{ kJ/mol}$ deutlich darunter (siehe Kap. III.1), für die Aktivierungsentropie lassen sich ca. $100 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ abschätzen.²⁵⁸ Die erhaltenen Zahlenwerte für $K_{BA} = [\mathbf{A}] \cdot [\text{Propen}] / [\mathbf{B}]$ sind mit $K_{BA} > 10$ allerdings nicht mit der berechneten hohen Exothermie der Olefinkoordination vereinbar und bestätigen die oben geschilderten Einschränkungen dieses kinetischen Modells.

2.2.5 Verhalten bei hohen Propenkonzentrationen

Während die Polymerisationsgeschwindigkeit nach den Gleichungen (17), (19) und (23) bei ausreichend hoher Monomerkonzentration eine Sättigung erfährt (wobei dieser Sättigungsbereich allerdings u. U. jenseits physikalisch möglicher Monomerkonzentrationen liegt), sollte sie nach Gleichung (10) bei hohem Monomeranteil linear mit der Monomerkonzentration steigen. Auch für Gleichgewichtssysteme, wie sie für die Gleichungen (17), (19) und (23) in Abb. 65-68 beschrieben worden sind, erhält man eine (theoretisch) unbegrenzt steigende Polymerisationsgeschwindigkeit, sofern in der Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes die Näherung eines unerschöpflichen Reservoirs an nicht-aktiver Katalysatorspezies gemacht wird.*

* Diese Näherung wurde hier bei der Herleitung von (17), (19) und (23) vermieden, ist aber in der Literatur häufiger zu finden.^{167,329}

Obwohl diese Näherung die landläufige Vorstellung widerspiegelt, daß nur ein Bruchteil der Katalysatorzentren tatsächlich polymerisationsaktiv ist, gibt es experimentelle Hinweise darauf, daß tatsächlich ein Sättigungseffekt innerhalb realisierbarer Monomerkonzentrationen eintritt. Ein Übergang zu 0. Ordnung in Monomerkonzentration ist für heterogene Katalysatoren bei tiefen Temperaturen beobachtet worden.³⁵⁶ Auch bei homogenen Metallocenkatalysatoren flacht das Aktivitätsprofil bei höheren Monomerkonzentrationen häufig ab.^{349,357} Allerdings handelt es sich hier um zeitgemittelte Aktivitäten. Aus diesem Grund können experimentelle Ursachen wie eine Zersetzung des Katalysators durch ungenügenden Wärmetransfer, Heterogenisierung der Reaktionsmischung durch ausfallendes Polymer, starke Änderung des Reaktionsmediums durch gelöstes Polymer und Diffusionsbeschränkungen von der Gasphase in die flüssige Phase nicht ausgeschlossen werden. Auf eine Diskussion dieses Effekts wurde daher explizit verzichtet.³⁴⁹

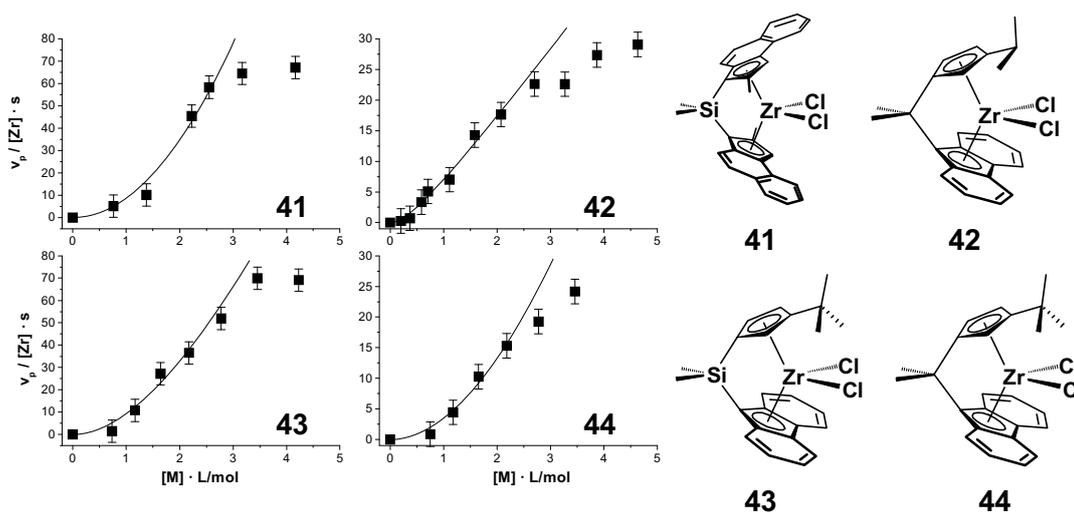


Abbildung 70 : Maximale Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration für die Propenpolymerisation mit **41-44** (Fehlerbereiche abgeschätzt nach Ref. 290), die Linien geben die Interpolation mit $y = ax^2/(x+b)$ für $[M] < 2.5 \text{ mol/L}$ wieder.

Durch eine standardisierte Reaktionsführung und durch die Ermittlung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit als Maßstab für die Aktivität (ermittelt aus der maximalen Propenaufnahme) konnten Fink und Mitarbeitern diese Probleme vermeiden (*vide supra*).²⁹⁰⁻²⁹² Die auf Insertionen pro Zirkon und Sekunde umgerechneten maximalen Aktivitäten für die Propenpolymerisation mit den Katalysatoren **41-44** sind in Abbildung 70 dargestellt. Die Polymerisationszeiten bis zum Erreichen dieses Zeitpunkts waren hinreichend kurz, um eine Heterogenisierung durch ausfallendes Polymer oder eine deutliche Veränderung des Reaktionsmediums durch gebildetes Polypropen auszuschließen (Tabelle 21).^{358,359}

Tabelle 21. Polymerisationsbedingungen^a

Komplex	[Zr]·L/mol	[Al]:[Zr]	Temperatur
Me ₂ Si(2-Me-Benz[e]indenyl)ZrCl ₂ , 41	4,1·10 ⁻⁶	1755	25°C
Me ₂ C(ⁱ PrpC ₅ H ₃)(flu)ZrCl ₂ , 42	4,2·10 ⁻⁵	210	25°C
Me ₂ Si(^t BuC ₅ H ₃)(flu)ZrCl ₂ , 43	1,75·10 ⁻⁵	8400	25°C
Me ₂ C(^t BuC ₅ H ₃)(flu)ZrCl ₂ , 44	4,37·10 ⁻⁵	2700	25°C

^a siehe Ref. 290-292,358.

Für alle untersuchten Katalysatoren **41-44** wird eine Reaktionsordnung >1 für kleine Konzentrationen an Monomer beobachtet, während bei hohen Monomerkonzentrationen eine Sättigung der Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt. Der Sättigungseffekt ist am ausgeprägtesten bei Katalysator **41**: die maximale Polymerisationsrate scheint bei Propenkonzentrationen oberhalb von 4 mol/L unabhängig von der Monomerkonzentration zu sein. Angesichts der Ungenauigkeiten in der maximalen Polymerisationsrate* kann nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, daß bei **42-44** ein Sättigungseffekt vorliegt. Bei allen vier Katalysatoren ist allerdings ein Abflachen der Kurve zu beobachten: Abbildung 70 zeigt die Interpolation der Datenpunkte mit $[M] < 2.5$ mol/L mit einer einfachen Funktion $y = ax^2/(x+b)$, Abbildung 71 die ersten Ableitungen der experimentellen maximalen Polymerisationsraten. In beiden Darstellungen wird deutlich, daß Sättigung bei allen Katalysatoren auftritt, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß.

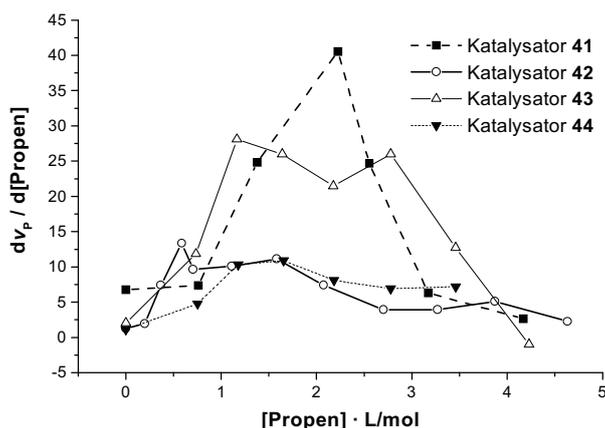


Abbildung 71 : Erste Ableitungen der maximalen Polymerisationsraten von **41/MAO-44/MAO** in Abhängigkeit von der Propenkonzentration.

* Die Fehlerbereiche in Abb. 70 sind abgeschätzt aus den Angaben der Autoren über die generelle Reproduzierbarkeit der Bestimmung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit (ca. 10%).^{290,358} Da die Meßwerte zum Großteil Einzelexperimente sind, können Ausreißer mit Fehlern >10% nicht ausgeschlossen werden.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß aufgrund einer kleineren Katalysatorkonzentration bei den Experimenten mit **41** der absolute Propenumsatz bei gleichen experimentellen Bedingungen stets geringer war als z. B. bei Komplex **42**.²⁹⁰ Physikalische Ursachen, wie maximaler Gasfluß und Phasentransferprobleme können somit als Ursache für den Sättigungseffekt ausgeschlossen werden. Auch Änderungen des Reaktionsmediums durch entstehendes Polypropen sind als Ursache unwahrscheinlich, da wiederum der Katalysator mit dem größten Sättigungseffekt die kleinste Menge an Polypropen produziert hat. Eine weitere externe Ursache für den Sättigungseffekt könnte eine Änderung der Lösungsmiteleigenschaften sein, falls z. B. die Polymerisation in Propen langsamer erfolgt als in Toluol. Der beobachtete Effekt erscheint jedoch zu groß für einen Wechsel von Toluol zu einer Toluol/Propen-Mischung. Bei homogenen Titan-Katalysatoren führt ein völliger Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu Dichlormethan nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Aktivität um einen Faktor von 1,2; bei einem Wechsel von Toluol zu n-Hexan verringert sie sich auf 60%.²⁹² Auch ist auffällig, daß die Sättigung von Komplex **41** mit Propen bei 25°C unterhalb von 4 mol/L beobachtbar ist,²⁹⁰ während bei 40°C die experimentell beobachtete Polymerisationsgeschwindigkeit bis 3,5 mol/L ansteigt.¹⁶⁶ Dies stimmt mit einer entropisch benachteiligten Bildung des Olefin- π -Komplexes überein. Der beobachtete Sättigungseffekt scheint daher im Mechanismus der Polymerisation begründet zu sein. Geschwindigkeitsgesetze für ein kinetisches Modell der Polymerisation sollten daher einen endlichen Grenzwert bei hohen Monomerkonzentrationen aufweisen.

3 Simulation von Polymerisationskinetiken

3.1 Entwicklung eines genetischen Algorithmus

Bereits für das einfache kinetische Modell in Abbildung 69, mit der zusätzlichen Vereinfachung, daß es sich bei den Olefinkoordinationen um schnelle vorgelagerte Gleichgewichte handelt, mußten nach Gleichung (18) vier Variablen aus den erhaltenen Daten extrapoliert werden. Da hierfür nicht genügend Datenpunkte zur Verfügung standen, war es nicht möglich, alle Variablen gleichzeitig zu optimieren. Ein größeres Problem ist allerdings die gegenseitige Abhängigkeit der Variablen untereinander. So kann im obigen Fall ein kleiner Wert für K_{BA} durch eine Vergrößerung von K_{CB} kompensiert werden. Für kompliziertere kinetische Zusammenhänge mit einer größeren Zahl an Parametern ist eine stärkere gegenseitige Abhängigkeit der Parameter und eine Vergrößerung der damit verbundenen Probleme zu erwarten. In diesen Fällen gibt es daher nicht nur eine optimale Kombination von Geschwindigkeitskonstanten, sondern beliebig viele gleichberechtigte Lösungen. Normale Optimierungsverfahren, die auf der Minimierung des Fehlerquadrats beruhen, würden aufgrund der Vielzahl möglicher Lösungen selbst dann scheitern, wenn ein ausreichendes Daten-Parameterverhältnis vorliegen würde.

Eine Alternative zu Fehlerminimierungsmethoden sind genetische Algorithmen.³⁶⁰ Im Unterschied zur Fehlerminimierung wird hier nicht eine einzelne Lösung zielgerichtet optimiert, sondern eine ganze Gruppe von Lösungen durch zufällige Veränderungen. Da aus den einzelnen Teillösungen keine Richtung für den nächsten Verfeinerungsschritt extrapoliert werden muß, braucht die zu optimierende Funktion weder stetig noch ableitbar zu sein und ein schlechtes Daten-Parameter-Verhältnis stellt kein mathematisches Problem da. Statt dessen wird eine Gruppe von Lösungen anhand eines einfachen Erfolgswertes beurteilt (z. B. anhand der Abweichung der interpolierten Kurve von den Meßwerten) und gute Lösungen erhalten eine höhere Fortpflanzungswahrscheinlichkeit im nächsten Optimierungszyklus. In einem traditionellen genetischen Algorithmus werden sich die einzelnen Lösungen in der Gruppe immer ähnlicher, bis die beste Lösung die gesamte Gruppe dominiert.

Von Interesse ist hier jedoch nicht eine einzelne Lösung,* die eventuell stellvertretend für beliebig viele andere steht, sondern die Grenzen, in denen sich einzelne Parameter

* Unter einer Lösung wird im Folgenden eine Kombination von optimierten Geschwindigkeitskonstanten

variieren lassen, ohne daß sich die Qualität der Simulation signifikant ändert, sowie systematische Zusammenhänge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten. Aus diesem Grund mußte verhindert werden, daß der genetische Algorithmus auf eine einzelne Lösung konvergiert. Dazu wurden die Lösungen nach bestimmten Kriterien (s. u.) gruppiert und nur die beste Lösung einer Gruppe wurde übernommen. Weiterhin wurde ein sogenanntes Eliterverfahren verwendet:³⁶⁰ Ein gewisser elitärer Bruchteil der Lösungen hat nicht nur eine erhöhte Wahrscheinlichkeit weitervererbt zu werden, sondern wird unverändert in den nächsten Zyklus übernommen. Vorgefertigte Programme für genetische Algorithmen sind zwar erhältlich, die Anpassungen für die hier notwendige Gruppierung wären aber zu aufwendig gewesen. Statt dessen wurde ein genetischer Algorithmus nach Standardprozeduren³⁶⁰ programmiert, von denen die einzig ungewöhnliche die Gruppierung der Lösungen war.

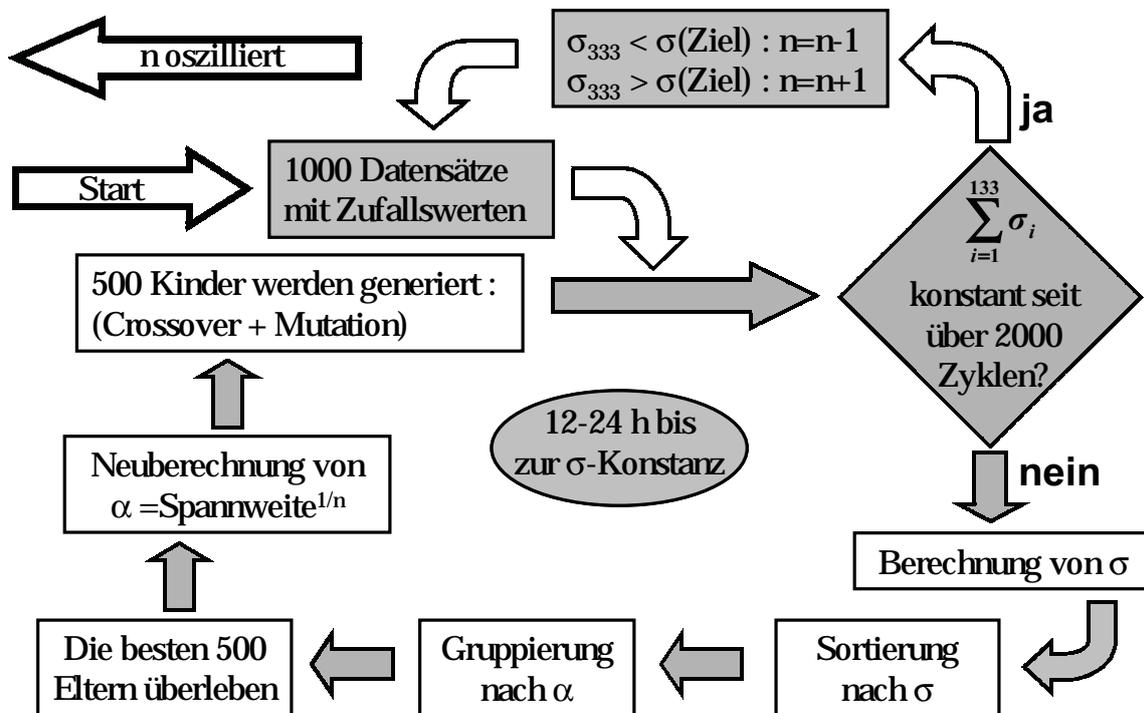


Abbildung 72 : Schematischer Ablauf des genetischen Algorithmus.

3.1.1 Codierung der Parameter, Handhabung von Grenzen

Abbildung 72 zeigt den schematischen Aufbau des Programms. Die Lösungsmenge bestand typischerweise aus 500 Datensätzen der „Eltern“ zu denen noch einmal 500 Datensätze für die erzeugten „Kinder“ kamen. Ein Datensatz entspricht einer Lösung des

verstanden, mit deren Hilfe die experimentellen Daten bei einem gegebenen Geschwindigkeitsgesetz reproduziert werden können.

Problems, d. h. er enthält alle zu optimierende Werte. Für das kinetische Schema in Abbildung 66 und das Geschwindigkeitsgesetz (18) wären dies z. B. K_{BA} , K_{CB} , $k_i^|$ und das Verhältnis $k_i^||/k_i^|$. Die Eingabe einer oberen und unteren Begrenzung ist für jeden Parameter möglich, ansonsten werden vom Programm numerische Grenzen zwischen 10^{-30} und 10^{30} unabhängig von der jeweiligen Einheit gewählt. Die Zahlenwerte werden dezimal codiert; dies ist bei rein numerischen Problemen einer binären Codierung u. U. überlegen.³⁶⁰

3.1.2 Bestimmung des Erfolgswerts und Gruppierung der Ergebnisse

1000 Datensätze (500 Eltern, 500 Kinder) werden durch einen Zufallsgenerator erzeugt und in den evolutionären Zyklus eingeschleust. Dieser beginnt mit der Berechnung des Erfolgswerts σ für jeden Datensatz. Als Erfolgswert ist prinzipiell jeder Wert geeignet, der sich bei verbesserter Übereinstimmung von Simulation und Experiment in eine definierte Richtung ändert. Hier wurde die Differenz von Simulation und Experiment für die Datenpunkte als auch für ihre ersten Ableitungen (in geeigneter Gewichtung, siehe Exp. Teil) in Form einer Standardabweichung berechnet und auf den Mittelwert der Datenpunkte normiert, um eine gewisse Vergleichbarkeit der Simulationen für unterschiedliche Katalysatoren zu erreichen. Die erste Ableitung wurde sowohl für die Datenpunkte als auch für die Simulationskurve aus den gewichteten Sekantensteigungen nach Gleichung (25) berechnet.

$$y_i^| = \frac{\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \frac{1}{x_i - x_{i-1}} + \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \frac{1}{x_{i+1} - x_i}}{x_{i+1} - x_{i-1}} \quad (25)$$

Nach einem Sortierschritt folgt der zeitaufwendigste Teil des Evolutionszyklus: die Datensätze müssen untereinander verglichen werden, um zu überprüfen, ob sie einander so ähnlich sind, daß sie in einer Gruppe zusammengefaßt werden. Gruppirt werden Datensätze, die in allen Parametern um weniger als einen Faktor α variieren. Eine deutliche Erhöhung der Programmgeschwindigkeit könnte durch eine Optimierung dieses Programmschritts erreicht werden. Bisherige Versuche, z. B. eine Voreinteilung in Klassen vorzunehmen und dann nur diese kleineren Klassen zu durchsuchen, führten nicht zum Erfolg.

3.1.3 Evolution der Lösungen

Von den (im Rahmen von α) unabhängigen Datensätzen werden die 500 besten als Eltern in die neue Generation übernommen. Aus diesen Eltern werden 500 neue Kinder generiert. Hierbei wird durch Zufallsauswahl (mit leichter Bevorzugung der Datensätze mit besseren Erfolgswerten) unter den Eltern ein Datensatz ausgewählt und erfährt mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit die folgenden Änderungen:

1. Crossover (25% Wahrscheinlichkeit) : Ein zweiter Datensatz wird unter den Eltern ausgewählt und beide Datensätze tauschen willkürlich ihre Werte für die einzelnen Parametern untereinander aus. Ein Crossover liefert zwei Kinder-Datensätze, die beide auch die folgenden Mutationen durchlaufen.
2. Kleine Mutation (30% Wahrscheinlichkeit pro Parameter) : Der jeweilige Parameter wird mit einer Zufallszahl von 0,5-2 multipliziert.
3. Große Mutation (2% Wahrscheinlichkeit) : Der jeweilige Parameter wird mit einer Zufallszahl multipliziert, deren Bereich nur dadurch eingeschränkt wird, daß die numerischen oder manuell eingestellten Beschränkungen für die einzelnen Parameter nicht überschritten werden.

Die hier programmierten „evolutionären Schritte“ sind nicht die des klassischen genetischen Algorithmus. Typischerweise werden beim Crossover zwei binär oder dezimal codierte Datensätze an einem zufällig bestimmten Crossover-Punkt geschnitten und dann miteinander rekombiniert. Auch die Mutation erfolgt zwar zufallsgesteuert, aber nicht mit multiplikativer Wirkung, sondern durch Invertierung einzelner Bits. Ein genetischer Algorithmus, der die klassischen Formen des Crossovers und der Mutation nutzt, ist ebenfalls programmiert worden. Er lieferte zwar die selben Ergebnisse, benötigte allerdings deutlich mehr Zyklen bis zur Konvergenz. Da das Verhältnis von Population (Anzahl der Datensätze) zu Lösungsmenge hier maximal 2-3 beträgt, ist wenig Spielraum für „rein zufällige“ Optimierungsschritte vorhanden. Dies könnte mit einer Vergrößerung des Verhältnisses von Population zu Lösungsmenge auf 100 zu 1 oder größer ausgeglichen werden. Da die zeitaufwendige Kontrolle auf identische Lösungen jedoch mit dem Quadrat der Populationsgröße skaliert, ist dies nicht praktikabel. Die hier gewählten Evolutionsalgorithmen führen zu einer schnelleren

Konvergenz, dies allerdings auf Kosten der Fähigkeit, zuverlässig den gesamten Parameterraum zu überprüfen. Bei wiederholten Optimierungen wurden jedoch stets die selben Lösungen erhalten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der genetische Algorithmus das globale Minimum findet.

3.1.4 Ende der Optimierung und Anpassung des Gruppierungskriteriums

Nach jedem Zyklus wird das Gruppierungskriterium α_i für jeden Parameter über die n -te Wurzel der Parameterspannweite* neu bestimmt, wobei n während der Optimierung konstant bleibt. Die Optimierung wird gestoppt, wenn über 2000 Zyklen hinweg keine Verbesserung mehr innerhalb der 133 besten Datensätze erreicht wird. Anschließend wird überprüft, ob sich die besten 333 Lösungen (2/3 der Elternmenge) innerhalb eines bei Programmstart definierten Bereichs für den Erfolgswert σ befinden.** Wird der vorgegebene Erfolgswert überschritten, so war die Einteilung in Gruppen zu grob und die Zahl der Unterteilungen der Parameter (n) wird vergrößert; dies führt zu einem kleineren Gruppierungskriterium α_i . Wird der vorgegebene Erfolgswert nicht erreicht, so wird n verkleinert. Alle Eltern-Lösungen werden zur Ergebnismenge geschrieben und der genetische Algorithmus mit dem neuen Wert von n erneut gestartet. Die gesamte Optimierung wird beendet, sobald n zu oszillieren beginnt. Aus der Ergebnismenge, die aus den optimierten Datensätzen aller Durchläufe besteht, können mit Hilfe eines weiteren Hilfsprogramms für die optimierten und für daraus abgeleitete Parameter minimale und maximale Werte innerhalb eines gewünschten σ -Bereichs berechnet werden. Gleichzeitig werden maximale und minimale Polymerisationsaktivitäten und relative Konzentrationen der beteiligten Spezies in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration ausgegeben.

3.2 Phänomenologische Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der maximalen Polymerisationsaktivitäten

Solange das Monomer nur an dem einfachen Koordinationsgleichgewicht $A + \text{Monomer} \rightleftharpoons B$ beteiligt ist, sollte eine einfache Sättigungskinetik der Form

* Parameterspannweite = Maximalwert/Minimalwert des jeweiligen Parameters, wobei nur Datensätze bis zum gewünschten maximalen Erfolgswert σ berücksichtigt werden.

** Der Bereich von 2/3 der Elternmenge wurde gewählt, da durch die dynamische Anpassung des Gruppierungskriteriums in einigen Zyklen weniger als 500 unabhängige Lösungen erhalten werden.

$v_P = k \cdot [\text{Zr}] \cdot [\text{Olefin}] / (K + [\text{Olefin}])$ beobachtet werden, wobei aufgrund von *ab initio*-Rechnungen angenommen wird, daß die Olefinkoordination nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.^{19,69,72,106} Beteiligt sich das Monomer allerdings an weiteren Des- und Reaktivierungsreaktionen, die die Konzentration der aktiven Spezies bestimmen, so werden gebrochen-rationale Geschwindigkeitsgesetze in der Form von Gleichung (26) erhalten:^{167,354}

$$v_P = \frac{a_n [\text{M}]^n + a_{n-1} [\text{M}]^{n-1} + \dots + a_1 [\text{M}]}{[\text{M}]^n + b_{n-1} [\text{M}]^{n-1} + \dots + b_0} [\text{Zr}]_0 \quad (26)$$

Akzeptable Werte für die Konstanten a_i und b_i , ermittelt mit Hilfe des oben beschriebenen genetischen Algorithmus, sind in Tabelle 22 zusammengefaßt, eine graphische Darstellung der jeweils besten Lösung für $n = 2$ und $n = 3$ findet sich in Abbildung 73.

Tabelle 22. Mögliche Werte für die Konstanten a_i und b_i in den Lösungen der Gleichung (26) mit $\sigma < 1,05 \cdot \sigma_{\min}$.

Kat.	n^a	a_n	a_{n-1}	a_{n-2}	b_{n-1}	b_{n-2}	b_0	σ_{\min}
41	2	114-115	$10^{-5}-1$			$10^{-5}-0,03$	8,1-8,3	0,225
41	3	84-89	$10^{-5}-25$	$10^{-5}-10$	$10^{-5}-0,01$	$10^{-5}-0,1$	11-14	0,169
42	2	33-38	$10^{-5}-3$			0,2-1	2,6-3	0,114
42	3	49-54	$10^{-5}-1$	$10^{-5}-0,5$	3,1-3,7	$10^{-5}-0,2$	1,7-2	0,098
43	2	110-117	$10^{-5}-6$			$10^{-5}-0,3$	8-9	0,108
43	3	97-146	$10^{-5}-14$	$10^{-5}-3$	$10^{-5}-3$	$10^{-5}-5$	5-13	0,095
44	2	40	$10^{-5}-0,1$			$10^{-5}-0,01$	8	0,092
44	3	36-41	$10^{-5}-2$	$10^{-5}-0,7$	1-2	$10^{-5}-0,3$	8-10	0,044

^a maximale Reaktionsordnung (n) in der Monomerkonzentration in Gleichung (26).

Die experimentellen Daten können mit einem Geschwindigkeitsgesetz mit $n = 3$ im Rahmen der Fehlergenauigkeit reproduziert werden, während für $n = 2$ die Krümmung der Kurve bei kleinen Monomerkonzentrationen systematisch unterschätzt wird (Abb. 73). Die verbesserte Übereinstimmung des Geschwindigkeitsgesetzes bei höherer Reaktionsordnung in der Monomerkonzentration ist nicht auf die vergrößerte Anzahl an Parametern zurückzuführen. Bei allen Katalysatoren beeinflussen die Parameter a_n und b_0 die Form der berechneten Kurve am stärksten, wobei Parameter a_n der maximalen

Polymerisationsgeschwindigkeit im Bereich hoher Monomerkonzentrationen entspricht. Um eine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration größer eins zu erhalten, muß $b_0 > [M]^n$ sein, während im Sättigungsfall $b_0 < [M]^n$ gilt. Der Wendepunkt der sigmoidalen Kurven in Abb. 73 liegt infolgedessen bei $[M] \approx b_0^{1/n}$. Die verbleibenden Parameter können in weiten Grenzen variieren, solange sie nicht deutlich größer als a_n oder b_0 werden (Tab. 22).

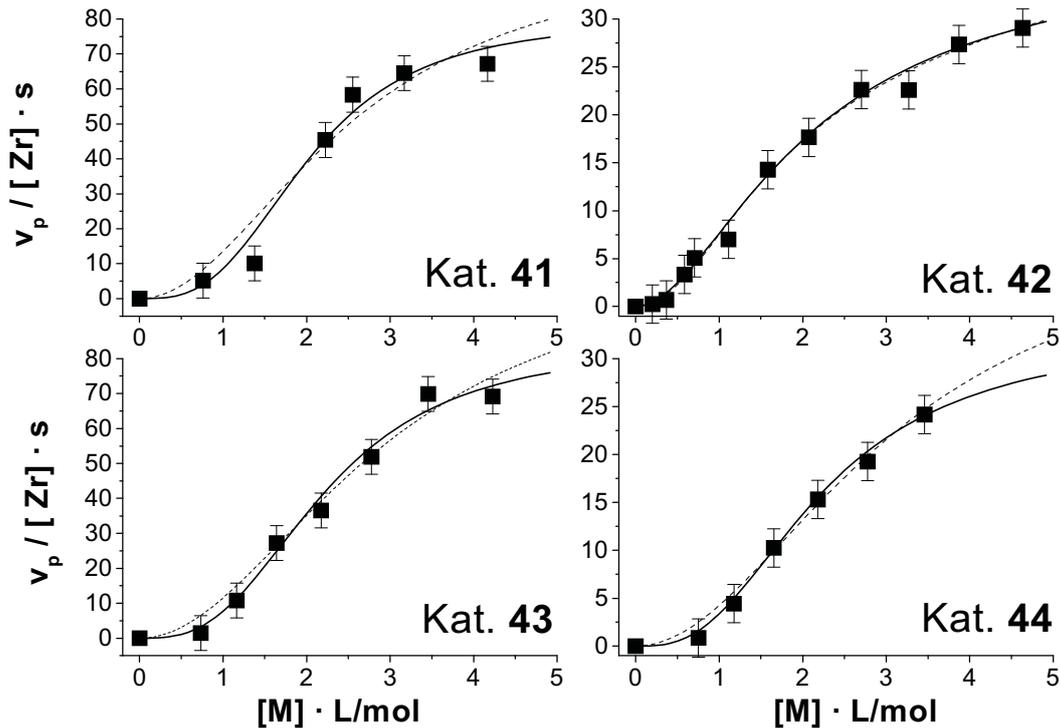


Abbildung 73: Simulation der experimentellen Daten mittels Gleichung (26) für $n = 2$ (gestrichelte Linien) und $n = 3$ (durchgezogene Linien).

Infolgedessen werden für $n = 3$ auch dann bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erhalten, wenn nur die Konstanten a_n und b_0 verfeinert und alle anderen Parameter gleich 0 gesetzt werden. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit für Katalysator **41**, z. B., wechselt von einer nahezu quadratischen Abhängigkeit ($b_0 < [M]^n$) bei 0,8 mol/L Propenkonzentration zu einem Sättigungsverhalten ($b_0 > [M]^n$) bei 4,2 mol/L. Während der kubische Term $[M]^3$ in diesem Konzentrationsbereich von 0,5-74 mol³/L³, d. h. um einen Faktor von ca. 150, variiert, ändert sich $[M]^2$ nur um einen Faktor von ca. 25.

Aufgrund der starken Krümmung der Kurve für Katalysator **41** verbessert sich die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Polymerisationsaktivitäten

weiter, wenn die maximale Reaktionsordnung in Gleichung (26) auf $n = 4$ erhöht wird, die Verbesserungen liegen allerdings schon innerhalb des experimentellen Fehlers. Für die Katalysatoren 42-44 wird keine signifikante Verbesserung mehr beobachtet (Abb. 74). Extreme Krümmungen in den sigmoidalen Abhängigkeiten der maximalen Polymerisationsrate von der Monomerkonzentration lassen sich daher mit höheren maximalen Reaktionsordnungen in der Monomerkonzentration besser reproduzieren. Insbesondere für Katalysator 41 sollte die Reaktionsordnung in Monomer mindestens 3 betragen, während für 42-44 Geschwindigkeitsgesetze mit $n = 2$ bereits akzeptable Übereinstimmungen ergeben könnten.

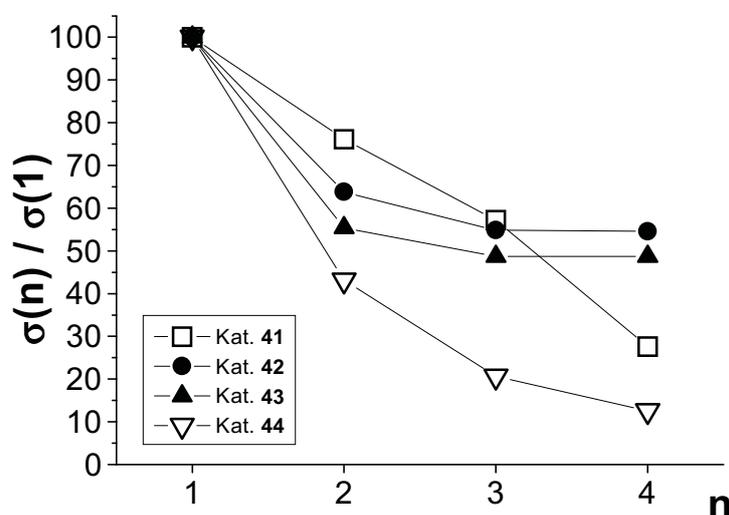


Abbildung 74 : Relative σ -Werte erhalten für Gleichung (26) in Abhängigkeit von der maximalen Reaktionsordnung in Monomer n .

3.3 Alternative Reaktionsmodelle zur Reproduktion der nicht-linearen Monomerabhängigkeit

Im Folgenden sollen verschiedene Reaktionsschemata und die daraus resultierenden Geschwindigkeitsgesetze auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Daten untersucht werden. Zusätzlich zu der normalerweise angenommenen reversiblen Bildung eines Olefinkomplexes **B** aus dem Olefin-freien Insertionsprodukt **A** sollen verschiedene Elementarreaktionen berücksichtigt werden, die zu einer Reaktionsordnung in Monomer größer eins beitragen könnten:

1. Ausgehend von Berechnungen von Prosenc et al.⁸¹ die Beteiligung eines zweiten Olefins an der Insertionsreaktion, wodurch an Stelle des Olefin-freien Komplexes **A** auch der Olefinkomplex **B** als Insertionsprodukt erhalten werden kann.
2. Isomerisierung des Insertionsprodukts **A** zu einem weniger reaktiven Intermediat **C**, wie es von Fait et al. zur Erklärung höherer Reaktionsordnungen vorgeschlagen wurde.¹⁶⁷
3. Umwandlung von **C** in einen polymerisationsinaktiven Olefinkomplex **D**, aus dem **B** zurückgebildet werden kann.

3.3.1 Einfluß eines zweiten Monomers

Da ein Sättigungseffekt in den experimentellen Daten deutlich ersichtlich ist, scheidet das kinetische Modell in Abbildung 65 und Gleichung (10) aus, da es einen stetigen Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration vorhersagt.* Die verbleibenden Modelle in Abbildung 67 und 68 (s. S. 165-167) unterscheiden sich nur im Zeitpunkt des Eingreifens eines zweiten Monomers. Erfolgt dieses vor dem Insertionsschritt so werden zwei Insertionsreaktionen mit möglicherweise unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten erhalten (Gleichung (19), $k_{ins}^l \neq k_{ins}^ll$). Erfolgt es nach der Insertion, so führt dies zu einer Aufspaltung des Reaktionspfads (Gleichung (23), $k_{ins}^l = k_{ins}^ll = k_{ins}$).

Um die Plausibilität dieses Modells zu überprüfen, sollte untersucht werden, ob ein Sättigungseffekt bei hohen Monomerkonzentrationen in Kombination mit einer Abhängigkeit $[\text{Monomer}]^{>1}$ bei niedrigen Monomerkonzentrationen innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs mit plausiblen Geschwindigkeitskonstanten vereinbar ist. Hierzu wurden mögliche Kombinationen der Parameter k_{XY} in Gleichung (23) (bzw. in (19) mit $k_{ins}^l = k_{ins}^ll = k_{ins}$) mit Hilfe des genetischen Algorithmus untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden dabei auf Werte kleiner 10^{10} s^{-1} , bzw. $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ beschränkt,** um Lösungen auszuschließen,

* Es ist zwar ebenfalls denkbar, daß sich die Polymerisationsaktivität sigmoidal einer maximalen Aktivität von $v_p = k_{ins} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Zr}]$ anstelle von $v_p = k_{ins} \cdot [\text{Zr}]$ annähert, in diesem Fall müßte allerdings $v_p / [\text{Zr}] \leq k_{ins} \cdot [\text{M}]$ für alle $[\text{M}]$ gelten, wobei k_{ins} durch lineare Regression der Polymerisationsgeschwindigkeiten bei hohen Monomerkonzentrationen erhalten wird. Dies ist für **41** und **42** eindeutig nicht der Fall.

** In allen Reaktionen 2. Ordnung ist der Reaktionspartner Monomer, welches in Konzentrationen von ca. 1 mol/L vorliegt. Beschränkungen der Geschwindigkeitskonstanten können daher unabhängig von ihrer Dimension vorgenommen werden.

in denen Teilreaktionen eventuell schneller ablaufen als dies diffusionskontrolliert möglich wäre.

Lösungen wurden in der Auswertung nur akzeptiert, falls ihr Erfolgswert σ den Erfolgswert der besten Lösung σ_{\min} um weniger als 10% überschreitet. Die Wahl dieses maximalen Erfolgswerts ist prinzipiell willkürlich; bei einer erlaubten Abweichung von 10% und mit dem abgeschätzten experimentellen Fehler liegen allerdings alle Datenpunkte in dem durch die Lösungen aufgespannten Bereich (schattierte Flächen in Abb. 75). Wie schon bei der phänomenologischen Analyse der Polymerisationsaktivitäten führt eine maximale Reaktionsordnung von 2 in der Monomerkonzentration zu einer ungenügenden Reproduktion des Verhaltens bei kleinen Monomerkonzentrationen.

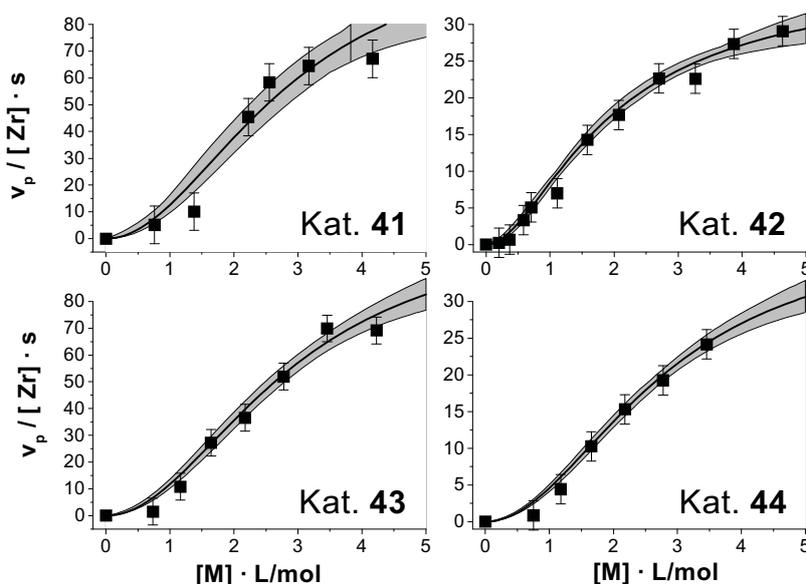


Abbildung 75 : Maximale und minimale Polymerisationsraten erhalten mit Gleichung (23). Die schattierten Bereiche schließen alle Lösungen mit $\sigma < 1,1 \cdot \sigma_{\min}$ ein.

Für den Parameter r_{12} in Gleichung (23), bzw. K_{CB} in Gleichung (19) sind Werte kleiner als 0,1-1 für eine erfolgreiche Anpassung notwendig. DFT-Rechnungen ergaben allerdings keine merkliche Stabilisierung des Bismonomeraddukts **C** im Vergleich zu **B**,⁸¹ die einen Wert von $K_{CB} < 0,1-1$ erklären könnte. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß die Koordination eines Olefins deutlich schneller als die intramolekulare Koordination der Alkylkette erfolgt ($r_{12} < 0,1-1$), deren γ -agostische Wechselwirkung im Übergangszustand bereits vorgeformt ist. Auch die aus den Simulationen (Tab. 23) erhaltenen Aktivierungsbarrieren für die

Koordination eines Monomers an **A** zu **B** von mindestens 70 kJ/mol sind deutlich höher als für die Koordination eines Olefins an einen γ -agostischen Komplex erwartet würden.^{79,331}

Tabelle 23 : Optimierte Parameter und daraus abgeleitete relative Energien für die Simulation der Polymerisationsaktivitäten mit Gleichung (23).

	41	42	43	44
k_{ins}^a	91-200	30-52	98-154	36-52
k_{AB}^b	10^{-5} -10	10^{-5} -1	10^{-5} -1	10^{-6} -1
k_{BA}^a	10^{-13} -10	10^{-13} -1	10^{-13} -1	10^{-13} - 10^{-1}
K_{CB} / r_{12}^c	10^{-6} -1	10^{-6} - 10^{-1}	10^{-6} - 10^{-1}	10^{-6} - 10^{-1}
σ	0,226-0,249	0,114-0,125	0,112-0,123	0,099-0,110
ΔG_A^\ominus	-3-79	-3-76	-2-77	-6-73
ΔG_B^\ominus	0	0	0	0
$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	60-62	63-65	61-62	63-64
$\Delta G_{\text{AB}}^\ddagger$	68-100	70-100	70-100	74-103
K_{BA}	10^{-14} -1	10^{-14} -1	10^{-14} -1	10^{-13} -1

Energien in kJ/mol. ^a in s⁻¹, ^b in L/(mol·s), ^c der Parameter wurde auf $10^{\pm 6}$ begrenzt.

Auch wenn das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Olefininsertion mitoptimiert wird (Gleichung (19), $k_{\text{ins}}^{\text{I}} \neq k_{\text{ins}}^{\text{II}}$), ändert sich wenig an diesen Einschränkungen. Eine um den Faktor 50 schnellere Insertionsreaktion des Bisolefinaddukts **C** ermöglicht einen Anstieg des Parameters K_{CB} auf Werte von maximal 1-10, die berechneten Aktivierungsbarrieren der Olefinkoordination sind allerdings mit $\Delta G_{\text{AB}}^\ddagger > 65$ kJ/mol weiterhin zu hoch. Allein durch die Beteiligung eines zweiten Olefins können die sigmoidalen Abhängigkeiten der Polymerisationsaktivität von der Propenkonzentration daher nur ungenügend erklärt werden.*

3.3.2 Berücksichtigung einer reversibel desaktivierten Spezies **C**

Ein allgemeines Reaktionsschema für die reversible Bildung eines Intermediats **C** ist in Abbildung 76 dargestellt, wobei wie üblich angenommen wurde, daß die Länge der wachsenden Polymerkette keinen Einfluß auf die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten hat.

* Aktivierungsbarrieren von $\Delta G_{\text{AB}}^\ddagger > 65$ kJ/mol könnten damit erklärt werden, daß der γ -agostische Komplex sofort nach der Insertion zu einer stabileren Spezies weiterreagiert. Dies ist jedoch ein Sonderfall der Systeme mit desaktivierten Spezies, die im Folgenden behandelt werden sollen.

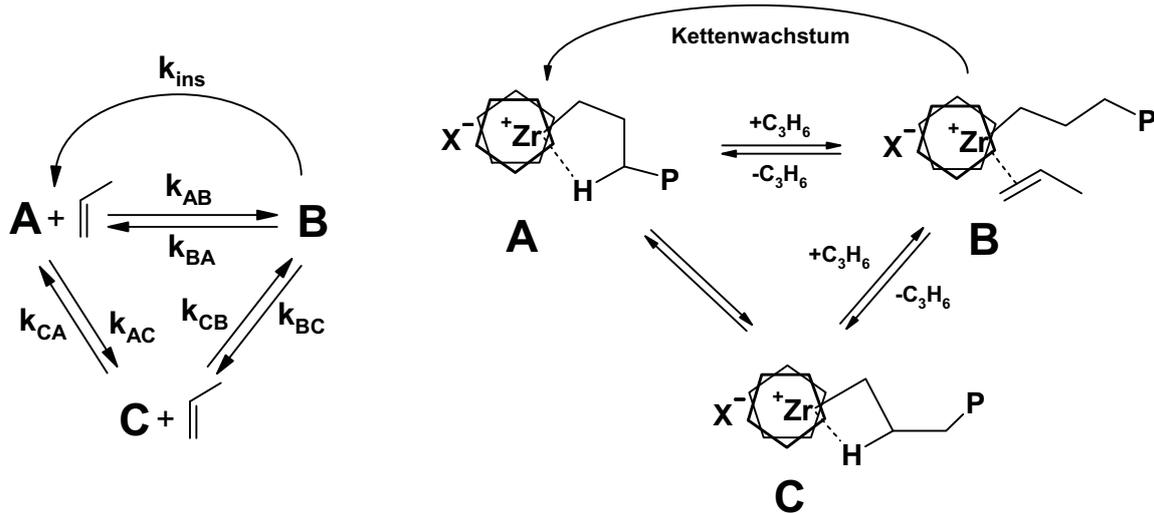


Abbildung 76 : Allgemeines Reaktionsschema für die Berücksichtigung einer reversibel deaktivierten Spezies C (links) und ein Vorschlag zur chemischen Natur dieser Spezies (rechts, nach Ref. 167).

Mit der Annahme, daß die Konzentrationen der beteiligten Spezies konstant sind, ergibt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz für die Polymerisation $v_p = k_{ins} \cdot [B]$ das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung (27) mit einer maximalen Reaktionsordnung von 2 in der Monomerkonzentration (zur Herleitung siehe Exp. Teil). Eine ähnliche kinetische Lösung, die allerdings keine Sättigung ergibt, wurde von Fait et al. erhalten.¹⁶⁷

$$v_p = \frac{[M]^2 + a[M]}{[M]^2 + (a + b + r_i)[M] + ab + \frac{k_{ins}}{r_1} + \frac{k_{ins} K_{BA}}{r_1 K_{BC}}} k_{ins} [Zr]_{tot} \quad (27)$$

$$a = \frac{k_{AC}(k_{BA} + k_{BC})}{k_{AB} k_{BC}}, \quad b = K_{BA} + K_{BC}, \quad r_1 = \frac{k_{CB} k_{AB}}{k_{AC}}, \quad r_i = \frac{k_{ins}}{k_{AB}}, \quad K_{XY} = \frac{k_{XY}}{k_{YX}}$$

Da die Insertion irreversibel von B^n zu A^{n+1} verläuft* und die Weiterreaktion von A^{n+1} zwangsläufig zu B^{n+1} oder C^{n+1} führt, hat nur die Differenz der Aktivierungsenergien $\Delta G_{AB}^\ddagger - \Delta G_{AC}^\ddagger$, nicht aber die energetische Lagen von A, $[AB]^\ddagger$ und $[AC]^\ddagger$ relativ zu B einen Einfluß auf die Konzentrationen der beteiligten Spezies A-C. Infolge dessen können diese Energien beliebig hohe Werte annehmen. Für die energetische Lage der Übergangszustände kann eine obere Grenze aus der experimentellen Reaktionsenergie für das Kettenwachstum von $\Delta G_R^\ominus \approx -100$ kJ/mol abgeschätzt werden. Mit einer Aktivierungsbarriere der Insertion von ca. 50 kJ/mol liegt der Übergangszustand $[Ins]^\ddagger$ der Depolymerisation $A^{n+1} \rightarrow B^n$ ca.

* Hochgestellte Zahlen geben die Länge der Polymerkette an.

150 kJ/mol oberhalb von **B** (Abb. 77). Da Depolymerisationsreaktionen in den hier vorliegenden Systemen nicht auftreten, wurden die Lösungen auf Übergangszustände beschränkt, die weniger als 150 kJ/mol oberhalb der Spezies **B** liegen.

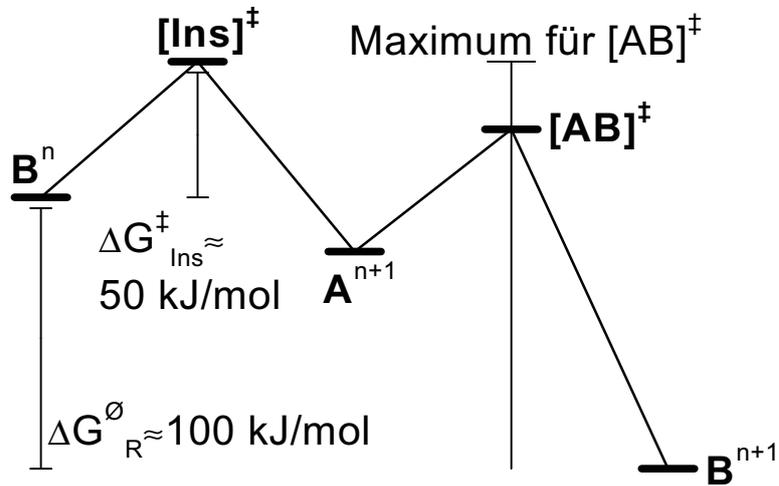


Abbildung 77: Energieschema der Polymerisation unter Berücksichtigung der Länge der wachsenden Polymerkette.

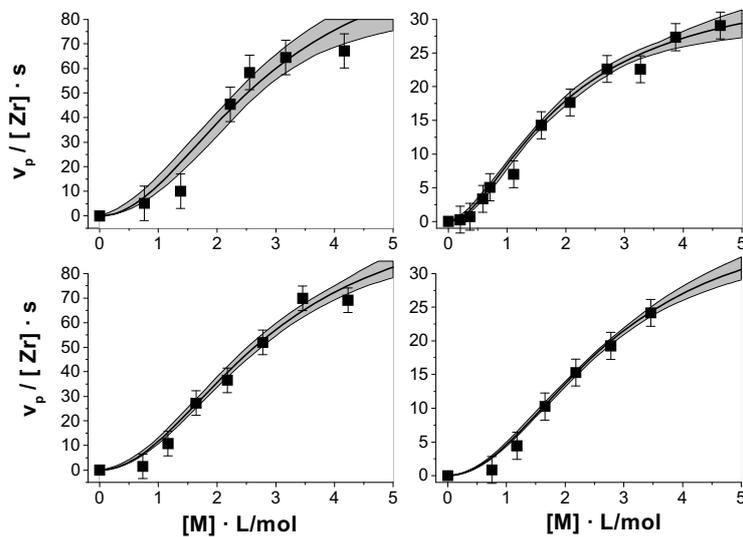


Abbildung 78: Vergleich experimenteller und berechneter Insertionsraten innerhalb der in Tabelle 23 definierten σ -Bereiche gemäß Gleichung (27).

Die mit Gleichung (27) berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 24 aufgeführt, die daraus erhaltenen Polymerisationsaktivitäten in Abbildung 78. Um die einzelnen kinetischen Modelle miteinander vergleichen zu können, wurden die Lösungen im

Folgenden stets für den σ -Bereich berechnet, der in Tabelle 23 angegeben ist. Die besten mit Gleichung (27) ermittelten Lösungen entsprechen denen, die mit Gleichung (23) (siehe Tab. 23) gefunden worden sind. Die experimentellen Daten werden daher sowohl bei Berücksichtigung eines 2. Olefins, als auch bei Einführung einer desaktivierten Spezies prinzipiell gleich gut beschrieben. Unterscheidungen zwischen den beiden Modellen können daher nur anhand einer Bewertung der Plausibilität der erhaltenen Energiedifferenzen und Aktivierungsbarrieren gemacht werden.

Tabelle 24 : Mögliche Werte für Geschwindigkeitskonstanten für Simulationen der Polymerisationsaktivitäten nach Gleichung (27) mit $\sigma < 1,1 \cdot \sigma_{\min}$.

	41	42	43	44
k_{ins}^a	91-200	30-52	100-155	37-51
k_{AB}^b	50-10 ¹⁰	20-10 ¹⁰	80-10 ¹⁰	50-10 ¹⁰
k_{BA}^a	10 ⁻¹² -10	10 ⁻¹² -1	10 ⁻¹² -1	10 ⁻¹² -10 ⁻¹
k_{AC}^a	10 ⁻¹² -10 ⁸	10 ⁻¹¹ -10 ⁶	10 ⁻¹⁰ -10 ⁸	10 ⁻⁷ -10 ⁸
k_{CA}^a	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻¹	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻²	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻¹	10 ⁻¹³ -10 ⁻²
k_{BC}^a	10 ⁻¹³ -2	10 ⁻¹³ -1	10 ⁻¹³ -1	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹
k_{CB}^b	10 ⁻¹³ -10	10 ⁻¹¹ -1	10 ⁻¹² -1	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹
σ	0,226-0,249	0,114-0,125	0,112-0,123	0,099-0,109

^a in s⁻¹, ^b in L/(mol·s).

Ergiebiger als die direkte Interpretation der über viele Zehnerpotenzen variierenden Geschwindigkeitskonstanten ist eine Analyse von systematischen Zusammenhängen. So ist der Parameter $r_1 = k_{\text{CB}} \cdot k_{\text{AB}} / k_{\text{AC}}$ in Gleichung (27) relativ konstant, nicht aber die beteiligten Geschwindigkeitskonstanten k_{CB} , k_{AB} und k_{AC} . Der Verlauf der Polymerisationsraten mit zunehmender Monomerkonzentration hängt mit dem relativen Anteil des Intermediats **C** in der Polymerisationsmischung zusammen. Ein kleinerer Wert von k_{AC} kann daher entweder durch eine gleichzeitige Verringerung von k_{AB} ausgeglichen werden (hierdurch bleiben die Anteile von **A**, die zu **B** oder zu **C** reagieren, konstant) oder durch Verringerung von k_{CB} . Im letzteren Fall wird **C** zwar seltener gebildet, ebenso ist aber auch die Reaktivierung zu **B** erschwert. Mit Ausnahme der Parameter r_1 und k_{ins} gibt es keine Kombination von Geschwindigkeitskonstanten $\prod_{X,Y} (k_{XY})^{n_{XY}}$ (mit $n_{XY} = -3 \dots 3$), die für die erhaltenen Lösungen auch nur im Bereich von 2 Zehnerpotenzen konstant ist.

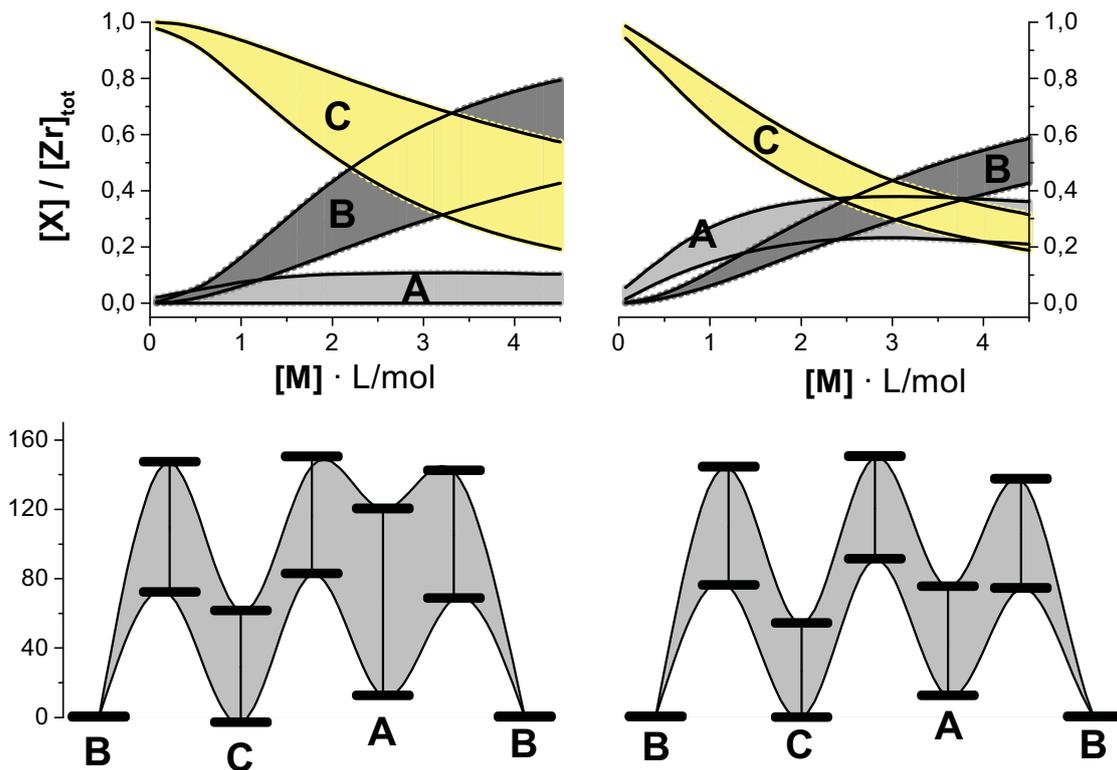


Abbildung 79 : Oben: Maximale und minimale relative Konzentrationen der Spezies A-C in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration am Beispiel von Katalysator **41** für die Lösung mit Gleichung (27). Unten: Maximale und minimale freie Enthalpien der Intermediate relativ zu Spezies **B**. Links: Lösungen mit $\Delta G_{ins}^\ddagger > \Delta G_{AB}^\ddagger$. Rechts: Lösungen mit $\Delta G_{ins}^\ddagger < \Delta G_{AB}^\ddagger$.

Trotz des größenordnungsmäßig konstanten Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten $r_1 = k_{AB} \cdot k_{CB} / k_{AC}$ kommt es zu einer Vielzahl von möglichen Konzentrationsprofilen für A-C in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Dabei wirken sich weniger die relativen Energien der Intermediate, als vielmehr die relativen Höhen der Aktivierungsbarrieren, d. h. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, aus. Generell wird mit steigender Monomerkonzentration Spezies **C** zunehmend in **B** konvertiert. Ist die Olefinkoordination von **A** zu **B** schneller als die Insertionsreaktion, ist die Konzentration an **A** gering (Abb. 79, links). Ist dagegen die Olefinkoordination der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, bleibt **A** in merklichen Konzentrationen erhalten (Abb. 79, rechts). Die Energieschemata für die beiden Teilbereiche der Lösungen gleichen sich weitgehend (Abb. 79, unten). Dies zeigt, daß die Konzentrationen der beteiligten Spezies nicht von den absoluten energetischen Lagen der Intermediate und Übergangszustände, sondern von ihrer relativen Lage zueinander abhängen. Der einzige erkennbare Unterschied ist die energetische Lage des Intermediats **A**; er wird

durch die Beschränkung der Lage der Übergangszustände auf maximal 150 kJ/mol oberhalb von **B** bewirkt. Wenn die Olefinkoordination langsamer als die Insertion ist, ergibt sich eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{AB}^\ddagger > 60$ kJ/mol (Tab. 25) und somit $\Delta G_A^\ominus - \Delta G_B^\ominus < 90$ kJ/mol.

Tabelle 25 : Thermodynamische Parameter der aus der Simulation der Polymerisationsaktivitäten nach Gleichung (27) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.

	41	42	43	44
σ	0,226-0,249	0,114-0,125	0,112-0,123	0,099-0,109
ΔG_A^\ominus	> 9	>10	> 15	> 22
ΔG_B^\ominus	0	0	0	0
ΔG_C^\ominus	-3-61	-3-55	-2-60	-10-58
ΔG_{ins}^\ddagger	60-62	63-65	60-61	63-64
ΔG_{AB}^\ddagger	< 63	< 66	< 62	< 64
ΔG_{AC}^\ddagger	> 24	> 39	> 24	> 27
ΔG_{CB}^\ddagger	> 68	> 71	> 70	> 75
ΔG_{CA}^\ddagger	> 77	> 83	> 79	> 85
$\Delta G_A^\ominus - \Delta G_C^\ominus$	> 7	> 7	> 11	> 14
$\Delta G_{AB}^\ddagger - \Delta G_{ins}^\ddagger$	-45-3	-48-3	-45-2	-48-3
$\Delta G_{AC}^\ddagger - \Delta G_{AB}^\ddagger$	> 1	> 4	> 4	> 6
$\Delta G_{CB}^\ddagger - \Delta G_{AB}^\ddagger$	> 8	> 8	> 12	> 15
$\Delta G_{CB}^\ddagger - \Delta G_{AC}^\ddagger$	> 2	> 0	> 4	> 5
$\Delta G_{CA}^\ddagger - \Delta G_{CB}^\ddagger$	> 1	> 4	> 3	> 6

Energien in kJ/mol.

Aussagekräftiger als die energetischen Lagen der Intermediate und Übergangszustände, die aufgrund der Überparametrisierung des Problems stark variieren, sind die systematischen Zusammenhänge zwischen diesen (Tab. 25, Abb. 80 zeigt das Energieschema für Katalysator **41**). So ist für alle vier Katalysatoren die Aktivierungsbarriere der Olefinkoordination $A+M \rightarrow B$ (ΔG_{AB}^\ddagger) höchstens um 3 kJ/mol größer als die Insertionsbarriere von $\Delta G_{ins}^\ddagger = 60-64$ kJ/mol, sie kann allerdings beliebig klein werden. Aktivierungsenergien für die Isomerisierung von $A \rightarrow C$ andererseits sind in allen erhaltenen Lösungen um mindestens 1-7 kJ/mol höher als für die Olefinkoordination von $A+M \rightarrow B$. Bei $[M] = 1$ mol/L erfolgt die Desaktivierung zu **C** daher stets langsamer als die Olefinkoordination; hier verläuft die

Polymerisation zum Großteil entlang des Reaktionspfades $\mathbf{B}^n \rightarrow \mathbf{A}^{n+1} \rightarrow \mathbf{B}^{n+1}$. Der relative Anteil von **C** in der Polymerisationsmischung ist allerdings durchaus hoch, da die Reaktivierung von **C** zu **B** noch einmal deutlich langsamer erfolgt als die Bildung von **C** aus **A** ($\Delta G_{CB}^\ddagger - \Delta G_{AB}^\ddagger > 8-15 \text{ kJ/mol}$). Die Rückreaktion von **C** zu **A** ist kinetisch stets ungünstiger als die Isomerisierung zu **B** ($\Delta G_{CA}^\ddagger - \Delta G_{CB}^\ddagger > 1-6 \text{ kJ/mol}$) und spielt allenfalls bei sehr geringen Monomerkonzentrationen eine Rolle.

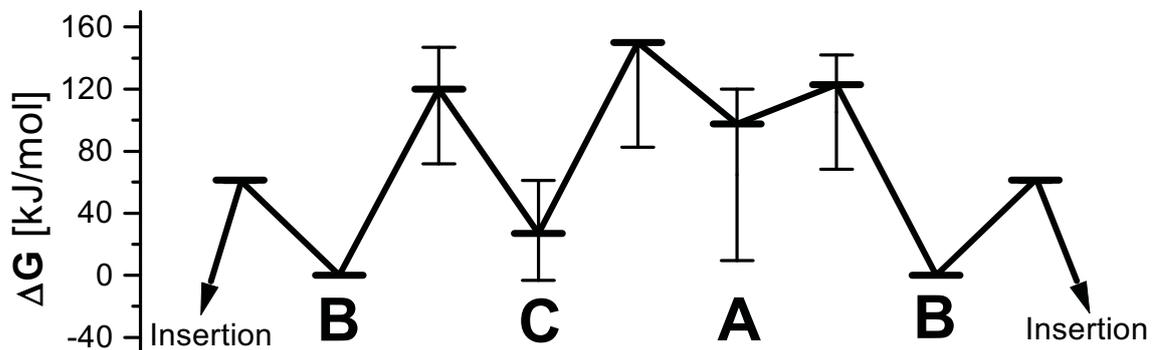


Abbildung 80 : Energieschema für Intermediate und Übergangszustände ermittelt mit Gleichung (27) für Katalysator **41** (beste Lösung als durchgezogene Linie).

Für Spezies **A** sagt die Simulation die geringste Stabilität voraus: **A** ist stets energiereicher als **B** (um 9-22 kJ/mol) oder als **C** (um 7-14 kJ/mol). Obwohl vermutet wurde, daß eine desaktivierte Spezies **C** notwendig ist, um ein Verhalten höherer Ordnung zu bewirken,^{81,167} zeigen die Berechnungen, daß **C** in den meisten Lösungen energetisch höher als **B** liegt. Das Vorliegen einer Sättigung bei $[M] \approx 5 \text{ M}$ für Kat. **41** schließt das Vorliegen eines sehr stabilen Olefin-freien Komplexes sogar grundsätzlich aus. Diese Zusammenhänge lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das primäre Insertionsprodukt **A** koordiniert entweder ein Olefin und setzt den Polymerisationszyklus fort oder es reagiert (vor allem bei kleinen Monomerkonzentrationen) zum Olefin-freien Komplex **C** weiter. Spezies **C** zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus (bei $[\text{Monomer}] = 1 \text{ mol/l}$):

- Die Bildung von **C** aus **A** erfolgt exergonisch und ist langsamer als die Koordination eines Olefins an **A**.
- Die Reaktivierung des Katalysators $\mathbf{C} + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{B}$ ist langsamer als seine Desaktivierung $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{C}$ und deutlich langsamer als die Olefinkoordination $\mathbf{A} + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{B}$.

- Die Rückreaktion von C zu A erfolgt langsamer als die Reaktion mit einem Olefin zu B.

3.3.3 Chemische Natur der desaktivierten Spezies C

Obwohl in Abbildung 76 Vorschläge für die chemische Natur der einzelnen Intermediate A-C gemacht worden sind, ist die Simulation der experimentellen Daten von diesen prinzipiell unabhängig. Durch das Reaktionsschema festgelegt ist nur die Zahl der im jeweiligen Intermediat koordinierten Olefine und daß die Insertionsreaktion von B zu A verläuft. Im Folgenden soll überprüft werden, ob ein konsistentes Reaktionsschema vorgeschlagen werden kann, für das die in den Simulationen ermittelten Wertebereiche für Grundzustandsenergie-differenzen und Aktivierungsbarrieren mit theoretischen und experimentellen Befunden in der Literatur übereinstimmen.

Spezies C als Zirkonocenkomplex mit sekundärem Alkyliganden

Busico et al. ermittelten, daß die Insertion in eine durch Regiofehlinsertion gebildete sekundäre Alkylkette am Zirkonzentrum um einen Faktor von etwa 100 langsamer ist als die Insertion in ein primäres Zirkonocenalkyl, und schlugen daher sekundäre Zirkonocen-Alkylkomplexe als mögliche "dormant spesies" vor.¹⁴¹ Eine nicht-lineare Abhängigkeit von der Monomerkonzentration ist allerdings auch bei Ethenpolymerisationen beobachtet worden, bei denen die Bildung sekundärer Zirkonocenalkylkomplexe durch Regiofehlinsertionen nicht möglich ist.^{79,344}

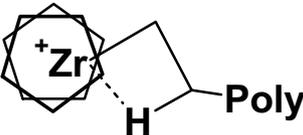
Spezies C als *outer-sphere* Ionenpaar mit β -agostisch koordinierter Alkylkette

Fait et al. schlugen für Spezies A und C die γ - und β -agostischen, kationischen Insertionsprodukte und für Spezies B den Olefin- π -Komplex vor (siehe Abb. 76).¹⁶⁷ Für die Umwandlung eines γ -agostischen Komplexes (A in Abb. 76) in ein β -agostisches Intermediat (C in Abb. ab309) werden mittels *ab initio*-Methoden Reaktionsenergien im Bereich von $\Delta E = -45$ bis -10 kJ/mol berechnet.^{71,73,75,78,79,106} Dies stimmt überein mit Energiedifferenzen von $\Delta G_C^\ominus - \Delta G_A^\ominus < -7$ kJ/mol, die aus der Simulation der Polymerisationsaktivitäten gewonnen werden. Die Koordination eines Ethens an ein β -agostisch koordiniertes Zirkonocenalkylkation ist nach Aussagen theoretischer Untersuchungen exotherm mit Reaktionsenergien von

$\Delta E = -67$ bis -37 kJ/mol^{73,79,315,330} und $\Delta G^\ominus = -8$ kJ/mol,³³⁰ ebenfalls in Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Grundzustandsenergieunterschieden von $\Delta G^\ominus_B - \Delta G^\ominus_C = -75$ bis $+10$ kJ/mol (der Beitrag der Reaktionsentropie zu ΔG^\ominus kann mit $T\Delta S_B - T\Delta S_C \approx 30$ kJ/mol abgeschätzt werden).³³⁰

Größere Diskrepanzen hingegen werden für die Aktivierungsbarrieren beobachtet (Tab. 27): Für die Umwandlung der γ - in die β -agostische Koordination der Polymerkette liefert die Simulation eine untere Grenze von $\Delta G^\ddagger_{AC} > 24$ -33 kJ/mol, deutlich höher als die 3-20 kJ/mol, die mit Hilfe von *ab initio*-Methoden für diese Isomerisierung berechnet wurden.^{71,73,75,78,79} Noch größere Diskrepanzen werden für die Umwandlung von **C** erhalten: Eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{CB} > 68$ -73 kJ/mol, wie sie die Simulation liefert, erscheint unvereinbar damit, daß für die Koordination eines Olefins an ein β -agostisches Intermediat in theoretischen Untersuchungen keine Barriere für die Olefinkoordination gefunden werden konnte.^{69,72,79,106,*}

Tabelle 27 : β -agostisch koordinierter Komplex als inaktive Spezies

Spezies C	Grenzwerte aus der Simulation	Abschätzungen aus Berechnungen oder kinetischen Studien
	$\Delta G^\ominus_A - \Delta G^\ominus_C \geq 7$ kJ/mol	$\Delta E = 10$ -45
	$\Delta G^\ominus_B - \Delta G^\ominus_C < 10$ kJ/mol	$\Delta E = -67$ - -37 kJ/mol
	$\Delta G^\ddagger_{AC} > 24$ kJ/mol	$\Delta E^\ddagger = 3$ -20 kJ/mol
	$\Delta G^\ddagger_{CB} > 68$ kJ/mol	$\Delta E^\ddagger < 25$ kJ/mol

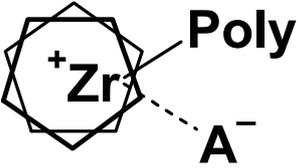
Spezies C als *inner-sphere* Ionenpaar

Eine weiterer Kandidat für die Spezies C ist ein Kontaktionenpaar mit koordiniertem Anion. Für die Verdrängung eines Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanions durch Ethen in Methyl- und Ethylzirkonocenkontaktionenpaaren werden mittels DFT-Methoden variierende Reaktionsenergien erhalten (siehe Kap. III).^{72,321,322,329,330} Die von Nifant'ev et al. berechneten $\Delta E = -40$ kJ/mol und $\Delta G^\ominus = 16$ kJ/mol für die Verdrängung eines $B(C_6F_5)_4^-$ -Anions durch Ethen³³⁰ sind mit Reaktionsenergien von $\Delta G^\ominus_B - \Delta G^\ominus_C < 10$ kJ/mol aus den kinetischen

* Erst für die Ethen-Koordination an das sterisch sehr anspruchsvolle Kation $Cp^*_2ZrC_3H_7^+$ wird eine Aktivierungsenergie von $\Delta E^\ddagger = 24$ kJ/mol berechnet.⁷⁹

Simulationen soeben vereinbar. Für die Aktivierungsenergien der Umwandlung von **C** in **B** wurde in der Simulation $\Delta G_{CB}^\ddagger > 68$ kJ/mol erhalten, während für die Substitution von Methylborat durch DBE Aktivierungsenergien von $\Delta G_{298K}^\ddagger = 33-82$ kJ/mol experimentell ermittelt (siehe Tab. 7) und $\Delta G_{298K}^\ddagger = 66$ kJ/mol für die Verdrängung von $B(C_6F_5)_4^-$ durch Ethen berechnet wurden.³³⁰ Inwieweit die Ergebnisse der Berechnungen und der Experimente mit Boratanionen auf MAO-Anionen übertragbar sind, ist allerdings unsicher. Spezies **A** ist in diesem Reaktionsschema entweder wieder ein γ -agostisches Insertionsprodukt oder ein hieraus durch schnelle Umlagerung gebildeter β -agostischer Komplex. Zur Aktivierungsbarriere der Rekoordination des Anions in einem *outer-sphere* Ionenpaar mit γ - oder β -agostisch koordinierter Alkylkette zu einem *inner-sphere* Kontaktpaar existieren keine Daten aus Berechnungen. Da die Rekoordination des Anions wahrscheinlich zu einer Verlängerung des Kation-Anion Abstands im Übergangszustand führt, ist eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{AC}^\ddagger > 24$ kJ/mol für diese Reaktion durchaus vorstellbar.

Tabelle 28 : Kontaktpaar als inaktive Spezies

Spezies C	Grenzwerte aus der Simulation	Abschätzungen aus Berechnungen oder kinetischen Studien
	$\Delta G_A^\emptyset - \Delta G_C^\emptyset \geq 7$ kJ/mol	$\Delta E \gg 0$
	$\Delta G_B^\emptyset - \Delta G_C^\emptyset < 10$ kJ/mol	$\Delta G_{298K} = 16$ kJ/mol
	$\Delta G_{AC}^\ddagger > 24$ kJ/mol	
	$\Delta G_{CB}^\ddagger > 68$ kJ/mol	$\Delta G^\ddagger = 66$ kJ/mol

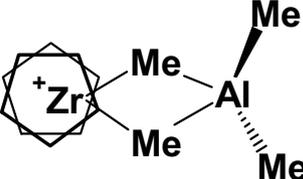
Die Bildung eines *inner-sphere* Kontaktpaares kann alternativ zur mehrmaligen Rekoordination des Anions während des Wachstums der Polymerkette auch in Zusammenhang mit einer Kettenabbruchsreaktion erfolgen. Für Kettenabbruchsreaktionen werden Aktivierungsbarrieren deutlich oberhalb der durch die Simulationen geforderten Grenze von $\Delta G_{AC}^\ddagger > 24$ kJ/mol erhalten.

Spezies C als binuklearer Komplex mit TMA

Bei der Verwendung von MAO als Cokatalysator oder von Aluminiumtrialkylen als Scavenger in der Polymerisation konnten bimetallische, methylverbrückte Alkylzirkonocen-kation-Trialkylaluminium-Komplexe des Typs $(Cp^R)_2Zr(\mu-Me)_2AlMe_2^+A^-$

experimentell nachgewiesen werden.^{158,159,230} Der Austausch eines koordinierten AlMe₃-Liganden gegen ein Olefin am kationischen Komplex H₂Si(C₅H₄)ZrMe⁺ ist DFT-Berechnungen zu Folge endotherm mit $\Delta E = 12$ kJ/mol für Propen und mit $\Delta E = 24$ kJ/mol für Ethen (siehe VI.2.4, Tab. 67). Wieder ist die in den Simulationen erhaltene freie Enthalpie von $\Delta G^{\ominus}_B - \Delta G^{\ominus}_C < 10$ kJ/mol für Propen soeben mit den hier erhaltenen Werten vereinbar.* Über die Aktivierungsbarrieren der Bildung der TMA-Addukte und ihrer Reaktionen mit Olefinen ist nichts bekannt, für beide Reaktionen sind allerdings signifikante Energiebarrieren vorstellbar.

Tabelle 29 : TMA-Addukt als inaktive Spezies.

Spezies C	Grenzwerte aus der Simulation	Abschätzungen aus Berechnungen oder kinetischen Studien
	$\Delta G^{\ominus}_A - \Delta G^{\ominus}_C \geq 7$ kJ/mol	$\Delta E \gg 0$
	$\Delta G^{\ominus}_B - \Delta G^{\ominus}_C < 10$ kJ/mol	$\Delta E > 10$ kJ/mol
	$\Delta G^{\ddagger}_{AC} > 24$ kJ/mol	
	$\Delta G^{\ddagger}_{CB} > 68$ kJ/mol	

Bei den soweit diskutierten Vorschlägen für die Spezies C müssen daher entweder unwahrscheinliche Reaktionsbarrieren von ca. 70 kJ/mol für die Koordination eines Olefins an einen β -agostischen Komplex gefordert werden oder es wurden mit Hilfe des genetischen Algorithmus negativere Reaktionsenergien für die Reaktion von C zu B erhalten als nach Abschätzungen aus theoretischen Untersuchungen zu erwarten wären (d. h. die Stabilität des Olefin- π -Komplexes B wird überschätzt).

3.3.4 Beteiligung eines zweiten Monomers und einer desaktivierten Spezies

Ein Reaktionsschema das die Beteiligung eines zusätzlichen Monomerteilchens und einer desaktivierten Spezies kombiniert ist in Abbildung 81 gezeigt. Um die Zahl der benötigten Parameter zu beschränken, wurde angenommen, daß das zweite Monomerteilchen erst nach dem Insertionsschritt in den Reaktionsmechanismus eingreift, so daß gilt $k_{\text{ins}}^I = k_{\text{ins}}^{II} = k_{\text{ins}}$. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die beiden möglichen Folgereaktionen nach der Insertion (intramolekular zu A oder mit Olefin zu B) wurde auf

* Es ist allerdings zu erwarten, daß ΔS für diese Reaktion negativ ist.

$r_{12} = 1$ mol/L fixiert. Die Häufigkeit einer Olefininsertion in \mathbf{B}^n unter Bildung von \mathbf{B}^{n+1} entspricht damit ungefähr der statistischen Wahrscheinlichkeit, ein Monomer bei einer Konzentration von 1 M in einem Abstand von 5-6 Å vom Metallzentrum zu finden. Ein solcher Wert wurde für die Koordination eines zweiten Monomers an den Olefin- π -Komplex \mathbf{B} berechnet.⁸¹ Unter den gleichen Annahmen wie zuvor (pseudo-stationärer Zustand, Vernachlässigung der Polymerkettenlänge) führt das in Abbildung 81 gezeigte Reaktionsschema zum Geschwindigkeitsgesetz (28) mit einer maximalen Reaktionsordnung von 3 in der Monomerkonzentration $[M]$.

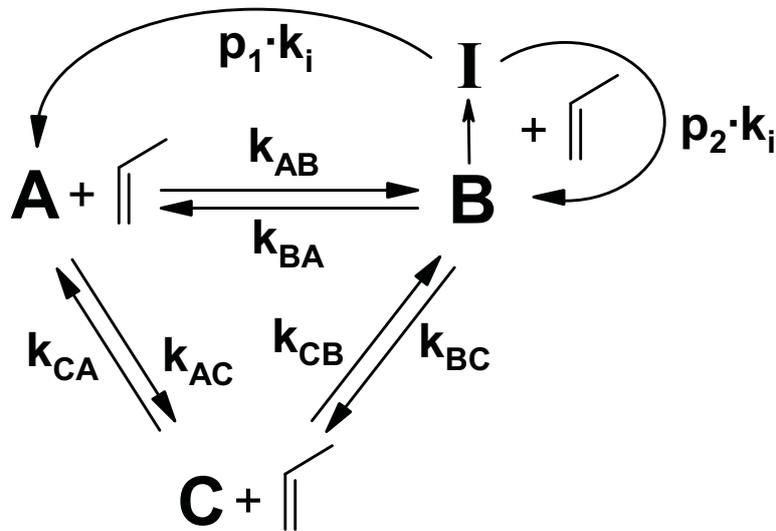


Abbildung 81 : Allgemeines Reaktionsschema für die Beteiligung eines zweiten Monomers und einer reversibel deaktivierten Spezies C.

$$v_p = \frac{([M]^3 + (a + c^o)[M]^2 + ac^o[M])k_{ins}[Zr]^0}{[M]^3 + (a + b + c^o)[M]^2 + ((a + c^o)b + (a + r_i)c^o)[M] + \left(ab + \frac{k_{ins}}{r_1} + \frac{k_{ins}K_{BA}}{K_{BC}r_1}\right)c^o} \quad (28)$$

mit a , b , r_i und r_1 wie in (27) definiert, $c^o = 1$ M.

Die Erhöhung der maximalen Monomer-Reaktionsordnung von 2 in den Gleichungen (19) und (27) auf 3 in (28) führt zu einer verbesserten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; dies schlägt sich in durchschnittlich um 15% kleineren σ -Werten nieder (Abb. 82, Tab. 26). Eine ähnliche Verbesserung von durchschnittlich 25% wurde bereits in der phänomenologische Analyse der Polymerisationsraten erhalten, wenn die maximale Reaktionsordnung von 2 auf 3 erhöht wurde. Die verbesserte Übereinstimmung in Vergleich mit Gleichungen (19) und (27) kann daher wiederum auf die Anwesenheit eines kubischen

Terms zurückgeführt werden, insbesondere, da die Zahl der Parameter nicht größer ist als in Gleichung (27).

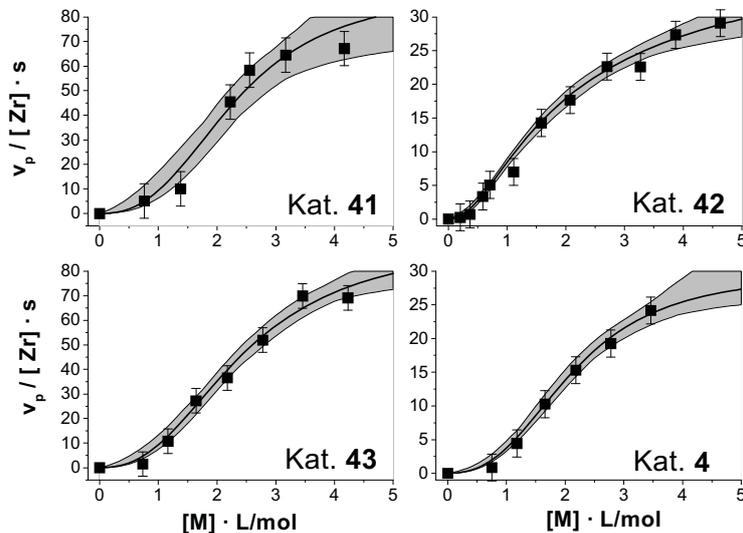


Abbildung 82 : Maximale und minimale Polymerisationsraten erhalten mit Gleichung (28) für σ -Bereiche wie in Tabelle 23.

Im Rahmen der Genauigkeit der Methode sind die mit Gleichung (28) erhaltenen Energien und Energieabstände vergleichbar mit den aus dem Reaktionsschema ohne Beteiligung eines zweiten Olefins (Abb. 76) erhaltenen Werten. Auch für die Aktivierungsbarrieren werden vergleichbare Bedingungen (wie z. B. $\Delta G_{CB}^\ddagger > 68$) gefunden. Die Einführung des "Zwei-Olefin-Reaktionswegs" führt zu etwas geringeren Einschränkungen in der Lage der Intermediate und Übergangszustände (vgl. $\Delta G_A^0 > 9$ vs. $\Delta G_A^0 > 5$ und $\Delta G_{AC}^\ddagger - \Delta G_{AB}^\ddagger > 1$ vs. $\Delta G_{AC}^\ddagger - \Delta G_{AB}^\ddagger > -7$). Die Beteiligung eines zweiten Olefins erhöht somit systematisch die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, speziell im Bereich geringer Monomerkonzentrationen, bei vergleichbarer energetischer Lage der Intermediate und Übergangszustände.

Für die Umwandlung von **A** nach **C** wird für die freie Aktivierungsenthalpie keine untere Grenze mehr gefunden. Die Reaktion von **C** zu **B** hingegen hat weiterhin eine Energiebarriere ΔG_{CA}^\ddagger von mindestens 64 kJ/mol und für die maximale Stabilität der desaktivierten Spezies **C** im Vergleich zu **B** wird mit $\Delta G_C^0 - \Delta G_B^0 > -4$ kJ/mol sogar ein um 6 kJ/mol weniger negativer Wert erhalten. Die Einführung des zweiten Monomerteilchens führt daher zu keiner

deutlichen Verbesserung bei der Übereinstimmung der Grenzwerte aus den Simulationen mit den Erwartungen aus Dichtefunktionalberechnungen.

Tabelle 26 : Wertebereiche für Geschwindigkeitskonstanten und daraus abgeleitete Parameter aus Simulationen der Polymerisationsaktivitäten mit Gleichung (28).

	41	42	43	44
k_{ins}^a	72-325	31-64	79-254	27-110
k_{AB}^b	$10-10^{10}$	$10-10^{10}$	$10-10^{10}$	$1-10^{10}$
k_{BA}^a	$10^{-13}-10$	$10^{-13}-1$	$10^{-13}-10$	$10^{-13}-1$
k_{AC}^a	$10^{-11}-10^{10}$	$10^{-9}-10^9$	$10^{-10}-10^{10}$	$10^{-9}-10^9$
k_{CA}^a	$10^{-14}-10$	$10^{-14}-10^{-1}$	$10^{-14}-1$	$10^{-14}-10^{-2}$
k_{BC}^a	$10^{-13}-10$	$10^{-13}-10$	$10^{-13}-10$	$10^{-13}-1$
k_{CB}^b	$10^{-11}-10$	$10^{-9}-1$	$10^{-11}-10$	$10^{-10}-1$
σ	0,189-0,249	0,109-0,125	0,100-0,123	0,067-0,109
$\Delta G_{\text{A}}^{\ominus}$	> 7	> 8	> 5	> 10
$\Delta G_{\text{B}}^{\ominus}$	0	0	0	0
$\Delta G_{\text{C}}^{\ominus}$	-6-76	-4-70	-5-74	-6-66
$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	59-62	63-65	59-62	61-65
$\Delta G_{\text{AB}}^{\ddagger}$	< 68	< 68	< 67	< 69
$\Delta G_{\text{AC}}^{\ddagger}$	> 16	> 18	> 16	> 19
$\Delta G_{\text{CB}}^{\ddagger}$	> 68	> 70	> 69	> 73
$\Delta G_{\text{CA}}^{\ddagger}$	> 64	> 76	> 71	> 83
$\Delta G_{\text{A}}^{\ominus}-\Delta G_{\text{C}}^{\ominus}$	> 3	> 2	> 3	> 6
$\Delta G_{\text{AB}}^{\ddagger}-\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	-46-7	-48-4	-46-6	-49-6
$\Delta G_{\text{AC}}^{\ddagger}-\Delta G_{\text{AB}}^{\ddagger}$	-7-70	2-55	-2-65	2-59
$\Delta G_{\text{CB}}^{\ddagger}-\Delta G_{\text{AB}}^{\ddagger}$	> 1	> 3	> 3	> 6
$\Delta G_{\text{CB}}^{\ddagger}-\Delta G_{\text{AC}}^{\ddagger}$	> -5	> -3	> -1	> 0
$\Delta G_{\text{CA}}^{\ddagger}-\Delta G_{\text{CB}}^{\ddagger}$	-7-81	3-78	-2-80	0-74

Energien in kJ/mol. Aufgrund der Beschränkung auf Geschwindigkeitskonstanten $<10^{10}$ betragen die Aktivierungsbarrieren minimal 16 kJ/mol.^a in s^{-1} , ^b in $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

3.3.5 Beteiligung eines *resting-states*

Die oben besprochenen Punkte deuten darauf hin, daß die in Abbildungen 76 und 81 gezeigten Reaktionsschemata allein keine befriedigende Beschreibung der Situation während

der Polymerisation darstellen. Des weiteren sagen die aus den Simulationen erhaltenen Konzentrationsprofile voraus, daß bei Propenkonzentrationen im Bereich von 3-5 mol/L der Katalysator zu einem großen Teil in Form des Olefinkomplexes **B** vorliegen sollte. Eine solche Stabilität eines Olefin- π -Komplexes erscheint unwahrscheinlich, da es bisher nicht gelungen ist, einen d^0 -Olefin-Zirkonocenkomplex darzustellen.* Dies deutet darauf hin, daß die in den Abbildungen 76 und 81 beschriebenen Schemata nur einen kleinen Teil der Katalysatorzentren beschreiben, der allerdings für die Aktivität fast ausschließlich verantwortlich ist, während ein Großteil des Katalysators in einer nicht-aktiven Form vorliegt. Auch NMR- und UV-Spektren von Polymerisationsmischungen zeigen bei stattfindender Polymerisation keine Hinweise auf Zirkonocen-Olefin-Komplexe.^{159,230,361-363} Es wird deshalb allgemein angenommen, daß der Großteil des Katalysators in Form eines inaktiven Kontaktionenpaares vorliegt und nur ein kleiner Prozentsatz ein Olefin koordiniert und Polymerisationsaktivität zeigt.

Verschiedene Versuche, in das Reaktionsschema in Abbildung 81 eine zusätzliche desaktivierte, Olefin-freie Spezies einzuführen, die deutlich stabiler ist als der π -Komplex **B**, führten zu erheblich verschlechterten Lösungen, unabhängig davon, auf welche Art diese Spezies in das Reaktionsschema eingebunden wurde. Die besonders für Komplex **41** beobachtete Sättigung mit zunehmender Monomerkonzentration ist nicht mit der Anwesenheit eines großen Reservoirs an Olefin-freiem, nicht-aktiven Katalysator vereinbar. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder der Olefinkomplex **B** (im Widerspruch zu seiner experimentellen Unzugänglichkeit) bei höheren Olefinkonzentrationen tatsächlich das vorherrschende Intermediat darstellt oder daß ein weiterer Olefin-haltiger, jedoch polymerisationsinaktiver Komplex** in der Polymerisationsmischung vorhanden ist.

Die Berücksichtigung eines solchen polymerisationsinaktiven Olefinkomplexes **D** führt zu dem in Abbildung 83 dargestellten Reaktionsmechanismus. Unter der üblichen Annahme eines pseudo-stationären Zustands wird das Geschwindigkeitsgesetz (29) erhalten, das wie (28) eine maximale Reaktionsordnung von 3 in der Monomerkonzentration aufweist.

* d^0 -Olefin-Zirkonocenkomplexe wurden beobachtet, wenn das Olefin durch eine Brücke an den Komplex gebunden wurde (siehe Kap. III.1).

** Oder der zumindest so langsam polymerisiert, daß dies auch bei großen Teilkonzentrationen dieses Intermediats keinen Einfluß auf die beobachtete Polymerisationsgeschwindigkeit hat.

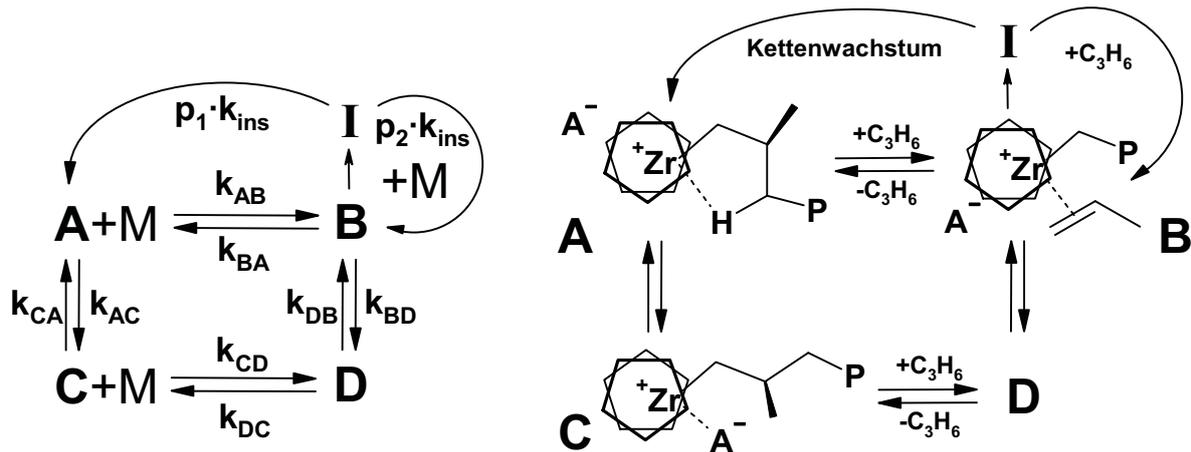


Abbildung 83 : Kinetisches Schema der Polymerisation mit dem polymerisationsinaktiven Olefin-komplex **D**.

$$v_p = \frac{([M]^3 + (a + c^\theta)[M]^2 + ac^\theta[M]) k_{ins} [Zr]^0}{\frac{b}{c^\theta} [M]^3 + \left(\frac{ab}{c^\theta} + b + c\right) [M]^2 + \left(a(b + c) + \frac{k_{ins}}{K_{DC} r_1} + (c + r_i) c^\theta\right) [M] + \left(a(c + r_i) + \frac{r_i r_D}{r_C} - r_i r_D\right) c^\theta + \frac{k_{ins}}{r_1}}$$

$$a = \frac{k_{AC}(k_{BA}k_{DB} + k_{DC}k_{BA} + k_{BD}k_{DC})}{k_{DC}k_{AB}k_{BD}}, \quad b = (1 + K_{BD})c^\theta, \quad c = K_{BD}K_{DC} + K_{BA}$$

$$r_C = \frac{k_{CD}}{k_{AB}}, \quad r_D = \frac{k_{AC}}{k_{AB}}, \quad r_1 = \frac{k_{CD}k_{AB}k_{DB}}{k_{DC}k_{AC}c^\theta}, \quad r_i = \frac{k_{ins}}{k_{AB}}, \quad c^\theta = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (29)$$

Eine Optimierung mit Hilfe des genetischen Algorithmus führt trotz der im Vergleich zu Gleichung (28) erhöhten Zahl an Parametern zu einer vergleichbaren Reproduktion der experimentellen Daten (Tab. 30). Wiederum ist vor allem die maximale Reaktionsordnung in Monomer entscheidend für die Güte der Lösungen.

Die mit Gleichung (29) erhaltenen Lösungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zum einen kann bei hohen Monomerkonzentrationen der Katalysator hauptsächlich in Form des Olefinkomplexes **B** vorliegen. In diesem Fall ist $\Delta G^0_C \approx \Delta G^0_B$ und $\Delta G^0_D \geq \Delta G^0_B$. Dies entspricht dem im obigen Abschnitt diskutierten Reaktionsschema mit einem zusätzlichen Zwischenprodukt auf dem Weg von **C** nach **B** und liefert keine neuen Informationen. Die in diesem Zusammenhang interessantere Alternative ist in Tabelle 31 und für ein Beispiel in Abbildung 84 dargestellt. In diesem Fall ist sowohl das Intermediat **C** als auch der Olefin-komplexierte Komplex **D** deutlich stabiler als der π -Komplex **B**, so daß mit steigender

Monomerkonzentration hauptsächlich **C** in **D** konvertiert wird, während die Anteile der „polymerisationsaktiven“ Spezies **A** und **B** relativ klein bleiben (Abb. 84).

Tabelle 30 : Mögliche Werte für Geschwindigkeitskonstanten und daraus abgeleiteter Parameter für Simulationen der Polymerisationsaktivitäten nach Gleichung (29).

	41	42	43	44
k_{ins}^a	83-10 ¹⁰	32-10 ¹⁰	81-10 ¹⁰	28-10 ¹⁰
k_{AB}^b	10-10 ¹⁰	10-10 ¹⁰	10-10 ¹⁰	40-10 ¹⁰
k_{BA}^a	10 ⁻¹³ -10 ⁷	10 ⁻¹³ -10 ⁸	10 ⁻¹³ -10 ⁷	10 ⁻¹³ -10 ⁸
k_{AC}^a	10 ⁻¹⁴ -10 ⁹	10 ⁻¹⁶ -10 ⁸	10 ⁻¹⁶ -10 ⁹	10 ⁻¹⁷ -10 ⁸
k_{CA}^a	10 ⁻²⁰ -10 ¹⁰	10 ⁻²² -10 ⁻²	10 ⁻ -10 ⁻	10 ⁻²² -10 ⁻²
k_{CD}^b	10 ⁻¹⁶ -10 ¹⁰	10 ⁻¹⁵ -10 ¹⁰	10 ⁻¹⁷ -10 ⁹	10 ⁻²⁰ -10 ⁹
k_{DC}^a	10 ⁻²¹ -10 ¹⁰	10 ⁻¹⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻²¹ -10 ¹⁰	10 ⁻²¹ -10 ¹⁰
k_{DB}^a	10 ⁻⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻¹⁵ -10 ¹⁰	10 ⁻¹⁶ -10 ¹⁰
k_{BD}^a	10 ⁻¹³ -10 ¹⁰	10 ⁻¹³ -10 ⁹	10 ⁻¹³ -10 ¹⁰	10 ⁻¹³ -10 ¹⁰
σ	0,189-0,248	0,109-0,125	0,100-0,122	0,067-0,109
ΔG^0_{A}	-23-130	-39-115	-27-130	-33-123
ΔG^0_{B}	0	0	0	0
ΔG^0_{C}	-46-71	-50-63	-46-72	-49-63
ΔG^0_{D}	-46-123	-48-125	-46-130	-49-126
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{ins}}$	< 62	< 64	< 62	< 65
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{AB}}$	< 68	< 68	< 67	< 69
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{CD}}$	> 17	> 16	> 18	> 23
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{AC}}$	> 21	> 24	> 20	> 24
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{CA}}$	> 77	> 83	> 76	> 86
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{DB}}$	16-122	16-123	16-158	16-164
$\Delta G^0_{\text{A}} - \Delta G^0_{\text{C}}$	> 2	> 3	> 3	> 6
$\Delta G^0_{\text{A}} - \Delta G^0_{\text{D}}$	-94-160	-92-130	-95-170	-102-145
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{AB}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{ins}}$	-46-49	-48-52	-46-51	-49-51
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{AC}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{AB}}$	> -2	> 3	> -1	> 7
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{DB}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{AB}}$	-50-95	-52-99	-51-140	-52-144
$\Delta G^{\ddagger}_{\text{CA}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{CD}}$	> -2	> 5	> -2	> 0

Energien in kJ/mol. Aufgrund der Beschränkung auf Geschwindigkeitskonstanten $< 10^{10}$ betragen die Aktivierungsbarrieren minimal 16 kJ/mol. ^a in s⁻¹, ^b in L/(mol·s).

Tabelle 31 : Simulationen der Polymerisationsaktivitäten nach Gleichung (29) beschränkt auf Lösungen mit $\Delta G^0_C - \Delta G^0_B < -10$ kJ/mol und $\Delta G^0_D - \Delta G^0_B < -10$ kJ/mol.

	41	42	43	44
σ	0,189-0,248	0,109-0,125	0,100-0,122	0,067-0,109
ΔG^0_A	-23-115	-39-97	-27-130	-33-116
ΔG^0_C	-46-11	-48-15	-46-11	-49-11
ΔG^0_D	-46-11	-50-13	-46-15	-49-12
ΔG^\ddagger_{CD}	> 17	> 16	> 18	> 23
ΔG^\ddagger_{AC}	> 27	> 33	> 20	> 29
ΔG^\ddagger_{CA}	> 84	> 89	> 81	> 89
ΔG^\ddagger_{DB}	> 41	> 35	> 34	> 33
$\Delta G^0_A - \Delta G^0_C$	> 6	> 7	> 3	> 8
$\Delta G^0_A - \Delta G^0_D$	> 7	> 7	> 7	> 11
$\Delta G^0_D - \Delta G^0_C$	-3 - 33	-3 - 22	-4 - 31	-3 - 37
$\Delta G^\ddagger_{AC} - \Delta G^\ddagger_{AB}$	> 6	> 6	> 3	> 11
$\Delta G^\ddagger_{DB} - \Delta G^\ddagger_{AB}$	> -16	> -22	> -26	> 36
$\Delta G^\ddagger_{CA} - \Delta G^\ddagger_{CD}$	> 2	> 5	> 2	> 0

Energien in kJ/mol. Aufgrund der Beschränkung auf Geschwindigkeitskonstanten $< 10^{10}$ betragen die Aktivierungsbarrieren minimal 16 kJ/mol.

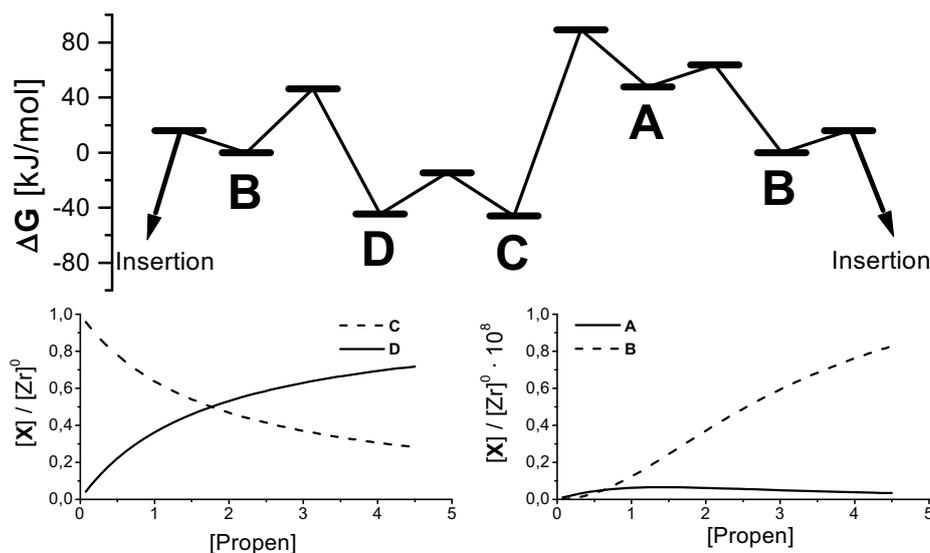


Abbildung 84 : Oben: Relative Energien der Intermediate und Übergangszustände für eine Lösung nach Gleichung (29) und für Kat. 41. Unten : Die sich aus obiger Lösung ergebenden Konzentrationsprofile.

Eine wichtige Konsequenz der Einführung von Spezies **D** ist die deutliche Absenkung aller beteiligten Energiebarrieren im Vergleich zu den vorherigen Modellen. Für die Insertionsbarriere wird praktisch keine untere Beschränkung gefunden (der Wert von 16 kJ/mol ergibt sich aus der Eingrenzung der Geschwindigkeitskonstanten auf Werte $<10^{10} \text{ s}^{-1}$, bzw. $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$), Lösungen mit höheren Werten sind jedoch ebenso akzeptabel. Auch die Olefinkoordination an **A** kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen praktisch ohne Aktivierungsenergie ablaufen. Intermediat **C** kann bis zu 50 kJ/mol stabiler sein als der Olefinkomplex **B**, d. h. um mehr als die wahrscheinliche Energiedifferenz zwischen einem tetrakoordinierten *outer-sphere* Olefinkomplex und einem Kontaktionenpaar.

Theoretische Untersuchungen zur Aktivierung unverbrückter³³⁰ und verbrückter Zirkonocenkontaktionenpaare (Kapitel III) zeigen, daß die Reaktion von Kontaktionenpaaren (Spezies **C**) mit Olefinen zu *outer-sphere* Olefinkomplexen (Spezies **B**) tatsächlich über ein weiteres Olefin-koodiniertes Intermediat (**D**) verläuft, in dem sowohl das Anion als auch das Olefin an das Metallzentrum koordiniert sind.

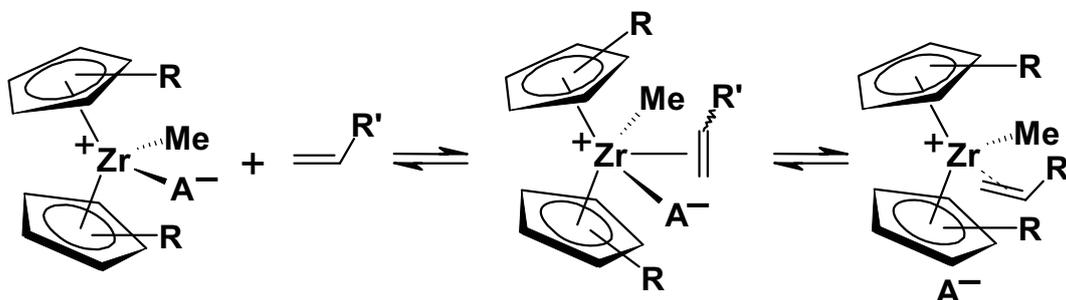


Abbildung 85 : Bildung von pentakoordinierter Zirkonocenkomplexe.

Für diese neutralen, pentakoordinierte Komplexe wurden höhere Insertionsbarrieren gefunden als für die Insertion im tetrakoordinierten, kationischen Olefinkomplex (siehe Kap. III.2.4). Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die pentakoordinierten Intermediate selbst nicht zum Kettenwachstum beitragen. Ein Vergleich der berechneten Reaktions- und Aktivierungsenergien mit den Grenzwerten aus den Simulationen (Tab. 32) zeigt, daß pentakoordinierte Komplexe ein mögliche Spezies **D** darstellen. In diesem Fall läge der Katalysator bei hohen Monomerkonzentrationen hauptsächlich als pentakoordinierter Komplex vor. Eine solche Spezies ist bisher allerdings experimentell ebenfalls nicht nachgewiesen worden.

Tabelle 32 : Vergleich berechneter Reaktions- und Aktivierungsenergien mit den Grenzwerten der Simulationen mit Gleichung (29).

	Grenzwerte aus der Simulation	nach Ref. 330		nach Kapitel III
		ΔE	ΔG^\ominus	ΔE
ΔG^\ominus_C ^a	< -10 ^b	-61	-14	-37 - 5
ΔG^\ominus_D ^a	< -10 ^b	-9	-5	-6 - 5
ΔG^\ddagger_{DB}	> 41	15	15	< 50

Energien in kJ/mol, ^a relativ zu **B**, ^b als obere Grenze in der Simulation festgelegt.

4 Zusammenfassung

Die Simulation experimentell bestimmter Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration ist sowohl im hohen als auch im niedrigen Konzentrationsbereich nur mit Reaktionsschemata möglich, die eine desaktivierte Spezies enthalten, an deren Reaktivierung das Monomer beteiligt ist. Diese Spezies kann energetisch durchaus höher liegen als der Olefinkomplex **B**, solange ihre Reaktion mit Monomer langsamer als die Olefinkoordination an das Insertionsprodukt **A** erfolgt. Werden neben **B** nur Olefin-freie Komplexe berücksichtigt, so kann kein Vorschlag für die desaktivierte Spezies **C** gemacht werden, der mit allen vorliegenden Ergebnissen aus experimentellen und theoretischen Untersuchungen konsistent ist. Die beste Übereinstimmung wird für *inner-sphere* Kontaktionenpaare oder TMA-Addukte als Spezies **C** erhalten. Vor allem die in den Simulationen vorhergesagte Stabilität des Olefinkomplex **B** ist mit der fehlenden experimentellen Zugänglichkeit eines solchen Komplexes nicht vereinbar. Die zusätzliche Berücksichtigung einer inaktiven, aber Olefin-kooordinierten Spezies **D** ermöglicht die Reproduktion der experimentellen Daten auch unter der Voraussetzung, daß nur ein kleiner Teil des Katalysators in Form von **A** oder **B** vorliegt. In diesem Fall stimmen die in der Simulation erhaltenen Aktivierungsbarrieren für die Olefinkoordination und -insertion und die relativen Stabilitäten der Intermediate mit den Erwartungen aus Dichtefunktionalrechnungen überein. Ein möglicher Kandidat für einen solchen inaktiven Olefinkomplex ist ein pentakoordiniertes Zirkonocen, wie es in Kapitel III als Intermediat der Anionsubstitution berechnet wurde.

Unabhängig hiervon führt die Wechselwirkung mit einem zweiten Olefin durch die Einführung von kubischen Termen der Monomerkonzentration zu einer systematisch besseren Übereinstimmung der simulierten Kurven mit den experimentellen Daten, insbesondere bei kleinen Monomerkonzentrationen. Hierzu muß nicht angenommen werden, daß die Insertion bei Anwesenheit von zwei Olefinen schneller verläuft.

Der Mechanismus der Polymerisationsreaktion besitzt daher wahrscheinlich die in Abbildung 83 aufgezeigten Charakteristika, d. h. zwei inaktive Spezies, von denen eine ein koordiniertes Olefin enthält.* Durch Wechselwirkung mit einem zweiten Monomerteilchen kann die Ausbildung des energiereichen, olefin-freien Komplexes **A** (und damit die Desaktivierung zu **C**) unterbunden werden.

* Eine solche Spezies konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Es ist allerdings durchaus möglich, daß die pentakoordinierten Komplexe **D** spektroskopisch nur schwer vom Kontaktionenpaar **C** zu unterscheiden sind.

V. Kraftfeldberechnungen zur Rotationsisomerisierung unverbrückter Zirkonocenkomplexe

1 Einleitung

Der Einsatz von *ansa*-Metallocenen (in Kombination mit geeigneten Alkylierungsmitteln und Kationenbildnern) als homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren ermöglicht durch gezieltes Katalysatordesign die Darstellung von Polymeren mit definierter Mikrostruktur. Mit Hilfe der bisher bekannten C_2 -, C_s - und C_1 -symmetrischen Katalysatorsysteme sind Polypropene mit isotaktischer, syndiotaktischer und hemi-isotaktischer Struktur darstellbar.^{7-13,121} Hierbei wird die für die Selektivität der Olefinkoordination und -insertion verantwortliche Geometrie des Katalysators (*catalytic site control*) mit Hilfe der rigiden Brücke fixiert. Insbesondere bei der Darstellung isotaktisch polymerisierender, C_2 -symmetrischer *ansa*-Zirkonocenkomplexe ist die Bildung unerwünschter (*meso*-)Isomere im letzten Schritt der Katalysatorsynthese eine bleibende synthetische Herausforderung. Zur Lösung dieser Problematik wurde die Verwendung von Zirkontetraamid als Edukt zur thermodynamischen

Kontrolle der Reaktion,³⁶⁴⁻³⁷⁴ der Einsatz sterisch anspruchsvoller Zirkoniumbiphenolat- und Zirkonumdiphenolatkomplexe zur kinetischen oder thermodynamischen Reaktionskontrolle,³⁷⁵⁻³⁸⁰ die Übertragung bereits etablierter Chiralität mittels racemischer Ligand-Magnesium-,^{378,381} Ligand-Silicium- oder Ligand-Zinnverbindungen,³⁸²⁻³⁸⁷ als auch die Bestrahlung mittels UV-Licht zur Isomerisierung des Produktgemischs nach der Synthese^{375,388-393} vorgeschlagen, die abhängig vom gewünschten Zielkomplex unterschiedlich gut anwendbar sind.

Andere Autoren versuchen, die Entstehung unerwünschter Isomere durch das Katalysatordesign auszuschließen. Dazu gehört z. B. die Anknüpfung der Brücke an den Liganden über ein Ringsystem, das die Rotation des Liganden um die Ligand-Brückenatom-Bindung verhindert,^{394,395} die Verwendung C_1 -symmetrischer *ansa*-Komplexe,^{7,243,244,396-413} die nur eine zugängliche Koordinationsstelle besitzen, sowie die Verwendung unverbrückter Katalysatoren, deren Rotation mittels großer chiraler Substituenten gehindert wurde.^{82-88,414-421} Während C_1 -symmetrische Katalysatoren noch relativ erfolgsversprechend sind, können weder die ringverbrückten noch die unverbrückten Komplexe in ihren Polymerisationsleistungen (Aktivität, Isotaktizität) mit den etablierten racemischen *ansa*-Metallocenen konkurrieren. Bei den unverbrückten Komplexen stellte sich ferner heraus, daß die Entstehung von *meso*-Isomeren auch mit chiralen Substituenten nicht verhindert werden konnte.

1995 erweiterten Coates und Waymouth das Gebiet der unverbrückten Zirkonocene um Bis(2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid (**45**) als Katalysator für die Propenpolymerisation (Abb. 86).¹²² Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie des Indenylliganden sind beide Koordinationsseiten homotop und die Bildung von *rac*- und *meso*-Diastereomeren ist nicht möglich. Die Kristallstruktur des Komplexes enthält in der Elementarzelle jedoch zwei Rotamere, die in der Anordnung der Phenylsubstituenten den *rac*- und *meso*-Isomeren entsprechender verbrückter Indenylkomplexe gleichen. Die Rotation um die Metall-Ligand-Bindung ist trotz der Phenylsubstituenten wenig gehindert und bis zu Temperaturen von -100°C konnte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nur der einer gemittelten C_{2v} -Symmetrie entsprechende halbe Signalsatz des Indenylliganden beobachtet werden.¹²²

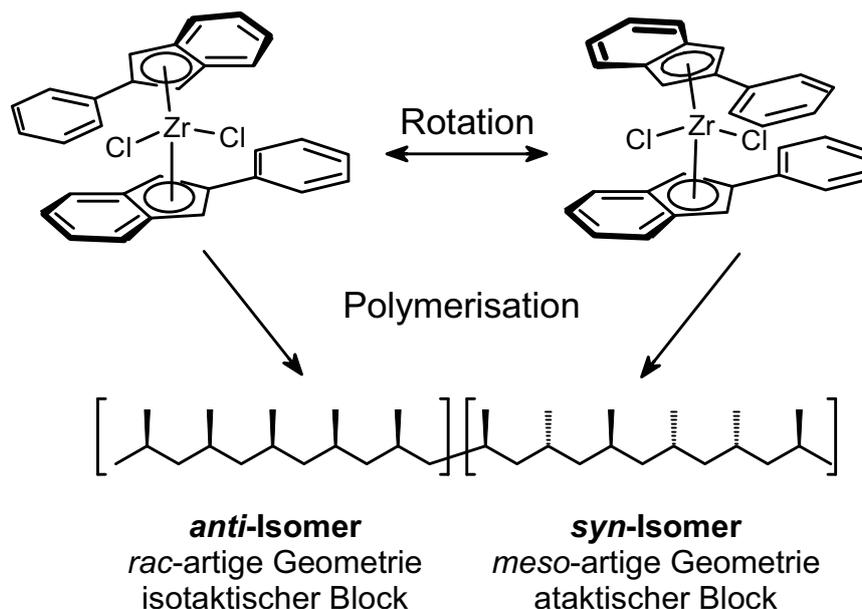


Abbildung 86 : Entstehung von Stereoblockpolymeren durch Rotationsisomerisierung des Katalysators.

Das mit Hilfe von **45** und MAO als Cokatalysator dargestellte Polypropen, **P45**, erwies sich als thermoplastisches Elastomer.⁴²²⁻⁴²⁴ Industriell erzeugte thermoplastische Elastomere sind häufig Copolymere aus Polystyrol oder isotaktischem Polypropen mit Polybutadien oder Polyethen.^{425,426} Die aus den Polypropen- oder Polystyrolblöcken im Polymer entstehenden Kristallite sollen hierbei für die thermoplastischen Eigenschaften, d. h. für die Formstabilität unterhalb und für die Fließfähigkeit oberhalb eines definierten Schmelzpunkts, verantwortlich sein. Die Vernetzung der kristallinen Anteile durch die amorphen Anteile des Copolymers bewirkt die reversible Verformbarkeit des Polymers (geringes stress-strain Modul).⁴²⁷ Die elastomeren Eigenschaften von **P45** weisen Coates und Waymouth einer Blockstruktur aus isotaktischem und ataktischem Polypropen zu.^{122,422} Stereoblöcke dieser Art können entstehen, wenn die Polymerkette während der Polymerisation von einem isotaktischen auf einen ataktischen Katalysator übertragen wird⁴²⁸ oder wenn der Katalysator während des Kettenwachstums von isotaktischer Spezifität zu nicht spezifisch wechselt. Aufgrund der freien Drehbarkeit der Indenylringe im Katalysatorvorläufer **45** nahmen Coates und Waymouth eine Rotationsisomerisierung des Ligandgerüsts während der Polymerisation an (Abb. 86).¹²²

Obwohl das mittels **45**/MAO erhaltene Polymer nicht einheitlich ist, läßt es sich nur in Fraktionen mittlerer Isotaktizität (25% und 67%) fraktionieren, während ein *in-situ* Polymerblend mit ähnlichen mittleren Isotaktizitäten, der mit Hilfe einer Mischung *rac*- und *meso*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ erhalten wurde, komplett in einen hoch isotaktischen und einen

ataktischen Anteil separiert werden konnte.⁴²⁹ Weiterführende rheologische Untersuchungen belegten die Unterschiede zu einem *in-situ* blend und untermauerten die vernetzte Struktur des Polymers.^{423,424} Die relativ hohen Schmelzenthalpien und -temperaturen der erhaltenen Polymere (und somit die relativ hohen kristallinen Anteile) trotz relativ geringer Isotaktizitäten von 20-40% mmmm-Pentaden sind ein weiteres Indiz für eine blockartige Struktur.⁷ In Übereinstimmung damit werden für Polymere mit vergleichbaren Isotaktizitäten, die mittels C₁-symmetrischer Katalysatoren (**46**, **47** in Abb. 87) erhalten wurden und eine statistische Mikrostruktur besitzen sollten, deutlich geringere Schmelzpunkte beobachtet.⁴³⁰ Eine Erniedrigung der Polymerisationstemperatur und eine Erhöhung des Propendrucks führen zu einer Zunahme in der Isotaktizität,^{122,357} vereinbar mit zwei konkurrierenden Reaktionen aus Insertion und entropisch bevorzugter intramolekularer Rotationsisomerisierung. Eine ähnliche Abhängigkeit der Isotaktizität von Druck und Temperatur wird allerdings auch bei stereorigiden verbrückten Katalysatoren beobachtet.^{57,431,432} Hier führt eine intramolekulare Epimerisierung der zuletzt insertierten Monomereinheit zu einem Stereofehler und zur Abnahme der Isotaktizität. Eine statistische Simulation der Pentadenverteilungen mittels **45**/MAO dargestellter Polymere zeigt die beste Übereinstimmung für einen Katalysator mit wechselnden Stereospezifitäten (*chain end control* mit leichter syndiotaktischer Präferenz für die ataktischen und *catalytic site control* für die isotaktischen Blöcke), während die mit Hilfe einer Kettenendepimerisierung simulierte Pentadenverteilung größere Abweichung von der experimentell beobachteten Verteilung aufweist.^{357,433}

Inzwischen sind eine Vielzahl von Derivaten des ursprünglichen Bis(2-Phenylindenyl)zirkondichlorids dargestellt und auf ihre Polymerisationseigenschaften untersucht worden (Abb. 87).^{7,122,357,422-424,429,430,433-439} Dabei bestand das Ziel vor allem darin, die für eine technische Anwendung noch zu geringe Isotaktizität zu erhöhen und so Polymerisationen bei höheren Temperaturen zu ermöglichen. Unter den dargestellten Derivaten befinden sich teil- oder vollhydrierte 2-Phenylindenyl- und Phenylcyclopentadienylkomplexe, sowie C₁-symmetrische Komplexe, die sowohl einen 2-Phenylindenyl- als auch einen Pentamethylcyclopentadienylliganden tragen. Sie erwiesen sich aber in der Isotaktizität der erhaltenen Polymere dem ursprünglichen Stammsystem unterlegen. Am vielversprechendsten erwiesen sich Substitutionen am Phenylring von **45**. Durch Substitution mit Substituenten wie Trifluoromethyl, tert-Butyl oder Methoxy in meta-Position des Phenylrings konnte die Isotaktizität der erhaltenen Polymere im Vergleich zum Stammsystem mehr als verdoppelt werden.

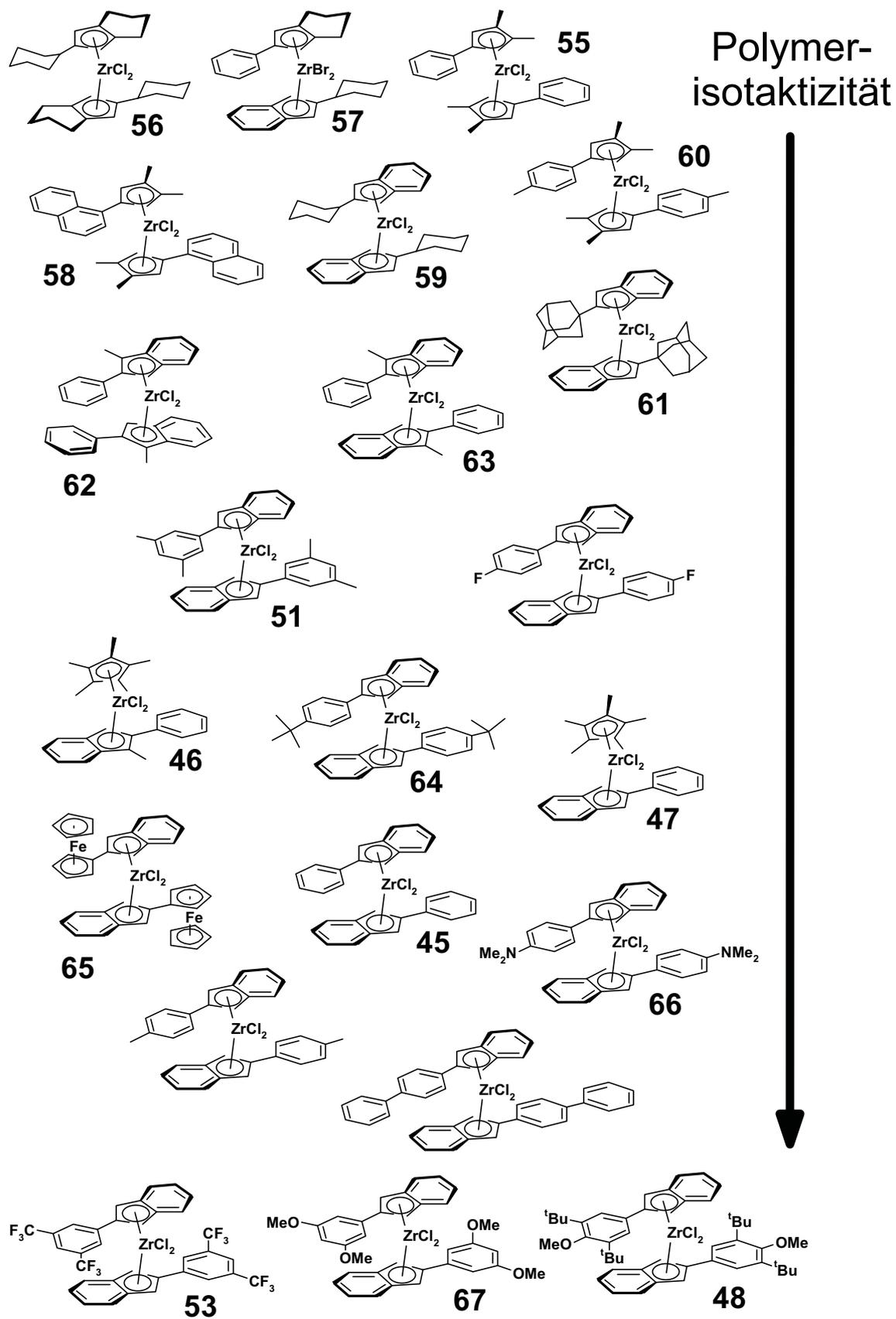


Abbildung 87 : Unverbrückte Zirkonocenkomplexe für die Propenpolymerisation (qualitativ nach der erhaltenen Polymer-Isotaktizität sortiert).

Methyl-, tert-Butyl- oder Phenylsubstituenten in para-Stellung bewirkten dagegen keine bis maximal eine 1,5-fache Steigerung der Stereospezifität. Komplexe mit anderen Substituenten als Phenyl in der 2-Position des Indenylrings (Cyclohexyl, Ferrocenyl, tert-Butyl oder Benzyl) waren entweder polymerisationsinaktiv oder dem Stammsystem **45** in der Stereospezifität unterlegen.

Nicole Schneider stellte 1997 die substituierten Bis(cyclopenta[*l*]phenanthryl)-zirkoniumdichlorid-Komplexe **48-50** dar (Abb. 88) und setzte sie zur MAO-aktivierten Polymerisation von Propen ein.^{440,441} Cyclopenta[*l*]phenanthren ist wie der von Waymouth und Mitarbeitern verwendete Indenylligand C_{2v} -symmetrisch, aber höher anelliert, was bei verbrückten Indenylkomplexen eine 4-fache Aktivitätssteigerung bewirkt.^{294,295,442-444} Die mit **48-50** in Kombination mit MAO erhaltenen Polymere **P48-P50** sind zwar elastomer, weisen im Gegensatz zu **P45** allerdings keinen Schmelzpunkt auf. Die ^{13}C -NMR-Analyse von **P45** und **P50** zeigte, daß beide Polymere einen vergleichbaren prozentualen Anteil von m-Diaden besitzen, der Anteil der mmmm-Pentaden in **P48** allerdings leicht abnimmt (18% statt 22%). Dies wurde auf eine kürzere isotaktische Blocklänge bei Polymer **P48** zurückgeführt, die sowohl eine geringere Anzahl von mmmm-Pentaden bei prinzipiell gleicher isotaktischer Spezifität des Katalysators als auch den Verlust der thermoplastischen Eigenschaften zur Folge hätte.^{440,441}

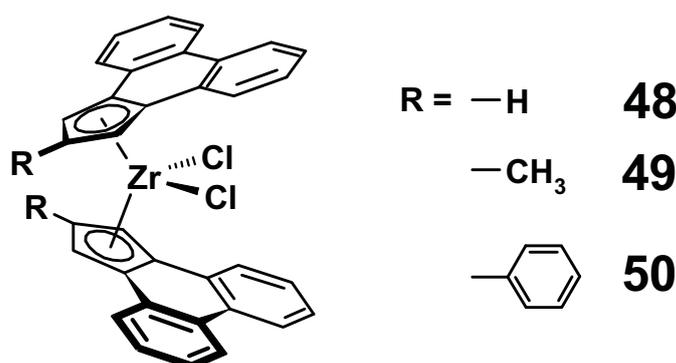


Abbildung 88 : Substituierte Cyclopenta[*l*]phenanthrylkomplexe

Falls das Modell eines oszillierenden Katalysators korrekt ist, hängt die Blocklänge in den hier betrachteten Polymeren vom Geschwindigkeitsverhältnis der *syn-anti*-Isomerisierung und der Insertion ab. Die Rotationsbarrieren der Dichloridkomplexe als Katalysatorvorstufen, sowie der aktiven polymerisierenden Spezies sind experimentell nicht oder nur schwer zugänglich. Für den Dichloridkomplex **50** konnte eine Rotationsbarriere von 20 kJ/mol bei

-78°C aus den Temperaturabhängigkeiten der NOE-Signalintensitäten abgeschätzt werden.^{440,441} Durch den Austausch der Chloridliganden gegen sterisch anspruchsvollere Benzyliganden wurde die Rotation ausreichend gehindert, um die Rotationsbarrieren dieser Modellverbindungen zu ermitteln. Dabei wurden für die Dibenzylkomplexe **45B** und **50B** mit $\Delta G^\ddagger = 51$ kJ/mol, bzw. 50 kJ/mol bei 0°C vergleichbare Werte gefunden.⁴³⁹⁻⁴⁴¹ In beiden Fällen wurde der Austausch diastereotoper Protonen der beiden *anti*-Rotamere beobachtet und somit die Barriere der *anti-anti*-Racemisierung bestimmt. Für die Existenz eines *syn*-Rotamers, wie es in der Kristallstruktur beobachtet wurde, konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie keine Hinweise gefunden werden. Aufgrund der identischen Rotationsbarrieren und der geringeren Aktivität von **50** in der Polymerisation wurde die möglicherweise kürzere isotaktische Blocklänge von **P50** daher mit einer geringeren Insertionsgeschwindigkeit von **50** im Vergleich zu **45** bei ähnlicher Geschwindigkeit der Ligandrotation erklärt.^{440,441}

Obwohl die unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften von **P45** und **P50** somit qualitativ erklärt werden konnten, verbleiben quantitative Diskrepanzen. So ist die ermittelte Rotationsgeschwindigkeit der Dichlorid- oder Dibenzylkomplexe mit 10^5 s⁻¹, bzw. 10^3 s⁻¹ um Größenordnungen schneller als die aus den gemittelten Aktivitäten erhaltene Kettenwachstumsrate. Des weiteren variieren **45** und **50** in der Aktivität um den Faktor 30, deutlich stärker als nach den geringen Taktizitätsunterschieden zu erwarten wäre. Die Rotationsisomerisierung unverbrückter Zirkonocenkomplexe wurde daher mit Hilfe von Kraftfeldmethoden untersucht, um zu klären,

- inwieweit die mit Hilfe der NMR-Untersuchungen ermittelte Rotationsbarriere der *anti-anti*-Racemisierung mit der Aktivierungsbarriere der *anti-syn*-Isomerisierung übereinstimmt, die im Mechanismus der Entstehung von Stereoblockpolymeren die Geschwindigkeit des Wechsels von ataktischem zu isotaktischem Katalysator bestimmt,
- ob die Rotation der Dibenzyl-Derivate ein geeignetes Modellsystem für die Rotation der aktiven Spezies in der Polymerisation darstellt
- und ob die Isotaktizitäten von Polymeren mittels Kraftfeldberechnungen an potentiellen Katalysatoren vorhergesagt werden können.

2 Entwicklung eines Kraftfelds zur Berechnung von Rotationsbarrieren bei unverbrückten Zirkonocenkomplexen

2.1 Veröffentlichte Kraftfelder zur Modellierung von Zirkonocenkomplexen

Während die Modellierung organischer Systeme mittels Kraftfeldmethoden sehr ausgereift ist und standardmäßig vor allem zur Konformationsanalyse großer bis sehr großer Systeme (z. B. von Proteinen, DNA, Polysacchariden) eingesetzt wird, gibt es vergleichsweise wenig Literatur zur Modellierung von Metallkomplexen.⁴⁴⁵⁻⁴⁴⁷ Dies liegt vor allem an der Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten von Übergangsmetallen im Vergleich zu Verbindungen aus Hauptgruppenelementen. Kraftfeldmethoden beschreiben, im Gegensatz zu *ab initio* und den daraus abgeleiteten semi-empirischen Methoden, Moleküle nicht über eine Lösung der Wellenfunktion, sondern über einen Satz von Kraftkonstanten für die Freiheitsgrade der Bindungsstreckung, Bindungswinkeldeformation und der Rotation um eine Bindung. Die Energie eines Moleküls ergibt sich aus der Summe der Energien, die für die Abweichung dieser Freiheitsgrade von einem Idealwert berechnet wird. Weitere parametrisierte Wechselwirkungen beschreiben alle nicht-bindenden, d. h. nicht über Bindungsstreckung und Winkeldeformation beschriebenen Wechselwirkungen.* Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich somit nach :

$$E = \sum_{1,2\text{-benachbart}} E_{\text{Bindungsstr.}} + \sum_{1,3\text{-ben.}} E_{\text{Winkeldef.}} + \sum_{1,4\text{-ben.}} (E_{\text{Torsion}} + a \cdot E_{\text{nicht-bindend}}) + \sum_{1,>4\text{-ben.}} E_{\text{nicht-bindend.}}$$

Der Ausdruck für die Gesamtenergie ist um zusätzliche Terme, wie z. B. elektrostatische Anziehung, Wasserstoffbrückenbildung, o. ä., erweiterbar. Die funktionale Form der interatomaren Wechselwirkungen und die parametrisierten Kraftkonstanten ergeben das sogenannte Kraftfeld. Jeder Wechselwirkung zweier 1,2-, 1,3- oder 1,4-benachbarter Atome wird ein Gleichgewichtswert und eine oder mehrere Kraftkonstanten zugeordnet. Da die Auswirkungen elektronischer Effekte auf die Geometrie nicht durch das Kraftfeld beschrieben werden können, müssen diese in der Parametrisierung vorweg genommen werden. Dies wird erreicht, indem Wechselwirkungen nicht zwischen Elementen, sondern zwischen

* Für die Wechselwirkung von 1,4 benachbarten Atomen, für die ebenfalls ein Torsionspotential definiert ist, werden nicht-bindende Wechselwirkungen häufig skaliert, meist mit einem Faktor von $a=0.5$.

Atomtypen betrachtet werden. Verschiedene Atomtypen des selben Elements können sich in Hybridisierung, Ladung oder chemischer Umgebung unterscheiden. So erhält z. B. ein Kohlenstoff im aromatischen Ring des Toluols einen Atomtyp, der ihm eine trigonal-planare Geometrie zuweist, während der Methyl-Kohlenstoff den Atomtyp für einen tetraedisch koordinierten Kohlenstoff erhält. Wie fein die Differenzierung zwischen einzelnen Atomtypen ist, hängt von der beabsichtigten Anwendung ab und ist je nach Kraftfeld unterschiedlich.

Der Vorteil von Kraftfeldmethoden ist der geringe Zeitaufwand zur Berechnung der Molekülgeometrie, der zudem nur mit dem Quadrat der Teilchenzahl zunimmt, da maximal Zwei-Teilchen-Beziehungen berechnet werden müssen. Nachteilig dagegen ist die Beschränkung der Methode auf Systeme, für die das Kraftfeld optimiert worden ist. Des Weiteren können selbstverständlich keine Reaktionen berechnet werden, die zu einer Änderung der Molekülgeometrie oder der zugewiesenen Atomtypen führen würden, wie z. B. Bindungsbrüche und -bildungen. Im Unterschied zu Verbindungen der Hauptgruppenelemente mit ihren relativ vorhersagbaren Molekülgeometrien ist die Notwendigkeit, die Koordinationsgeometrie vor der Geometrieoptimierung festlegen zu müssen, ein deutlicher Nachteil bei der Berechnung von Übergangsmetallkomplexen. Bei der Berechnung von Zirkonocenkomplexen ergeben sich weitere Probleme :

1. Einige, auf die rein organische Anwendung ausgerichtete Kraftfeldprogramme akzeptieren keine Koordinationszahlen >6 , die meisten akzeptieren nur Koordinationszahlen <13 .
2. Die relativ weiche Cyclopentadienyl-Metall Bindung wird durch das in Kraftfeldmethoden häufig verwendete quadratische Potential für die Bindungslängendeformation nur ungenügend beschrieben. So variieren Zr-C₅H₅-Bindungen in einer Verbindung um bis zu 20 pm.
3. Die Koordinationsgeometrie eines Cyclopentadienylrings läßt sich nicht durch Standardwechselwirkungen beschreiben. So hat der Winkel C₅H₅-Zr-C₅H₅ für Kohlenstoffe innerhalb eines Cyclopentadienylrings unterschiedliche Werte, je nachdem ob die Kohlenstoffatome im Cyclopentadienylring benachbart sind oder nicht. Der Winkel zwischen den

Kohlenstoffatomen zweier Cyclopentadienylringe $C^A_{Cp}-Zr-C^B_{Cp}$ hängt zudem von der relativen Torsion der beiden Ringe ab.

4. Aus den selben Gründen läßt sich kein einheitlicher Gleichgewichtswert für den Winkel zwischen den Kohlenstoffen eines Cyclopentadienylrings und einem äquatorialen Liganden bestimmen.

Für diese Probleme sind verschiedene Lösungsvarianten entwickelt worden, die sich in zwei Klassen einteilen lassen: Eine Vernachlässigung der Ligand-Ligand-Winkeldeformation oder die Einführung eines Dummy-Atoms im Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings. Beim ersten Modell wird die Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralmetall nur durch die Länge der Metall-Ligand-Bindung bestimmt. Für Ligand-Metall-Ligand-Winkel werden weder Kraftkonstanten noch Gleichgewichtswerte definiert und die Koordinationsgeometrie ergibt sich aus den nicht-bindenden Wechselwirkungen der Liganden untereinander (η^5 -Modell, Abb. 89, I). Diese Methode wird z. B. in dem Programm MOMEK angewandt, einer Erweiterung des Hyperchem-Programmpakets, für das allerdings noch keine Parameter für Zirkonkomplexe existieren.^{448,449} Mit der freundlicherweise von Prof. Comba zur Verfügung gestellten Probeversion wurde versucht, geeignete van-der-Waals Parameter zu finden, die eine Reproduktion der in den Kristallstrukturen von **45** und **50** beobachteten Geometrien erlauben. Die Abweichungen der berechneten von den experimentell ermittelten Bindungslängen betragen jedoch mehr als 5 pm. Schwerwiegender war, daß systematisch die Länge der Zirkon-Kohlenstoff-Bindung in der Nähe der Chloridliganden zu kurz, auf der von den Chloridliganden abgewandten Seite dagegen zu lang berechnet wurde. Da die daraus resultierende Winkeländerung in der Lage des Cyclopentadienylrings erhebliche Unterschiede in der Lage weiter entfernter Substituenten bewirkt und sich die Unterschiede vermutlich in sterisch anspruchsvollen Übergangszuständen verschlimmern würden, wurde auf eine weitere Anwendung des MOMEK-Programms verzichtet.

Eine Variante des η^5 -Modells umgeht das Problem, daß die meisten Kraftfelder keine nicht-bindenden Wechselwirkungen für 1,3 benachbarte Atome erlauben, über die Definition eines infinitesimal kleinen Clusters aus 4 Zirkonatomen an Stelle eines einzelnen Zentralmetalls, so daß für alle Liganden 1,4-Wechselwirkungen vorliegen (Abb. 89, II). Für ein solches Kraftfeld lagen bereits Parameter für die Zirkon-Kohlenstoff-Bindung vor.⁴⁵⁰ Auch

hier wichen die berechneten Zirkon-Kohlenstoffbindungsängen wie oben beschrieben systematisch von den experimentellen Werten ab, wobei auch die Optimierung einiger van-der-Waals-Parameter zu keiner Verbesserung führte. Die auf nicht-bindende Wechselwirkungen basierenden Modelle scheinen daher prinzipiell nicht in der Lage zu sein, die Molekülgeometrie der hier betrachteten Komplexe in der gewünschten Genauigkeit wiederzugeben und weitere Optimierungen wurden daher mit Kraftfeldern unternommen, die eine Kontrolle über den Ligand-Metall-Ligand-Winkel erlauben.

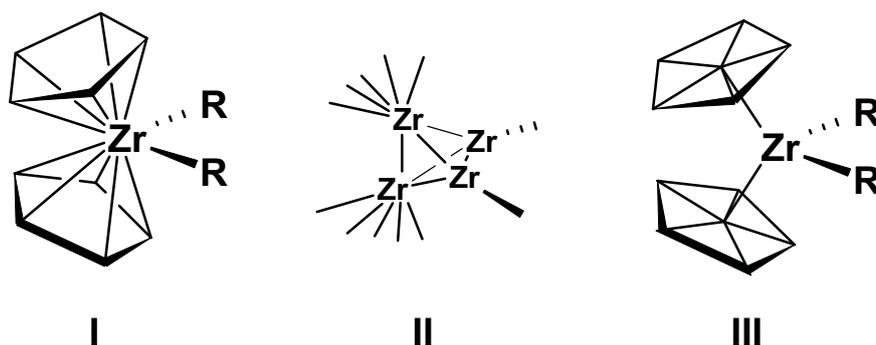


Abbildung 89 : Bindungsmöglichkeiten für Biscyclopentadienylkomplexe

Die Einführung eines Dummy-Atoms im Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings und die Anbindung des Zentralmetalls über dieses Zentroid bewirkt eine Vereinfachung auf eine tetraedrische Koordinationsgeometrie, die auch ältere Kraftfeldprogramme bearbeiten können (Abb. 89, III). Die Beschreibung der Winkelbeziehungen ist hier problemfrei möglich, allerdings muß das Dummy-Atom mittels zusätzlicher Kraftkonstanten, die keine physikalische Bedeutung besitzen, im Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings fixiert werden. Eine Folge dieser Fixierung ist häufig eine Planarisierung und Idealisierung der Geometrie des Cyclopentadienylrings. Ein Kraftfeld, das diese Technik nutzt ohne in den Quellcode des Programms einzugreifen, wurde von Höweler et al. publiziert.⁴⁵¹ Eine Implementierung dieses Kraftfeldes in das hier verwendete Molecular Modelling Programm gelang jedoch nicht und die in der Literatur veröffentlichten Resultate konnten nicht reproduziert werden.* Eine weitere, sehr elegante Lösung wurde von Doman et al. entwickelt.^{452,453} Während die

* Problematisch war die Übernahme der Torsionskraftkonstanten, die das Dummy-Atom in der Ebene des Cyclopentadienylrings halten. Wahrscheinlich aufgrund einer unterschiedlichen Behandlung der Multiplizität der Torsionen in dem hier verwendeten Modelling-Programm (Hyperchem) und dem in der Literatur verwendeten (MOBY), gelang es nicht, das Zentroid mit Hilfe der angegebenen Kraftkonstanten in der Ebene des Fünfrings zu plazieren.

Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings direkt an das Zentralmetall gebunden wurden, erfolgte die Definition der Ligand-Zirkon-Ligand-Winkel mit Hilfe eines Schwerpunktszentrums. Die auf das Zentrum wirkenden Kräfte wurden vor jedem Optimierungsschritt mathematisch auf die einzelnen Kohlenstoffatome verteilt. Die ungewollte Planarisierung des Cyclopentadienylrings durch die Einführung eines in der Ebene zentrierten Dummy-Atoms wurde somit vermieden. Leider setzt diese Methode die Verfügbarkeit des Programmquellcodes voraus, was bei den zur Verfügung stehenden Programmen nicht gegeben war.

Da die publizierten Kraftfelder entweder nicht vorhanden waren oder sich bei der Anwendung auf das spezielle Problem stark substituierter, unverbrückter Bisindenylzirkonkomplexe als ungenügend erwiesen, war es notwendig eigene Parameter zu optimieren, die an die programmtechnischen Möglichkeiten angepaßt waren.

2.2 Wahl des Kraftfelds und Optimierung der Parameter für die Metalkoordination

Die Optimierung der Kraftfeldparameter erfolgte anhand der Kristallstrukturdaten der später zu modellierenden Komplexe *rac*-**45**,¹²² *meso*-**45**,¹²² *rac*-**50** und *rac*-**50B**,^{440,441} und (aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft) der Komplexe *meso*-Bis(3,5-dimethylphenyl-2-indenyl)zirkoniumdichlorid (**51**)⁴³⁴ und *rac*-Bis(3,4-di(trifluormethyl)phenyl-2-indenyl)zirkoniumdichlorid (**52**).⁴³⁴ Von den wenigen Kristallstrukturen benzylsubstituierter Zirkonocene wurden Bis(difluorindenyl)zirkoniumdibenzyl (**53**)⁴⁵⁴ und Ethandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdibenzyl (**54**)⁴⁵⁵ ausgewählt. Die sterisch anspruchsvoll substituierten Cyclopentadienylkomplexe Bis(tert-butylcyclopentadienyl)-⁴⁵⁶ und Bis(di-tert-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid⁴⁵⁷ wurden ebenfalls in die Optimierung mit einbezogen.

Als Grundlage für das zu optimierende Kraftfeld wurde das von Cornell et al. entwickelte AMBER94-Kraftfeld verwendet.⁴⁵⁸ Deformationen von Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkeln werden in AMBER über quadratische Potentiale beschrieben, nicht-bindende Wechselwirkungen über ein Lennard-Jones-Potential. Da keine IR-Schwingungsdaten der untersuchten Komplexe zur Verfügung standen, sollten möglichst alle nicht an das Metallzentrum koordinierenden Atome schon im Kraftfeld parametrisiert sein, um die energetische Skalierung des vorhandenen Kraftfelds in die zu optimierenden Kraftkonstanten zu übernehmen. Das ebenfalls zur Verfügung stehende MM2-Kraftfeld⁴⁵⁹ besitzt zwar den

Vorteil die Bindungslängendeformation über einen kubischen Term zu beschreiben, ist aber im Umfang seiner Parametrisierung auf einfach substituierte Aromaten beschränkt, während AMBER94 bereits für Inden-Systeme (bzw. Adenin und Guanin) parametrisiert wurde. Soweit dies möglich war, wurden für die Metallkoordination Kraftkonstanten und Gleichgewichtswerte aus den publizierten Kraftfeldern übernommen,^{335,451,453} in denen ein Vergleich mit IR-Schwingungsdaten durchgeführt werden konnte. Die Kraftkonstanten und Gleichgewichtswerte, mit Ausnahme derjenigen des AMBER94-Kraftfelds, sind in Kapitel VI.4.1 aufgeführt. Als van-der-Waals-Parameter der Cyclopentadienylringatome wurden die parametrisierten Werte für aromatische Kohlenstoffe in Amber94 verwendet, wiederum um weitestgehend die energetische Skalierung des organischen Kraftfelds zu übertragen. Tabelle 33 gibt einen Überblick über die wichtigsten Kraftkonstanten der Metallkoordination.

Tabelle 33. Ausgewählte Kraftkonstanten und Gleichgewichtswerte.

	r_{eq}	K^a		α_{eq}	K^b
Zr-Cl	2,38 Å	90	Cl-Zr-Cl	99°	160
Zr-Z _{Cp}	2,138 Å	170	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	132°	80
C _{Cp} -Z _{Cp}	1,19 Å	50	Z _{Cp} -Zr-Cl	106°	40
			Zr-Z _{Cp} -C _{Cp}	90°	25
	φ_i	V_n^c			
Z _{Cp} -C _{Cp} -C _{Cp} -C _{Cp}	0° / 180°	15			

^a Kraftkonstante in kcal/(mol·Å²), ^b Kraftkonstante in kcal/(mol·rad²), ^c Rotationsbarriere in kcal/mol.

Im Vergleich mit den veröffentlichten Kraftfeldern^{335,451,453} waren größere Kraftkonstanten für die Ligand-Metall-Ligand-Winkeldeformation (Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}) notwendig, um die experimentellen Strukturen zu reproduzieren. Dies kann durch den hohen sterischen Anspruch der substituierten Bisindenylzirkonkomplexe erklärt werden. In den bisher publizierten Kraftfeldern waren stark substituierten Komplexe meist verbrückt. Dies führt zu einer gewissen Fixierung des Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}-Winkels, so daß anscheinend geringere Kraftkonstanten toleriert werden konnten. Die optimierte Kraftkonstante für die Zr-Z_{Cp}-C_{Cp}-Winkelschwingung ist mit 25 kcal/(mol·rad²) deutlich kleiner als die in der Literatur vorgeschlagenen 70,⁴⁵³ bzw. 120 kcal/(mol·rad²),⁴⁵¹ aber in guter Übereinstimmung mit 35 kcal/(mol·rad²), die aus der Reproduktion von FIR-Spektren verschiedener Zirkonocendihalogenide ermittelt wurden.³³⁵ Auch für die Z_{Cp}-Zr-Cl-Winkelschwingung wurden ähnlich niedrige Werte gefunden

(30 kcal/(mol·rad²)), die Kraftkonstante der Cl-Zr-Cl-Schwingung ist allerdings deutlich größer (50 kcal/(mol·rad²)).³³⁵ Der Cl-Zr-Cl-Winkel variiert allerdings kaum in den hier betrachteten Komplexen, so daß mit einer entsprechenden Justierung der vdW-Parameter die kleinere Kraftkonstante wahrscheinlich reproduziert werden könnte.* Die optimierte Kraftkonstante der Zirkon-Zentroid-Bindungsstreckung liegt mit 170 kcal/(mol·Å²) zwischen den Vorschlägen in der Literatur von 100-250 kcal/(mol·Å²).^{335,451,453}

2.3 Vergleich berechneter und experimenteller Strukturen

Mit Hilfe der optimierten Kraftfeldparameter war eine gute Reproduktion der meisten Kristallstrukturen möglich (Abb. 90). Die Abweichungen in den Zirkon-Kohlenstoffbindungsängen betragen dabei maximal 4 pm, knapp oberhalb des typischen Fehlerbereichs einer Kristallstrukturanalyse. Auch die - in Hinblick auf die Berechnung der Rotationsisomerisierung wichtige - relative Orientierung der Phenylsubstituenten wurde mit Abweichungen von 2-7° sehr gut reproduziert. Die Orientierung eines Benzylsubstituenten in der berechneten Struktur des Dibenzylkomplexes **50B** weicht augenscheinlich stark von der experimentell beobachteten ab. Für **50B** werden allerdings zwei Minima berechnet: die in Abbildung 90 gezeigte C₂-symmetrische Geometrie und eine um 5 kJ/mol energiereichere Struktur, in der bei vergleichbarer Orientierung der Indenylsubstituenten ein Benzylsubstituent in die Mittelebene abgewinkelt ist (vgl. Abb. 99). Der in der Kristallstruktur beobachtete Diederwinkel des Benzyliliganden liegt zwischen diesen beiden Extremen.

Durch die Fixierung des Zentroids in der Ebene des Cyclopentadienylrings wird dieser künstlich planarisiert. In den Kristallstrukturen der Komplexe **50** und **50B** nimmt der Cyclopentadienylring allerdings eine leichte Envelope-Konformation ein, wobei das phenylsubstituierte 2-Kohlenstoffatom aus der Ringebene abgewinkelt ist. Da für die sterischen Wechselwirkungen vor allem die Lage des Phenylsubstituenten von Bedeutung ist, wurde die

* Kraftfelder sind typischerweise überparametrisiert. Dies wird dadurch deutlich, daß beim η⁵-Modell auf die Definition von Ligand-Metall-Ligand-Winkeln verzichtet werden kann.³³⁵ Geringe Variationen von Bindungswinkeln können daher mit einer großen Anzahl von Gleichgewichtswinkel-Kraftkonstanten-Paaren reproduziert werden, die zudem von der relativen Wahl der vdW-Parameter abhängen. In der Literatur findet man für den Cl-Zr-Cl-Winkel Gleichgewichtswerte von 88-105° mit Kraftkonstanten von 50-130 kcal/(mol·rad²).^{335,451,453}

Torsionsbarriere $C_{Ph}-C_{Cp}-C_{Cp}-C_{Cp}$ so optimiert, daß die Position des Phenylsubstituenten reproduziert wurde (Abb. 91).

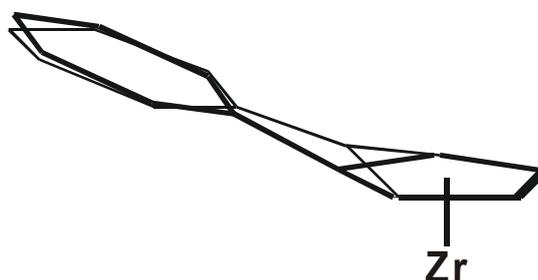


Abbildung 91 : Schematische Darstellung der in der Kristallstruktur beobachteten Envelope-Konformation (dünne Linien) und der Simulation im Kraftfeld.

Größere Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Strukturen wurden bei den Fluor-substituierten Komplexen **52** und **53** beobachtet (Abb. 90). Die Abweichungen in den berechneten Zirkon-Kohlenstoffbindungsängen waren mit bis zu 7 pm doppelt so hoch wie in allen anderen Fällen. Vor allem in Komplex **52** wich die relative Orientierung der Indenylringe deutlich (26°) von der experimentell beobachteten ab. Der verbrückte Komplex **54** zeigt ebenfalls stärkere Abweichungen in den berechneten Bindungsängen. Allerdings wurden die Kraftfeldparameter zur Beschreibung der Ethandiyl-Brücke ohne Optimierung aus der Literatur übernommen,⁴⁵³ da verbrückte Komplexe kein primäres Ziel dieses Kraftfelds waren. Die geometrischen Daten der Komplexe sind im Detail in Kapitel VI.4.3 angegeben.

Eine erste Überprüfung des Kraftfelds erfolgte an den Komplexen *rac*- und *meso*-Bis(1-methyl-2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,⁴⁵⁵ die strukturell den zu berechnenden Komplexen gleichen, aber bei der Optimierung der Kraftfeldparameter nicht berücksichtigt worden sind. Auch hier wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen beobachtet (Abb. 92). Die relative Orientierung der Indenylliganden wurde mit Abweichungen von 1° , bzw. 4° sehr gut reproduziert.

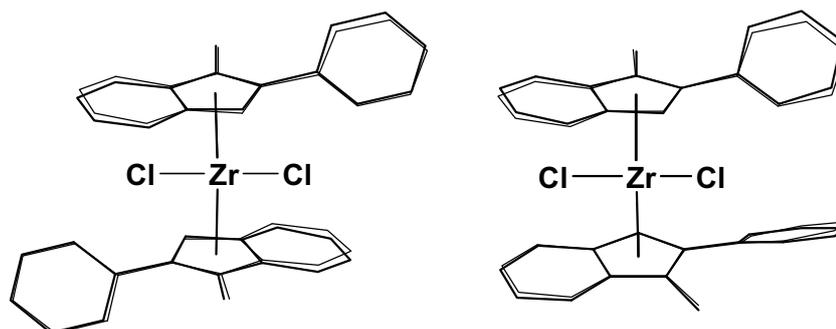


Abbildung 92 : Berechnete (in dicken Linien) und experimentelle Strukturen von *rac*- und *meso*-Bis(1-methyl-2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid.

Da keine Möglichkeit zum Vergleich mit Schwingungsdaten zur Verfügung stand, war eine direkte Überprüfung der optimierten Kraftkonstanten durch Berechnung von IR-Spektren nicht möglich. Für eine grobe Überprüfung der energetischen Skalierung wurden daher die Energien möglicher Konfigurationen von Tetramethylethandiyl-bis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, die mit dem hier verwendeten Kraftfeld berechnet wurden, mit publizierten Kraftfeldrechnungen verglichen.⁴⁵³ Trotz der geringen Energieunterschiede wurde mit beiden Kraftfeldern die gleiche energetische Reihenfolge der Isomere gefunden. Die energetische Aufspaltung der Konformere ist bei dem hier verwendeten Kraftfeld geringer, allerdings wurde die Verbrückung von Komplexen auch nicht explizit in der Optimierung des Kraftfelds berücksichtigt, sondern unverändert aus der Literatur übernommen.⁴⁵³

Tabelle 34. Relative Energien (in kJ/mol) der Isomere von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{thInd})_2\text{ZrCl}_2$.

Isomer ^a	λ -RR- $\delta\delta$	λ -RR- $\lambda\delta$	δ -RR- $\lambda\delta$	δ -RR- $\delta\delta$	δ -RR- $\lambda\lambda$	λ -RR- $\lambda\lambda$	δ -RS- $\delta\lambda$	δ -RS- $\lambda\lambda$	δ -RS- $\lambda\delta$	δ -RS- $\delta\delta$
	0	2,9	5,0	5,1	5,4	7,1	0	0,4	2,9	3
Ref. 453	0	6,3	6,3	7,5	9,2	12,1	0	0	3,3	4,6

^a Die einzelnen Chiralitäten sind in der Reihenfolge Brücke - $\text{C}_1^{\text{Ind-A}}$ $\text{C}_1^{\text{Ind-B}}$ - thInd^A thInd^B angegeben.

3 Berechnungen zur Rotationsisomerisierung

3.1 Rotationsisomerisierung von Bis(2-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid, 45

Mit Hilfe des optimierten Kraftfelds wurde die Energiehyperfläche der Rotation der Indenylliganden in Komplex **45** berechnet. Sie zeigt vier nicht-symmetrieäquivalente Minima (Abb. 94). Die Rotamere **A** und **B** weisen dabei eine *rac*-artige Geometrie auf, in der die Phenylsubstituenten *anti* zueinander angeordnet sind, wobei **B** der Struktur im Festkörper entspricht (Abb. 93). Rotamer **C** mit *syn*-stehenden Phenylsubstituenten entspricht dem in der Kristallstruktur beobachteten *meso*-artigen Rotamer. Das Minimum mit der höchsten relativen Energie ist **D**, bei dem ein Phenylsubstituent zwischen den Chloridliganden zu liegen kommt.

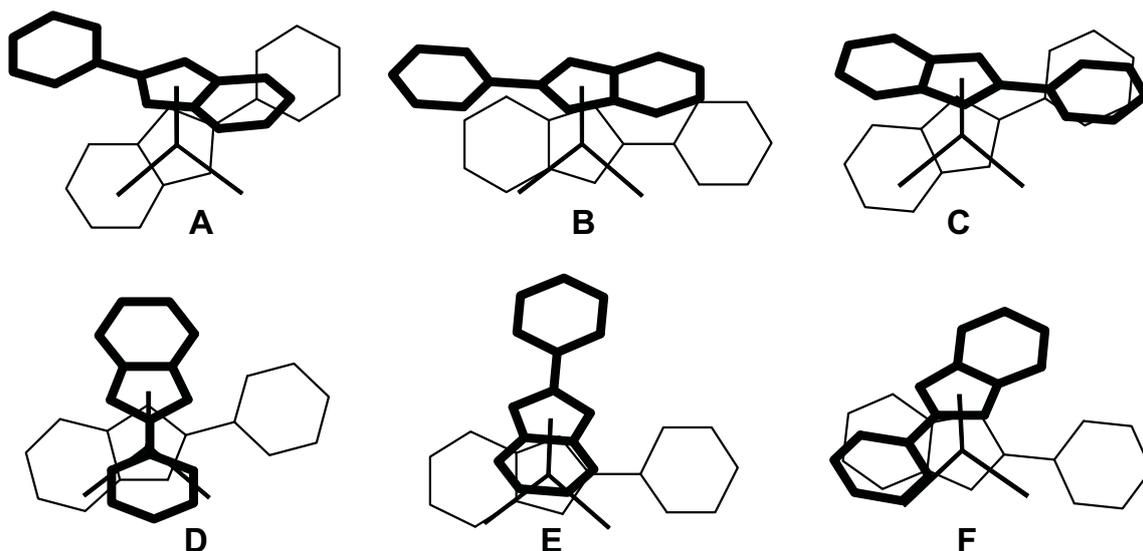


Abbildung 93 : Berechnete Strukturen der Rotamere von **45**

Mittels dynamischer NMR-Methoden ist Racemisierung der chiralen *anti*-Komplexe untersucht worden.⁴³⁹⁻⁴⁴¹ Diese Reaktion erfolgt nach den Ergebnissen der Kraftfeldberechnungen durch konsequente Rotation der beiden Indenylliganden, wobei stets die enantiomeren *syn*-Formen **C** und **C'** als Intermediate durchlaufen werden. Zwei Rotationswege sind erkennbar. Einerseits die Rotation über Übergangszustand **E**, in dem sich der Phenylsubstituent des rotierenden Liganden auf der den Chloridliganden abgewandten Seite des Komplexes befindet (Abb. 94 und 95, **A-E-C-C'-E'-A'**), andererseits eine Rotation des Phenylsubstituenten über das Zirkondichloridfragment hinweg (Abb. 94 und 95,

A-B-F-D-C'-C-D'-F'-B'-A'). Hier tritt das Minimum **D** als Zwischenprodukt auf und die höchste Aktivierungsbarriere **F** befindet sich zwischen den Minima **B** und **D**.

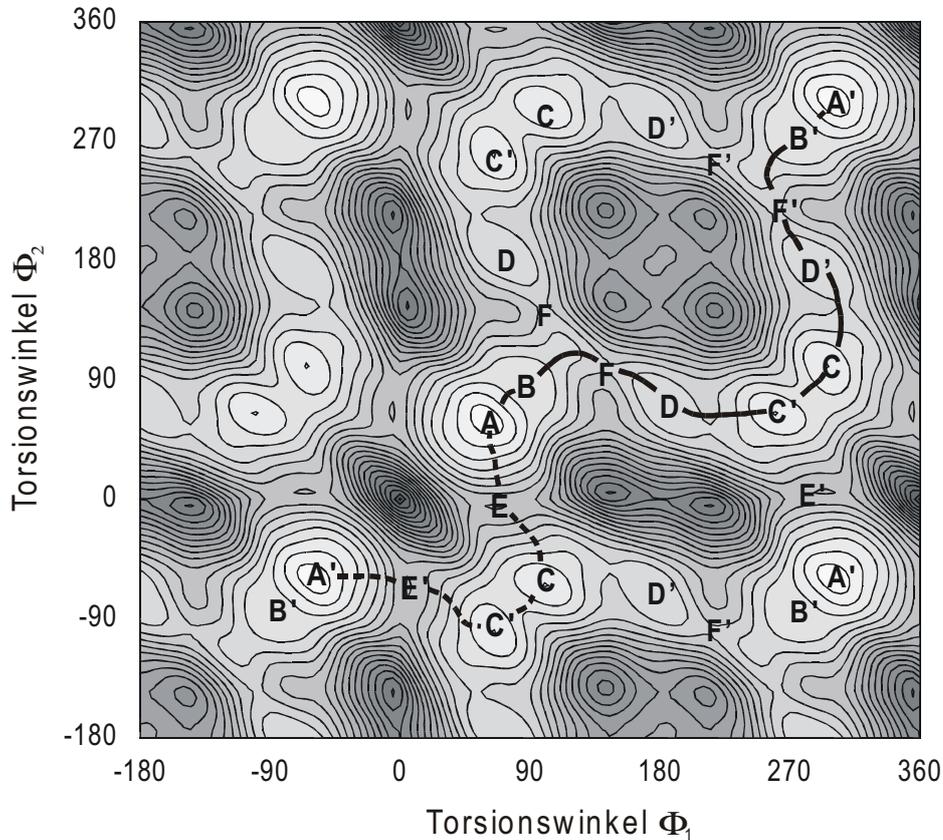


Abbildung 94 : Energiehyperfläche der Rotation von 45. Isoenergetische Linien im Abstand von 4,2 kJ/mol, dunklere Farben bezeichnen höhere Energie, X' das Enantiomer von X. Zur Definition von Φ siehe VI.4.

Unabhängig davon, ob die Rotation über **E** oder **F** erfolgt, befindet sich die höchste Energiebarriere für die *anti-anti*-Racemisierung (von **A** nach **A'**) stets zwischen den Rotameren mit racemischer Struktur (**A** und **B**) und dem *syn*-Rotamer **C**, das für die ataktischen Blöcke im Polymer verantwortlich sein soll (Abb. 95). Auch das Isomer **D**, dessen Geometrie eine isotaktische Polymerisation unwahrscheinlich macht (Abb. 93), wird auf dem Rotationspfad erst nach dem Übergangszustand **F** durchlaufen. Die mittels NMR-Methoden ermittelte Rotationsbarriere der Komplex-Racemisierung⁴³⁹⁻⁴⁴¹ und die Barriere der *syn-anti*-Isomerisierung, die für das Entstehen von Stereoblockpolymeren verantwortlich sein soll, sind somit identisch.

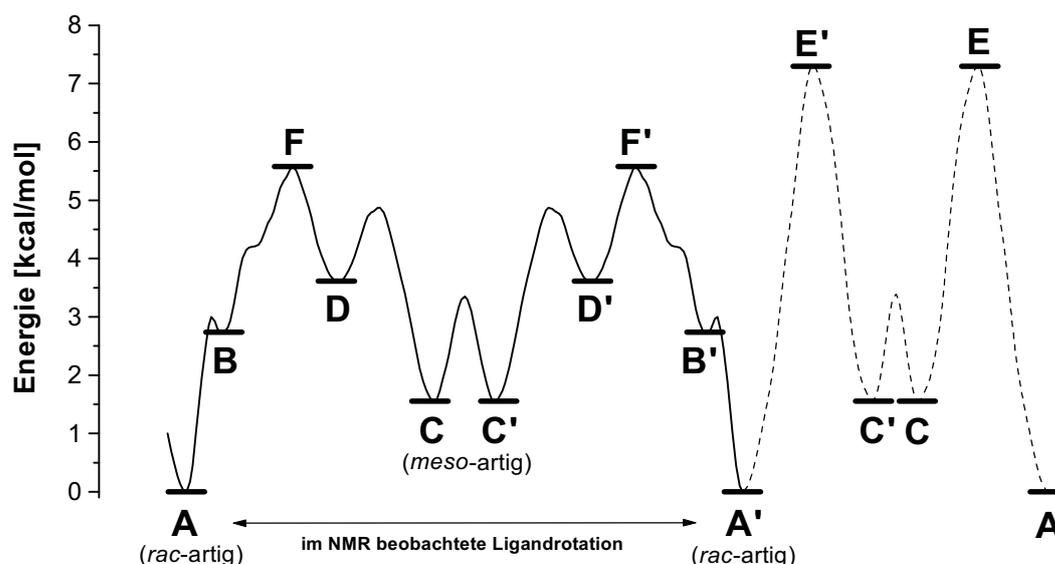


Abbildung 95 : Reaktionswege der Ligandrotation für Komplex 45.

Tabelle 35 : Ausgewählte strukturelle Daten der Rotamere von 45.

	A	B ^a	C ^a	D	E	F
$C_{Ph}-Zr-Zr-Zr-Zr$ (Φ_1, Φ_2)	60°/60°	89°/89°	101°/-64°	-178°/75°	-2°/86°	145°/99°
Zr-Zr-Zr [Å]	2,23/2,23	2,24/2,24	2,23/2,24	2,24/2,24	2,26/2,27	2,25/2,25
$Zr-Zr-Zr$	130°	130°	130°	133°	133,5°	132,5°
rel. Energie [kJ/mol]	0	11	7	15	31	23

^a in der Kristallstruktur gefundene Isomere

Dem erhöhten sterischen Anspruch in den Übergangszuständen weicht der Komplex erwartungsgemäß sowohl durch eine Verlängerung der Zirkon-Zentroid-Bindung, als auch durch eine Aufweitung der Ligand-Zirkon-Ligand-Winkels aus (Tab. 35). Der Übergangszustand **E** wird sowohl durch die sterische Wechselwirkung des rotierenden Indenylrings mit den Chloridliganden ($d_{C-Cl} \approx 3,2$ Å) und des ipso-Kohlenstoffes des Phenylsubstituenten mit dem Wasserstoffatom am Cyclopentadienylring ($d_{C-H} \approx 2,6$ Å) destabilisiert (Abb. 96), als auch durch die Wechselwirkung des auf $\Phi=90^\circ$ ausweichenden, nicht-rotierenden Liganden mit einem Chloridliganden ($d_{C-Cl} \approx 3,2$ Å). Auch in **F** wechselwirken beide Liganden mit einem Chloridliganden, wobei die C-Cl-Abstände hier ebenfalls circa 3,2 Å betragen; die Zahl dieser Wechselwirkungen ist allerdings geringer als in **E**. Die Energie und Lage des Übergangszustands scheint daher hauptsächlich durch die Wechselwirkung des rotierenden Indenylliganden mit den äquatorialen Chloridliganden, nicht aber durch Wechselwirkungen

der Indenylliganden untereinander bestimmt zu sein. Als Reaktionsvariable sollten daher die Torsionen der Indenylliganden relativ zum Zirkondichloridfragment (Φ_1 , Φ_2), nicht aber die relative Torsion der Indenylringe zueinander gewählt werden.

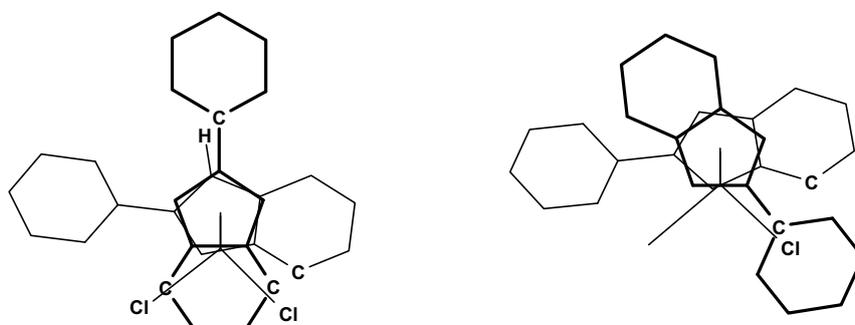


Abbildung 96 : Sterische Wechselwirkungen in den Übergangszuständen **E** (links) und **F** (rechts).

Die Rotationsisomerisierung des Komplexes **45** wurde ebenfalls von anderen Gruppen mittels Kraftfeldrechnungen untersucht (siehe Tab. 36).^{460,461} Cavallo et al. stützten sich dabei auf das von Doman et al. beschriebene Modell einer mathematischen Verteilung der auf das Zentroid wirkenden Kräfte.^{452,453} Hierbei konzentrierten sie sich vor allem auf die Berechnung von Prä-Insertionsintermediaten und verzichteten auf die genaue Berechnung der Geometrien und Energien der Übergangszustände der Rotationsisomerisierung.⁴⁶⁰ Der Verlauf der Rotation, sowie die Existenz zweier möglicher Rotationswege kann der graphischen Darstellung der Hyperfläche qualitativ entnommen werden, wird allerdings nicht diskutiert. Pietsch und Rappé betrachteten die Rotation als eindimensionales Problem und nutzten die relative Torsion der Phenylsubstituenten zueinander als Reaktionskoordinate,⁴⁶¹ wobei sie das von Rappé und Mitarbeitern entwickelte UFF Kraftfeld verwendeten.⁴⁶² Hier wurde allerdings nur die Isomerisierung über den Übergangszustand **E** berechnet, wobei sie die relative Stabilität der *anti*- und *syn*-Rotamere und die Höhe der Aktivierungsbarriere mit π -stacking Effekten begründeten.⁴⁶¹ Diese Argumentation ist schwer zu untermauern: Die nicht-bindende Wechselwirkung einer aromatischen CH-Bindung mit einem aromatischen Ring ist von vergleichbarer Größenordnung wie die Wechselwirkung zweier planarer aromatischer Ringe untereinander.⁴⁶³ Da bei allen Strukturen CH-Bindungen in Richtung eines aromatischen Ringes orientiert sind, ist die Zuordnung von π -stacking Effekten schwierig. Die Energien und Geometrien der hier erhaltenen Geometrien sind allerdings durch rein sterische Abstoßungen erklärbar und attraktive Wechselwirkungen der aromatischen Ringe

untereinander werden nicht benötigt. Dies ist in Einklang mit Polymerisationsexperimenten mit teilhydrierten Analoga von **45**, in denen ebenfalls kein Hinweis auf die Beteiligung von π -stacking Effekten gefunden wurde.⁴³⁶

Tabelle 36. Relative Energien^a der Rotamere von **45**

		Ref. 460	Ref. 461			Ref. 460	Ref. 461
A	0	0	0	D	15	n.b.	n.b.
B	11	6	n. b.	E	31	30-40 ^b	21
C	7	4	3	F	23	25-30 ^b	n.b.

^a Energien in kJ/mol. ^b abgeschätzt aus der graphischen Darstellung der Hyperfläche. n.b. = nicht berechnet / nicht angegeben.

In allen Arbeiten wird Rotamer **A** als stabilstes Isomer berechnet. Daß in der Kristallstruktur der Verbindung eine Mischung der Rotamere **B** und **C** gefunden wird,¹²² ist wahrscheinlich auf Packungs- und Entropieeffekte im Festkörper zurückzuführen. In Lösung werden selbst bei tiefen Temperaturen keine Hinweise auf die Existenz eines *syn*-Rotamers gefunden,¹²² im Einklang mit der berechneten energetischen Bevorzugung des *anti*-Rotamers. Sowohl in der hier vorliegenden Arbeit, als auch bei Cavallo et al.⁴⁶⁰ ist die Rotation über Übergangszustand **F** begünstigt. Obwohl sich die berechneten Energiedifferenzen in ihrer absoluten Höhe unterscheiden, ist die relative energetische Anordnung der Rotamere in allen Arbeiten identisch, wobei die von Pietsch et al. berechneten Geometrien die größten Abweichungen von den experimentell bestimmten Strukturen aufweisen.⁴⁶¹

3.2 Rotationsisomerisierung der Bis(cyclopenta[*l*]-phenanthryl)zirkoniumdichloridkomplexe, **48-50**

Die Energiehyperflächen der von Nicole Schneider dargestellten Komplexe **48-50** zeigen Minima und Übergangszustände vergleichbar mit den für Komplex **45** berechneten, allerdings mit leicht veränderten Werten für die Torsionen der Phenanthrylliganden (Abb. 97, Kapitel VI.4.4). Die Rotation über **F** bleibt bei allen berechneten Komplexen günstiger als die Rotation über **E** (Tab. 37). Erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den abnehmenden Isotaktizitäten der mit **48-50** erhaltenen Polymere^{440,441} verringert sich die Rotationsbarriere mit abnehmender Größe des Substituenten in 2-Position, wobei für die beiden phenylsubstituierten Komplexe **45** und **50** vergleichbare Rotationsbarrieren erhalten werden.

Die für die Rotation über **F** berechnete Energie von $\Delta E^\ddagger=21$ kJ/mol stimmt dabei gut mit der aus NMR-Experimenten abgeschätzten Rotationsbarriere von $\Delta G^\ddagger \approx 20$ kJ/mol überein.^{440,441}

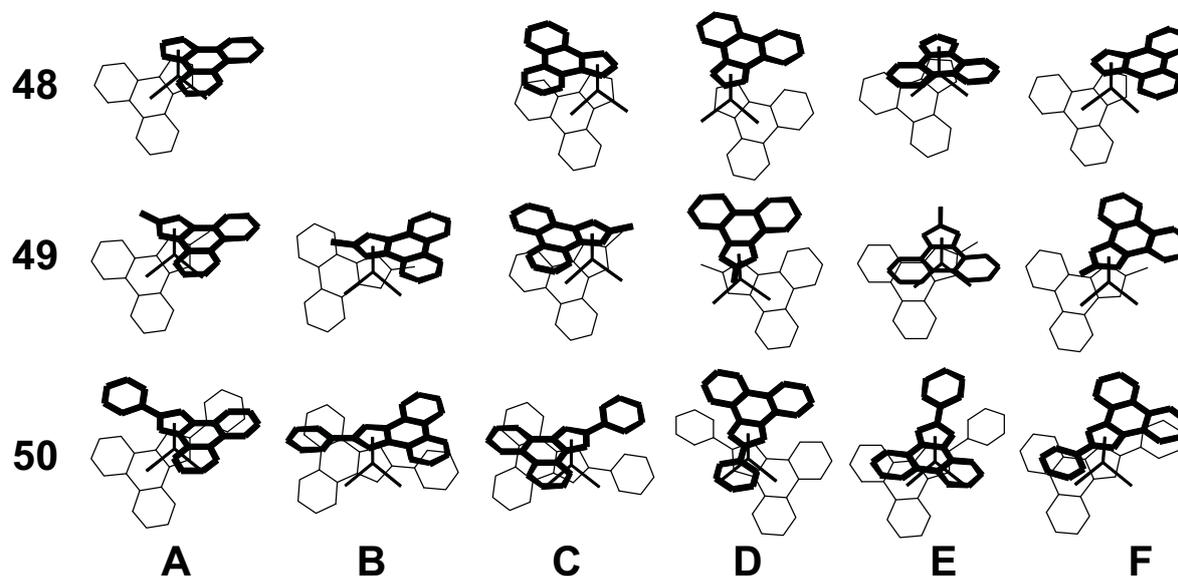


Abbildung 97: Minima und Übergangszustände der Rotationsisomerisierung der Komplexe 48-50.

Tabelle 37. Energien (in kJ/mol) der Minima und Übergangszustände bei der Rotationsisomerisierung von 45 und 48-50

	45	48	49	50		45	48	49	50
A	0	8	3	0	D	15	0	2	13
B	11	-	0	12	E	31	15	23	33
C	7	3	2	7	F	23	10	15	21

In den optimierten Geometrien der Rotamere (Abb. 97) spiegelt sich der starke sterische Einfluß der Chloridliganden wieder: die sterisch anspruchsvollsten Substituenten des Indenyl-liganden sind jeweils zur den Chloridliganden abgewandten Seite des Komplexes orientiert. Trotz der annelierten Ringe sind dies in **50** wie auch schon in **45** die Phenylsubstituenten in 2-Position. Bei beiden Komplexen besitzt daher Rotamer **A** die geringste Energie. Der sterische Anspruch der Methylgruppe in **49** und des annelierten Ringsystems sind anscheinend vergleichbar und Rotamer **B** wird zur stabilsten Form. Im unsubstituierten Komplex **48** wechselwirkt das annelierte Phenanthren als einziger verbleibender Substituent mit den Chloridliganden. Dieser Komplex sollte daher hauptsächlich als Rotamer **D** vorliegen.

3.3 Rotationsisomerisierung der Zirconocen-dibenzyl-Komplexe 45B, 49B und 50B

Für eine Reihe von Dibenzylkomplexen konnten im Gegensatz zu den entsprechenden Dichloridkomplexen die Rotationsbarrieren mit Hilfe dynamischer NMR-Methoden ermittelt werden.⁴³⁹⁻⁴⁴¹ Auch für diese Dibenzylkomplexe werden bei der Berechnung der Energiehyperfläche grundsätzlich die Minima **A-D** und die Übergangszustände **E** und **F** erhalten. Durch die zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrade der Benzylsubstituenten können allerdings zusätzliche Minima auftreten. So ist für das Rotamer **A** sowohl eine C_2 -symmetrische Anordnung der Benzylsubstituenten (**A₁**) möglich, als auch eine unsymmetrische Geometrie (**A₂**), in der ein Benzyliligand in die Mittelebene abgewinkelt ist (Abb. 99). Das symmetrische Isomer **A₁** ist dabei für **45B** und **50B** um 4-15 kJ/mol stabiler als **A₂** und die Aktivierungsbarriere der Benzylrotation zwischen **A₁** und **A₂** liegt stets unterhalb der Rotationsbarrieren der Isomerisierung zu den Rotameren **C** oder **D**. Eine analoge Situation ergibt sich beim Rotamer **C**. Auch hier liegt die Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung der möglichen Benzyltorsionsisomere (**C₁** und **C₂**, Abb. 102) deutlich unter den Barrieren der Indenyl-, bzw. Phenanthrylligandrotation.

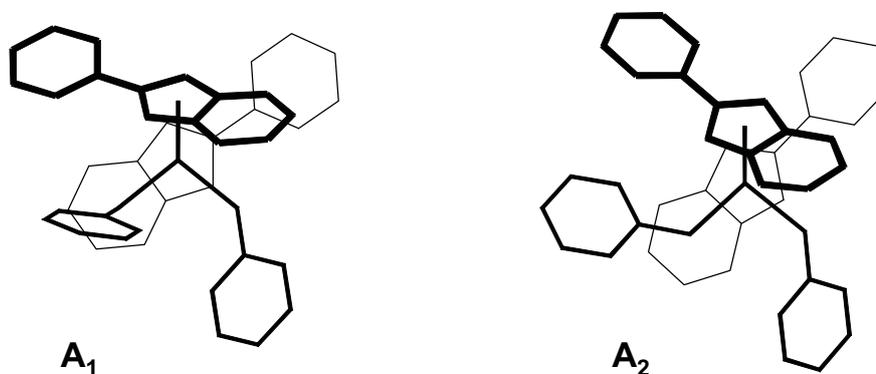


Abbildung 99 : C_2 -symmetrisches und unsymmetrisches Rotamer **A**.

In Konsequenz können bei der Rotation eines Liganden über **E** oder **F** die Benzyliliganden entweder C_2 -symmetrisch orientiert sein (ausgehend von Rotamer **A₁**) oder ein Benzyliligand wird vor der Rotation in die äquatoriale Ebene abgewinkelt (**A₂**). Während die Rotation über **E** stets über einen abgewinkelten Benzyliliganden ausgehend von **A₂** erfolgt, sind bei der Rotation über **F** beide Möglichkeiten energetisch vergleichbar: Ausgehend von **A₁** über den Übergangszustand **F₁** oder von **A₂** über die Übergangszustände **F₂** und **F₃**, wobei im letzteren Fall das Rotamer **D** als Intermediat durchlaufen wird (Abb. 100). Ein Kreuzen

der Reaktionswege ist dabei nicht möglich, die Unterschiede in den Aktivierungsbarrieren sind allerdings gering (1 kJ/mol für Komplex **50B**) und liegen daher sicherlich im Fehlerbereich der Rechnung.

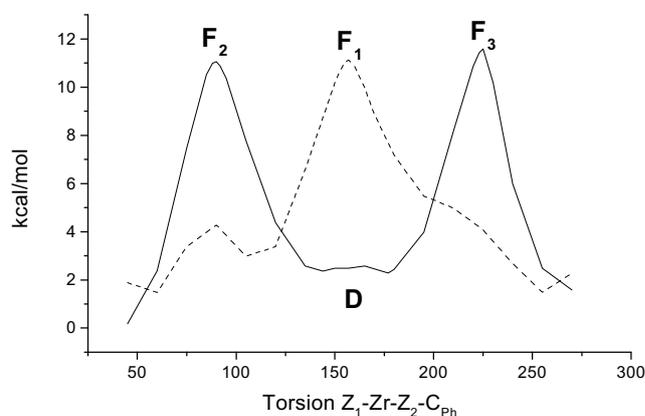


Abbildung 100 : Mögliche Rotationswege für die Rotation über **F**.

Auch bei den Dibenzylkomplexen liegt die höchste Aktivierungsbarriere der *anti-anti*-Racemisierung zwischen dem *syn*- und dem *anti*-Rotamer. Im Gegensatz zu den Dichloridkomplexen ist die Rotation über **E** allerdings deutlich günstiger als über **F** (Tab. 38). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die spezielle Geometrie des sterisch ausladenden, planaren Benzyl­liganden. Die Rotation über **F** wird anscheinend dadurch erschwert, daß der Benzyl­substituent (vor allem die zur Komplexrückseite orientierten Kohlenstoffatome des Phenyl­rings) in **F**₂ und **F**₃ zwischen den anti-periplanar orientierten Indenyl-, bzw. Phenanthrylliganden eingeklemmt wird (Abb. 101). Der Reaktionsweg über **E** vermeidet diese Situation (Abb. 102 zeigt dies am Beispiel von Komplex **50B**). Erst im Minimum **C**₂ kommt es zu einer sterischen Wechselwirkung mit dem abgewinkelten Benzyl­liganden. Hier besitzt der nicht-rotierende Ligand bereits mehr Spielraum und kann ausweichen. Ein solcher Wechsel im bevorzugten Reaktionspfad (über **E** statt über **F**) sollte allerdings nur auftreten, wenn die Abwinkelung eines Liganden in die äquatoriale Ebene sterisch begünstigt ist. Für eine wachsende Polymerkette mit ihrer nicht-planaren Geometrie ist dies allerdings unwahrscheinlich.

Abbildung 101 : Übergangszustand F_2 bei der Rotation von **50B**.Tabelle 38. Berechnete Energien (kJ/mol) der Rotamere von **45B**, **49B** und **50B**.

	45B	49B	50B		45B	49B	50B
A	0	10	0	D	21	4	10
B	17	0	15	E	32	26	33
C	7	8	6	F	37	34	46

Auch bei den Dibenzylkomplexen bewirkt ein kleinerer Substituent in 2-Position eine Absenkung der Rotationsbarriere. Die ermittelten Energien des für die Rotation der Dibenzylkomplexen bevorzugten Übergangszustands **E** korrelieren gut mit den aus den dynamischen NMR-Untersuchungen ermittelten Rotationsbarrieren (Tab. 39).⁴³⁹⁻⁴⁴¹ Identische Energien werden für die beiden phenylsubstituierten Komplexe **45** und **50** gefunden, während die Rotationsbarriere des methylsubstituierten Komplexes um 6-10 kJ/mol geringer ist. Die Energiedifferenz von ca. 15 kJ/mol zwischen den berechneten und experimentellen Werten kann auf Entropieeffekte zurückgeführt werden: Im Übergangszustand ist die Rotation eines Benzylliganden aufgrund der Abwinkelung in die äquatoriale Ebene eingeschränkt (Abb. 101). Tatsächlich kann eine leicht negative Aktivierungsentropie im Bereich von $T \cdot \Delta S^\ddagger = -5$ bis -20 kJ/mol bei 0°C den NMR-Untersuchungen entnommen werden.⁴³⁹⁻⁴⁴¹ Eine genauere Angabe ist aufgrund des systematischen Fehlers der mittels Linienformanalyse erhaltenen Aktivierungsenergie nicht möglich.* In Übereinstimmung damit wurde kaum ein

* Die durchgeführten Linienformanalysen benutzen die im Bereich des langsamen Austausch ermittelten chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen für den gesamten Temperaturbereich der Messung,

Unterschied (1 kJ/mol) zwischen der berechneten Aktivierungsenthalpie und der experimentell abgeschätzten Rotationsbarriere des Dichloridkomplexes **50** beobachtet, da für die Chloridliganden keine Einschränkungen der Rotationsfreiheitsgrade im Übergangszustand vorliegen und $T \cdot \Delta S^\ddagger$ daher wahrscheinlich deutlich geringer ist.

Tabelle 39. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Rotationsbarrieren.^a

	45B	48B	50B
ΔH^\ddagger (berechnet)	32	26	32
ΔG^\ddagger (experimentell) ^b	50	40	50

^a in kJ/mol. ^b Ref. 439-441

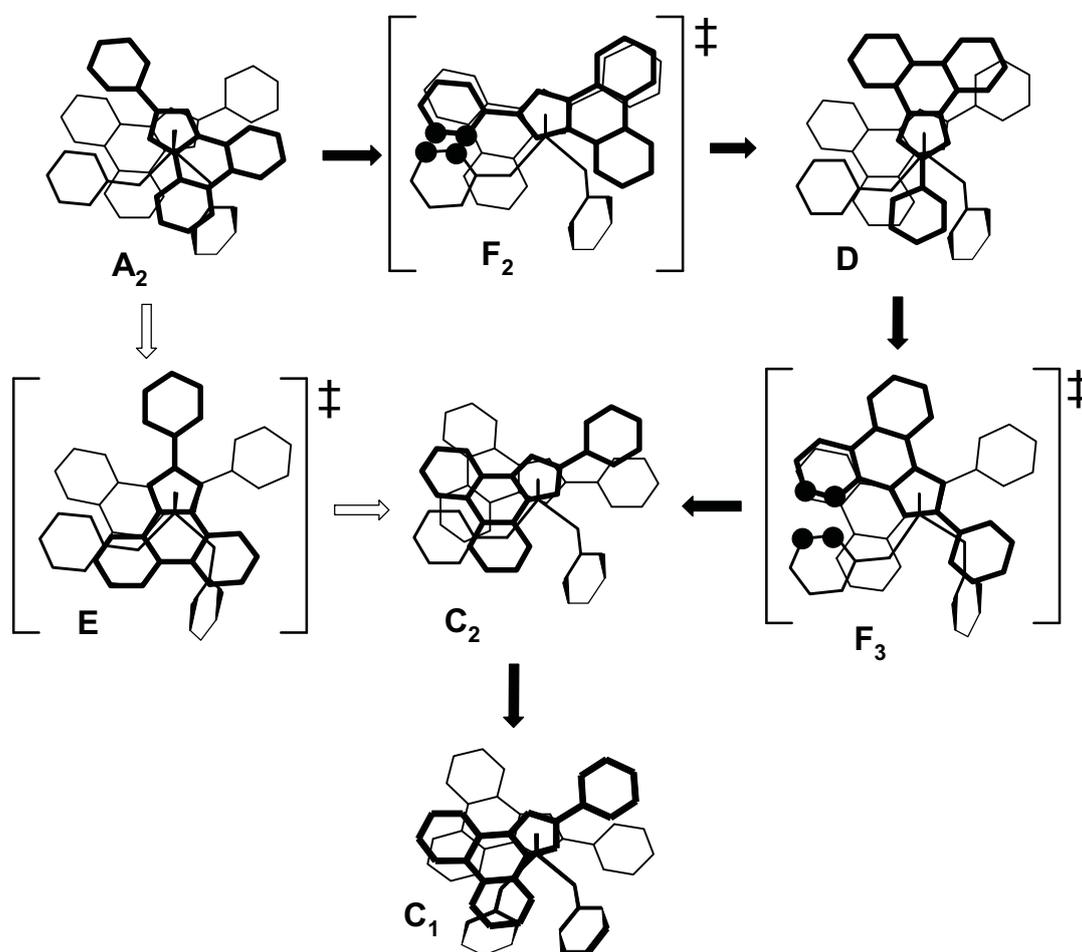


Abbildung 102 : Reaktionswege der Ligandrotation bei Komplex **50B**

vernachlässigt aber, daß diese - unabhängig vom beobachteten Austausch - temperaturabhängig sind.

3.4 Rotationsisomerisierung der polymerisationsaktiven Spezies

Die katalytisch aktive Spezies in der Polymerisation ist wahrscheinlich ein Zirkonocenalkylation^{10,45} oder ein *outer-sphere* Komplex, bei dem das Anion aus der Koordinationssphäre des Metallatoms verdrängt wurde. Der Komplex kann sich entweder durch agostische Wechselwirkungen mit der wachsenden Polymerkette, durch Koordination eines Olefins oder durch Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an das Zirkonzentrum stabilisieren. Um diese Spezies zu modellieren, wurde, analog zu ähnlichen Betrachtungen von Pietsch et al.,⁴⁶¹ eine Koordinationsstelle durch einen 2-Methylbutyl-Substituenten als Modell für die wachsende Polymerkette besetzt, während eine Methylgruppe an der zweiten Koordinationsstelle als Platzhalter für mögliche Substituenten (wie Olefin, Lösungsmittel, o. ä.) diente (Abb. 103). Aufgrund dieser sehr groben Näherung sollten die folgende Ergebnisse daher in Hinblick auf Trends und Mechanismen, nicht aber in Hinblick auf die absolute Höhe der ermittelten relativen Energien interpretiert werden.

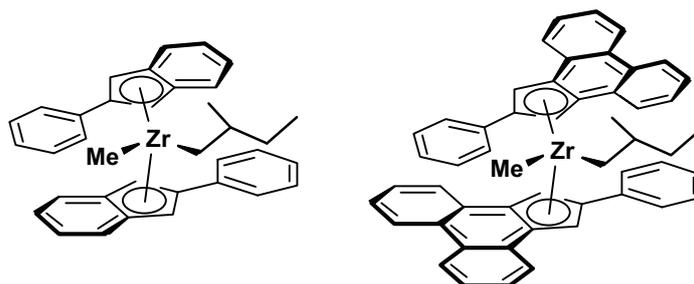


Abbildung 103 : 2-Methylbutyl-methyl-substituierte Komplexe (45c und 50c) als Modell für die polymerisationsaktive Spezies.

Bedingt durch das chirale Zentrum des iso-Pentylrests weist die Energiehyperfläche keine Symmetrie mehr auf. Ohne Berücksichtigung möglicher Konformationen der Alkylkette werden daher für jedes Rotamer **A-D**, sowie für die Übergangszustände **E** und **F** vier diastereotopie Isomere erhalten (Abb. 104). Das Isomer **A₁** entspricht dem Rotamer mit racemischer Konformation nach einer stereokorrekten (isotaktischen) Insertion eines Propens und **A₂** mit invertierter Chiralität des Ligandgerüsts der Situation nach einer Fehlinsertion. Eine darauf folgende stereokorrekte Insertion in **A₁** sollte daher eine *m*-Diade ergeben, in **A₂** hingegen eine *r*-Diade. Die unspezifisch polymerisierenden *syn*-Konformere **C** unterscheiden sich in der Orientierung der Liganden zur Polymerkette (**C_{1,2}** / **C_{3,4}**) und der Liganden untereinander. **C₁** und **C₂**, sind dabei aufgrund der Orientierung der annelierten Ringe des

Phenanthrylliganden in Richtung der wachsenden Kette energetisch deutlich ungünstiger als C_3 oder C_4 (Tab. 40).

Tabelle 40. Berechnete relative Energien (kJ/mol) der Konformere von 45c und 50c.

	A_1	A_2	C_1	C_2	C_3	C_4	E_{14}	F_{13}	F_{11}	F_{24}
45c	0,4	0	6	7	0,4	-0,4	26	18	-	20
50c	2	0	8	8	5	3	32	23	28	23

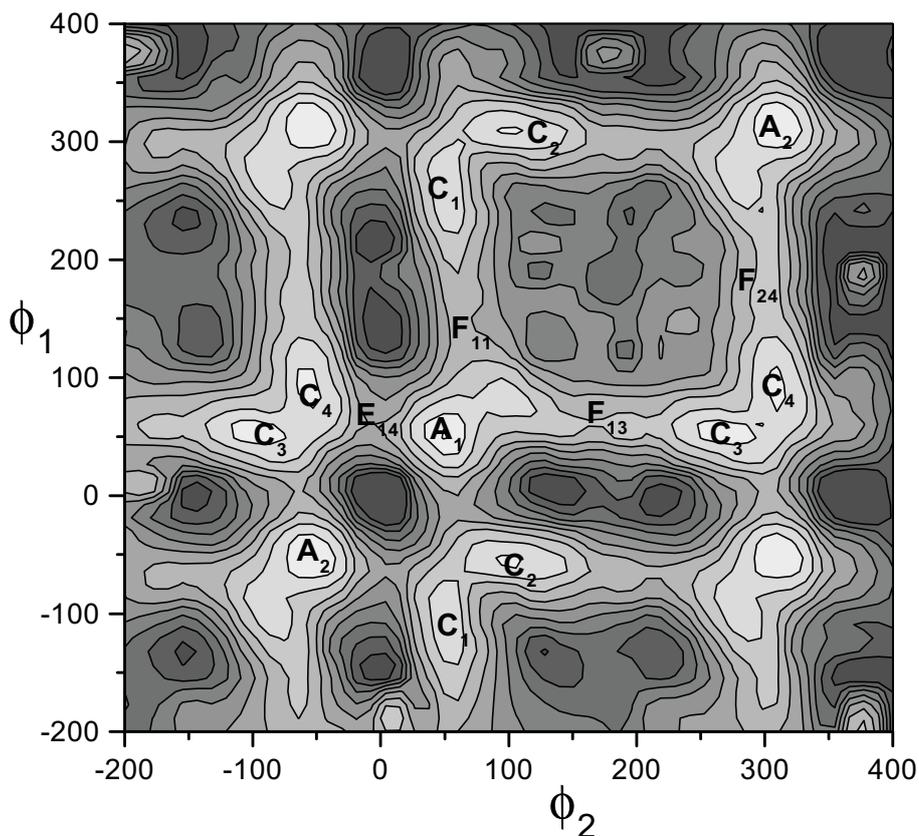


Abbildung 104 : Energiehyperfläche der Ligandrotation von 50c

Sowohl für **45c** als auch für **50c** ist Rotamer A_2 , das zur Entstehung von syndiotaktischen r-Diaden führen würde, geringfügig stabiler als das isotaktisch polymerisierende A_1 . In dem von Waymouth und Mitarbeitern¹²² vorgeschlagenen Mechanismus ist dies allerdings ohne Bedeutung: Während des Entstehens eines isotaktischen Blocks verweilt der Katalysator im Rotamer A_1 . Der Block wird beendet (Sterefehlinsertion vernachlässigt), sobald der Katalysator isomerisiert. Entscheidend ist daher die Höhe der Aktivierungsbarrieren zwischen A_1 und den umliegenden unspezifisch polymerisierenden Rotameren. Auch in den Modellkomplexen **45c** und **50c** ist die Rotation über **F** deutlich (8 kJ/mol) günstiger als über

E. Aufgrund seiner nicht-planaren Geometrie ist für den iso-Pentylligand eine Abwinkelung in die äquatoriale Ebene, wie dies für die Benzyliliganden beobachtet wurde, sterisch ungünstig. Von den beiden möglichen Reaktionswegen über **F** erfordert die Rotation über **F₁₁** aufgrund einer ungünstigen anti-periplanaren Konformation beider Liganden und der Alkylkette im Übergangszustand die höhere Energie. Die Höhe der Rotationsbarriere zwischen *anti*- und *syn*-Rotameren beträgt ca. 20 kJ/mol, und liegt somit ungefähr im Bereich der für die Dichloridkomplexe berechneten Aktivierungsenergien.

Im Vergleich mit den Dichlorid- und Dibenzylkomplexen, bei denen für die *anti*-Rotamere stets deutlich geringere Energien als für die *syn*-Rotamere berechnet wurden, fällt eine signifikante Stabilisierung der *syn*-Rotamere bei **45c** und **50c** auf. Bei **45c** wird das *syn*-Rotamer **C₄** sogar zum stabilsten Isomer. Die Bevorzugung der *syn*-Rotamere ist intuitiv nachvollziehbar für Komplexe, die nur einen sterisch anspruchsvollen Liganden in der äquatorialen Ebene besitzen. Sie ist auch in Einklang mit den Polymerisationsergebnissen: Da *anti*- und *syn*-Rotamere, über den Zeitraum des Entstehens einer Polymerkette betrachtet, im thermischen Gleichgewicht vorliegen, sollte der prozentuale Anteil an m-Diaden ihre relative Stabilität widerspiegeln, ungeachtet der durch die Höhe der Rotationsbarriere beeinflussten isotaktischen Blocklänge (meßbar im Anteil an mmmm-Pentaden). Die für **P45** und **P50** erhaltenen Anteile von 60% m-Diaden lassen auf ein ungefähres 1:1-Verhältnis der *anti*- und *syn*-Rotamere schließen.* Dies stimmt mit den geringen berechneten energetischen Unterschieden von -0,4 und 3 kJ/mol für die *anti*- und *syn*-Rotamere von **45c** und **50c** überein. Die für die Dichlorid- und Dibenzylkomplexe berechneten Energieunterschiede sind mit 6-7 kJ/mol deutlich höher. Konsequenterweise konnte für diese Komplexe in Lösung ein *syn*-Rotamer weder direkt noch indirekt nachgewiesen werden.** 122,440.441

Tabelle 41 zeigt einen Vergleich der für die verschiedenen Komplexe berechneten Energieunterschiede und die Korrelation mit den Eigenschaften der Polymere **P45-P50**. Sowohl die Tendenz der m-Diadenanteile als auch der Pentadenanteile wird in den berechneten Energien der Dichloridkomplexe reproduziert. Die für die Dibenzylkomplexe berechneten

* Ein Polymer, das in seiner mittleren Isotaktizität **P45** vergleichbar ist, konnte aus einer Mischung der racemischen und der *meso*-Form des analogen Me₂Si-verbrückten *ansa*-Komplexes mit 40-60% *rac*-Anteil erhalten werden.⁴²⁹

** In der Kristallstruktur von **45** wird allerdings eine Mischung aus dem *syn*-Rotamer **C** und dem *anti*-Rotamer **B** beobachtet.

Rotationsbarrieren folgen zwar den beobachteten Isotaktizitäten, die berechneten Stabilitäten der *anti*- und *syn*-Rotamere zeigen allerdings nicht die auf Grund des beobachteten Anteils an *m*-Diaden zu erwartende Tendenz. Da den Berechnungen zu Folge die Ligandrotation der Dibenzylkomplexe zudem über einen anderen Reaktionsweg erfolgt als bei den Methyl-isopentylkomplexen **45c** und **50c** (als Modell für die polymerisationsaktive Spezies), sollten die anhand der Dibenzylkomplexe experimentell bestimmten Rotationsbarrieren höchstens für eine qualitative Abschätzung der Rotationsbarrieren in der Polymerisation herangezogen werden.

Tabelle 41. Vergleich der berechneten *syn-anti*-Energieunterschiede und Rotationsbarrieren^a mit der beobachteten Stereoregularität der Polymerprodukte.^b

	$\Delta H^0_{syn} - \Delta H^0_{anti}$				$\Delta H^\ddagger_{anti-syn}$			
	45	50	49	48	45	50	49	48
Dichlorid-Komplex	7	7	2	-5	23	21	15	10
Dibenzyl-Komplex	7	6	8		32	33	26	
	% <i>m</i> -Diaden				% <i>mmmm</i> -Pentaden			
Polymerprodukt	60	60	50	50 ^c	22	18	8	6 ^c

^a in kJ/mol, bzgl. des stabilsten Rotamers. ^b Ref. 440,441. ^c ataktisch.

4 Vorhersage der Stereospezifität potentieller Katalysatorsysteme

4.1 Gültigkeit des Polymerisationsmechanismus

Die von Waymouth und Mitarbeitern vorgeschlagene Bildung von Stereoblock-Copolymeren¹²² ist nicht die einzige Möglichkeit zur Darstellung von Polypropen-Elastomeren. Polymere, die aus einem *in-situ* Blend von ataktischem und isotaktischem Polypropen bestehen, weisen ebenfalls elastomere und thermoplastische Eigenschaften auf, ohne jedoch über eine Blockstruktur zu verfügen.⁴⁶⁴⁻⁴⁶⁹ Aufgrund des unterschiedlichen Extraktionsverhaltens,^{7,429} der Ergebnisse der statistischen Analyse der Pentadenverteilung^{357,433} und vor allem aufgrund des unterschiedlichen rheologischen Verhaltens^{423,424} kann allerdings davon ausgegangen werden, daß mit Katalysatoren des Waymouth-Typs kein Polymerblend erhalten wird. Die Ligandrotation muß daher während der mittleren Lebenszeit einer wachsenden Polymerkette mehrmals erfolgen. Ob eine Bildung von Stereoblöcken durch einen Wechsel der Stereospezifität des Katalysators erfolgt, ist allerdings nicht zweifelsfrei erwiesen, da die beobachteten Pentadenverteilungen und Monomerkonzentrationsabhängigkeiten ebenfalls durch die Kettenendepimerisierung eines *single-site* Katalysator simuliert werden konnten, wenn auch in schlechterer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.³⁵⁷

Auch die im Vergleich zur mittleren Kettenwachstumsgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen zu hohen Werte, die für die Geschwindigkeit der Ligandrotation der Dichlorid- und Dibenzylkomplexe gefunden wurden⁴³⁹⁻⁴⁴¹ und die Tatsache, daß Polymere mit vergleichbaren Eigenschaften auch mittels C_1 -symmetrischer Katalysatoren - wie z. B. $(C_5Me_5)(2\text{-Phenylindenyl})ZrCl_2$ (**47**) - dargestellt werden können, lassen vermuten, daß die Ligandrotation tatsächlich schneller erfolgen könnte als die Monomerinsertion. In einem solchen Fall wären die ermittelten Rotationsbarrieren für die eigentliche Stereospezifität des Katalysators ohne Bedeutung (das erhaltene Polymer besäße keine Blockstruktur, sondern zufällig verteilte isotaktische Sequenzen) und eine Vorhersage der Polymer-Isotaktizitäten mittels Kraftfeldberechnungen der Rotationsisomerisierung wäre daher nicht möglich. Im folgenden soll näher auf die Kritikpunkte an dem „Waymouth-Mechanismus“ eingegangen und überprüft werden, inwiefern Möglichkeiten einer im Vergleich zur Polymerisation schnellen Ligandrotation bestehen.

4.1.1 Diskrepanz zwischen mittleren Aktivitäten und experimentell bestimmten Geschwindigkeiten der Ligandrotation

Der Übergang von den Katalysatorvorstufen **45** und **50** zu den Modellen für die aktive Spezies **45c** und **50c** bewirkt eine Stabilisierung der *syn*-Rotamere, jedoch keine signifikante Anhebung der berechneten Energiebarriere für die *syn-anti*-Isomerisierung. Rotationsbarrieren von 20 kJ/mol entsprechen einer Ligandrotationsgeschwindigkeit, die um Größenordnungen schneller als die aus den mittleren Polymerisationsaktivitäten ermittelte Insertionsrate ist. Dies ist selbst dann der Fall, wenn eine moderate Aktivierungsentropie für die Ligandrotation angenommen wird oder die Dibenzylkomplexe als Modellsystem betrachtet werden (Tab. 42).

Tabelle 42. Vergleich der mittleren Insertionsraten mit der Geschwindigkeit der Ligandrotation bei 0°C.

	TOF ^a	$\Delta H_{\text{Rot}}^{\ddagger}$ ^b	$\Delta H_{\text{Rot}}^{\ddagger} - T \cdot \Delta S^{\ddagger}$ ^{b,c}	$\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}$ ^d
45	4,5 s ⁻¹ / 63 kJ/mol	2·10 ⁸ s ⁻¹ / 23 kJ/mol	2·10 ⁴ s ⁻¹ / 43 kJ/mol	1200 s ⁻¹ / 51 kJ/mol
50	0,13 s ⁻¹ / 71 kJ/mol	7·10 ⁸ s ⁻¹ / 21 kJ/mol	7·10 ⁴ s ⁻¹ / 41 kJ/mol	1400 s ⁻¹ / 50 kJ/mol

^a Turnover Frequency, entspricht Monomerinsertionen pro s, ermittelt aus den mittleren Polymerisationsaktivitäten. ^b berechnet für die Rotation der Dichloridkomplexe. ^c $T \cdot \Delta S^{\ddagger} = 20$ kJ/mol angenommen (vgl. Tab. 39). ^d experimentell für die Dibenzylkomplexe.^{429,440,441}

Verschiedene Erklärungen für diese Diskrepanz sind diskutiert worden.^{439,441} So kann einerseits die aktuelle Ligandrotation in den polymerisationsaktiven Komplexen durch Einfluß des Anions deutlich verlangsamt sein. Es scheint allerdings unwahrscheinlich, daß die Anwesenheit eines nicht-koordinierenden Anions in einem *outer-sphere* Ionenpaar die Rotationsbarriere um 20-50 kJ/mol erhöht. Des weiteren kann die Rotation durch die wachsende Polymerkette gehindert werden. Auch hier erscheint es allerdings unwahrscheinlich, daß eine wachsende Polymerkette die Rotation deutlich stärker hindern soll, als dies zwei sterisch anspruchsvolle Benzylgruppen tun. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Diskrepanz zwischen mittlerer Insertionsrate und Rotationsgeschwindigkeit ist ein intermittierendes Kettenwachstum bei der Polymerisation, wie es von Fink et al. postuliert wurde.^{34-37,123-136} Da die Katalysatorzentren anscheinend nur während eines Bruchteils der Polymerisationszeit aktiv sind und sich ansonsten in einem polymerisationsinaktiven *resting state* befinden, ist die tatsächliche Insertionsrate des polymerisationsaktiven Teilchens wahrscheinlich um Größenordnungen höher als die aus der Gesamtaktivität erhaltene mittlere

Insertionsrate. Die Abhängigkeit der mittleren Aktivität von einer zusätzlichen Gleichgewichtskonstante kann auch erklären, warum für **P45** und **P50** ähnliche mmmm-Pentadenanteile erhalten wurden,^{122,440} obwohl bei vergleichbaren (experimentell und theoretisch an Modellsystemen bestimmten) Ligandrotationsgeschwindigkeiten die mittlere Insertionsrate um den Faktor 30 langsamer ist.

4.1.2 Chain end control bei schneller Ligandrotation

Die Bildung von isotaktischen Blöcken ist mittels *chain end control* prinzipiell auch möglich, wenn die Ligandrotation tatsächlich schneller als die Monomerinsertion erfolgt. In einem solchen Fall befänden sich die Rotamere stets im thermischen Gleichgewicht miteinander. Der Einfluß des chiralen Zentrums der letztinsertierten Monomereinheit führt zur Bevorzugung einer Ligandkonformation, die wiederum auf die enantiofaciale Selektivität der Olefinkoordination einwirkt. Für die methyl-ⁱpentyl-substituierten Komplexe **45c** und **50c** als Modell für die polymerisationsaktive Spezies würde das Rotamer **A₁** nach stereokorrekturer Insertion zu einem isotaktischen Kettenwachstum führen, während Insertion in das Rotamer **A₂** eine r-Diade ergeben würde. Sowohl in **45c** als auch in **50c** wird für Rotamer **A₂** eine geringere Energie berechnet. Bei einer durch schnelle Ligandrotation hervorgerufenen Curtin-Hammet-Situation würde man daher das Auftreten syndiotaktischer an Stelle isotaktischer Blöcke erwarten.

Bei den Komplexen **45c** und **50c** wurde der Ligand an der „freien“ Koordinationsstelle durch eine Methylgruppe simuliert. Um den Einfluß der Ligandgröße auf die relative Stabilität der Rotamere zu untersuchen, wurde an Stelle der Methylgruppe in **50c** ein Tetramethylaluminat-Anion an das Metallzentrum koordiniert, wobei alle geometrischen Parameter des Anions fixiert wurden (siehe VI.4.2). Der Zr-Methylaluminat-Abstand wurde dabei von 2,75 bis 5,0 Å variiert, da einerseits keine experimentellen Daten über die potentielle Struktur eines Alkylzirkonocen-kation/MAO-Komplexes vorliegen, andererseits durch die Variation des Kation-Anion-Abstands Substituenten verschiedener Größe simuliert werden konnten.

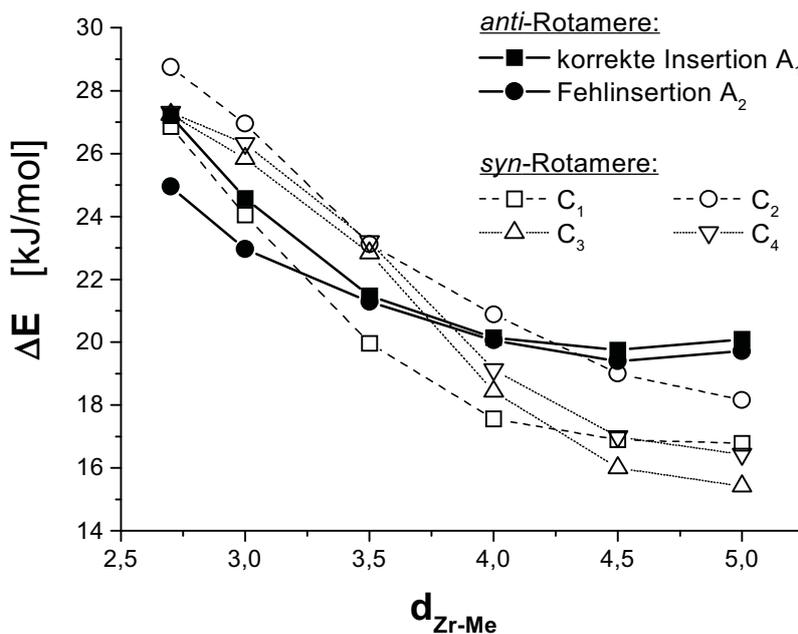


Abbildung 105 : Relative Energien der Rotamere von Bis(cyclopenta[1]phenanthryl)-ⁱpentylzirkonium(tetramethylaluminat) in Abhängigkeit vom Zr- C_{Al} -Abstand.

Von den *anti*-Konformeren A_1 und A_2 besitzt auch in diesem Modell das Rotamer A_2 stets die stabilere Konformation (Abb. 105). Bis zu einem Zr-Aluminat-Abstand von 3,25 Å sind die *anti*-Konformere bevorzugt, während bei größerem Abstand des Anions die *syn*-Rotamere stabilisiert werden. Eine Bevorzugung der *syn*-Ligandgeometrie bei großen sterischen Unterschieden der Substituenten in äquatorialer Position wurde schon für die Modellsysteme **45c** und **50c** berechnet. Unabhängig von der Größe des zweiten äquatorialen Liganden (simuliert durch unterschiedlichen Kation-Anion-Abstand) konnte daher keine Stabilisierung des Rotamers A_1 , das zum Auftreten isotaktischer Blöcke führen sollte, beobachtet werden. Es scheint daher nicht möglich, daß es zur Entstehung von Stereoblockpolymeren kommt, wenn die Ligandrotation tatsächlich schneller als die Insertionsreaktion erfolgt.

4.1.3 Statistik der Pentadenverteilung

Die Statistik der Pentadenverteilung sollte - falls der von Hauptmann und Waymouth vorgeschlagene Mechanismus¹²² korrekt ist - einer Polymerisation an zwei unterschiedlichen aktiven Zentren entsprechen, wie sie ursprünglich von Coleman und Fox beschrieben wurde.^{470,471} Statistische Modelle zur Beschreibung der Pentadenverteilung eines

Stereoblockpolymers ohne⁴⁷²⁻⁴⁷⁴ und mit⁴⁷⁵⁻⁴⁷⁷ Berücksichtigung der Pentaden an den Stereoblockgrenzen sind veröffentlicht worden. Auch wenn diese Analysen nützliche Informationen liefern, sind Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus häufig nicht eindeutig, da sie auf einer willkürlichen Festlegung der maximal erlaubten statistischen Abweichungen beruhen.^{475,433} Die Entscheidung, ob die Ligandrotation schneller ist als die Insertion eines Monomers und somit ein *single site* Katalysator vorliegt, kann allerdings auch ohne Simulation der Pentadenverteilung durch einfache Auftragung des experimentell bestimmten Gehalts an mmmm-Pentaden gegen m-Diaden getroffen werden. Im Fall eines *single site* Katalysators ergibt sich trivialerweise eine exponentielle Beziehung zwischen %m und %mmmm :

$$\%mmmm = \%m^4 \quad (30)$$

Ist die Ligandrotation dagegen langsamer als die Insertion, so führt dies im Extremfall zu zwei nicht-interkonvertierenden Katalysatoren und damit zu einer lineare Beziehung zwischen dem Gehalt an mmmm-Pentaden und m-Diaden:

$$\%m = p_{syn} X_{syn} + p_{anti} X_{anti} \quad (31)$$

$$\%mmmm = (p_{syn})^4 X_{syn} + (p_{anti})^4 X_{anti} \quad (32)$$

$$\%mmmm = a \cdot \%m + b \quad (33)$$

$$\text{mit } a = p_{syn}^3 + p_{syn}^2 p_{anti} + p_{syn} p_{anti}^2 + p_{anti}^3 \text{ und } b = (p_{syn}^3 + p_{syn}^2 p_{anti} + p_{syn} p_{anti}^2) p_{syn}$$

wobei p_{syn} und p_{anti} die Wahrscheinlichkeit einer stereokorrekten (isotaktischen Insertion) aus den jeweiligen Rotameren mit den relativen Anteilen X_{syn} und X_{anti} sind.

Die beiden Extremfälle (durchgezogene Linie für den *single-site* Katalysator, gestrichelte Linie für zwei unabhängige Katalysatoren mit $p_{anti}=1$ und $p_{syn}=0,4$)* sind in Abbildung 106 aufgetragen. Erwartungsgemäß liegen die *ansa*-verbrückten Katalysatoren *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(2-Ph-Ind)ZrCl₂ und *meso*-Me₂Si(2-Ph-Ind)₂ZrCl₂

* Die statistische Simulation der Pentadenverteilung ergab eine leichte syndiotaktische Präferenz des unspezifisch polymerisierenden Katalysators.³⁵⁷

(ausgefüllte Punkte in Abb. 106),⁴²⁹ die keine Möglichkeit zur Rotationsisomerisierung besitzen, auf der Ideallinie eines *single site* Katalysators.

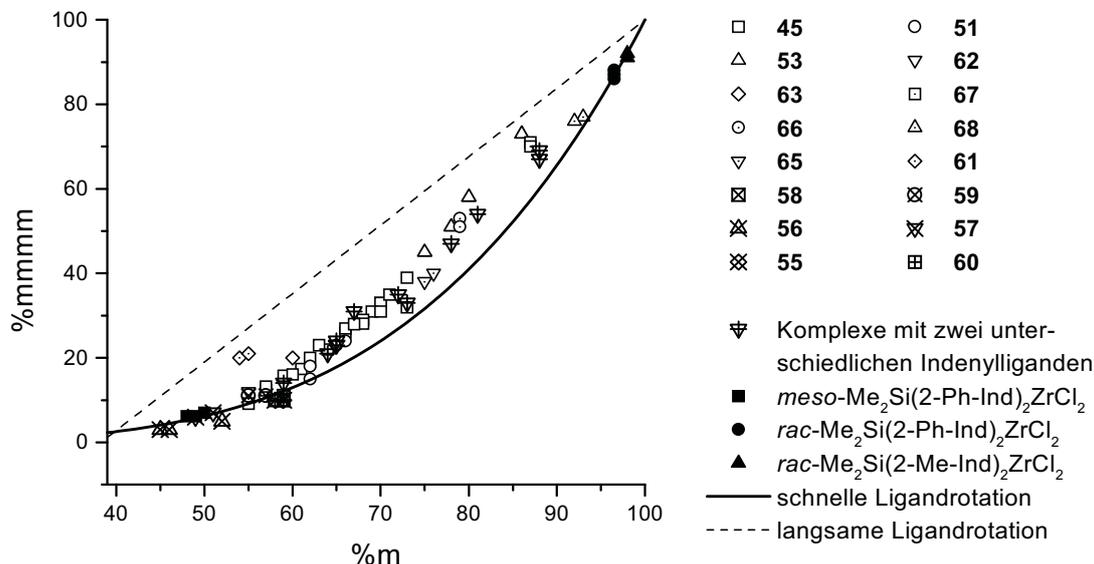


Abbildung 106: Abhängigkeit der Pentadenhäufigkeit vom Diadenanteil aus Ref. 7, 122, 357, 422-424, 429, 430 und 433-439. (Für die Strukturen der Komplexe siehe Abb. 116)

Während Gleichung (33) von den relativen Häufigkeiten und Stereospezifitäten der einzelnen Isomere abhängt (und nur für den Grenzfall der unendlich langsamen Ligandrotation gültig ist), gilt Gleichung (30) für alle *single site* Katalysatoren unabhängig von der Stereospezifität und den relativen Anteilen eventueller Katalysatorisomere. Die signifikante Abweichung der mit unverbrückten 2-Phenylindenyl-Katalysatoren dargestellten Polymere von der Idealkurve kann daher nur damit erklärt werden, daß es sich bei diesen Katalysatoren nicht um *single site* Katalysatoren handelt. Da ein *in situ* Blend ausgeschlossen werden kann,^{423,424,429} sich die Katalysatorisomere also mehrmals während des Entstehens einer Polymerkette ineinander umwandeln, bleibt nur die Möglichkeit einer Katalysatorisomerisierung, die langsamer als die Insertion eines Monomerteilchens, aber schneller als die mittlere Kettenbildungsgeschwindigkeit ist. Polymere mit sehr niedrigen und sehr hohen Pentadenanteilen scheinen sich wieder der Idealkurve zu nähern. Vermutlich ist bei gering isotaktisch polymerisierenden Katalysatoren die Ligandrotation so schnell, daß die Lebenszeit des stereospezifischen Rotamers nicht mehr zum Entstehen einer mmmm-Pentade ausreicht, während bei Katalysatoren mit hoher Stereospezifität (und damit hoher Rotationsbarriere und hohem Anteil an *anti*-Rotamer, *vide infra*) die Lebenszeit des unspezifischen *syn*-Rotamers so klein

ist, daß sein Einfluß nicht mehr von einer normalen Fehlinsertion eines isotaktischen Katalysators zu unterscheiden ist.

4.1.4 Abhängigkeit der Isotaktizität von der Rotationsbarriere

Auch wenn die oben geschilderten Überlegungen den von Coates und Waymouth vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen scheinen,¹²² ist ein Zusammenhang zwischen den an Modellsystemen experimentell oder rechnerisch ermittelten Rotationsbarrieren und der Isotaktizität der erhaltenen Polymere bisher nur für die Cyclopenta[*I*]phenanthrenkomplexe **48-50** gezeigt worden (Tab. 37). Um die Grenzen der Übertragbarkeit von berechneten Rotationsbarrieren auf die Polymereigenschaften zu überprüfen, wurden daher für *rac*-Bis(2-methylbenz[*e*]indenyl)zirkoniumdichlorid (**55**),^{478,479} sowie für **51**,⁴³⁴ **56**,⁴³⁶ **57**,⁴³⁶ **58**,⁴³⁷ **59**⁷ und **60**⁴³⁷ (siehe Abb. 87) die Rotationsbarrieren mit Hilfe des entwickelten Kraftfelds berechnet und mit den publizierten Isotaktizitäten der mit diesen Katalysatoren dargestellten Polymere verglichen. Die Methoxygruppe in Komplex **60** wurde dabei durch einen Ethylsubstituenten ersetzt. Methyl-*p*-pentylkomplexe wie **45c** oder **50c** wären eventuell ein besseres Modell der polymerisationsaktiven Spezies, sind aber aufgrund der zusätzlichen Freiheitsgrade des Pentylliganden im Rechenbedarf zu aufwendig für vergleichende Untersuchungen. Bei den rechnerisch leichter zugänglichen Dichloridkomplexen muß zwar eine Überschätzung der *anti-syn*-Energiedifferenzen zu Gunsten der *anti*-Rotamere angenommen werden, die ermittelte Tendenz gab aber für die Cyclopenta[*I*]phenanthrylkomplexe den korrekten Verlauf der Isotaktizitäten in den erhaltenen Polymeren wieder (siehe Tab. 41).

Die Energiehyperflächen der Ligandrotation wiesen bei allen Komplexen die bereits beobachteten Minima auf. Auch hier war der Reaktionsweg über **F** stets energetisch günstiger als über **E**. Die Isotaktizitäten der erhaltenen Polymere (in Relation zu einem mit **45**/MAO unter identischen Bedingungen erhaltenen Polymer) zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Gehalts an *mmmm*-Pentaden sowohl von der berechneten *anti-syn*-Energiedifferenz als auch von der berechneten Rotationsbarriere. Da der Gehalt an *mmmm*-Pentaden sowohl von der Rotationsgeschwindigkeit, als auch vom relativen Anteil und der Stereospezifität der jeweiligen Rotamere abhängt,^{357,472-477} für die Stereospezifitäten der einzelnen Rotamere allerdings weder Daten noch Schätzwerte vorliegen, soll in diesem Zusammenhang nur der qualitative Zusammenhang von Isotaktizität und Rotationsbarriere aufgezeigt werden. Trotz des starken Modellcharakters der für die Dichloridkomplexe berechneten Rotationsbarrieren, kann ein

direkter Zusammenhang zwischen relativen Rotationsgeschwindigkeiten und der erzielten Polymer-Isotaktizität gezeigt werden (Tabelle 43 und Abb. 107).

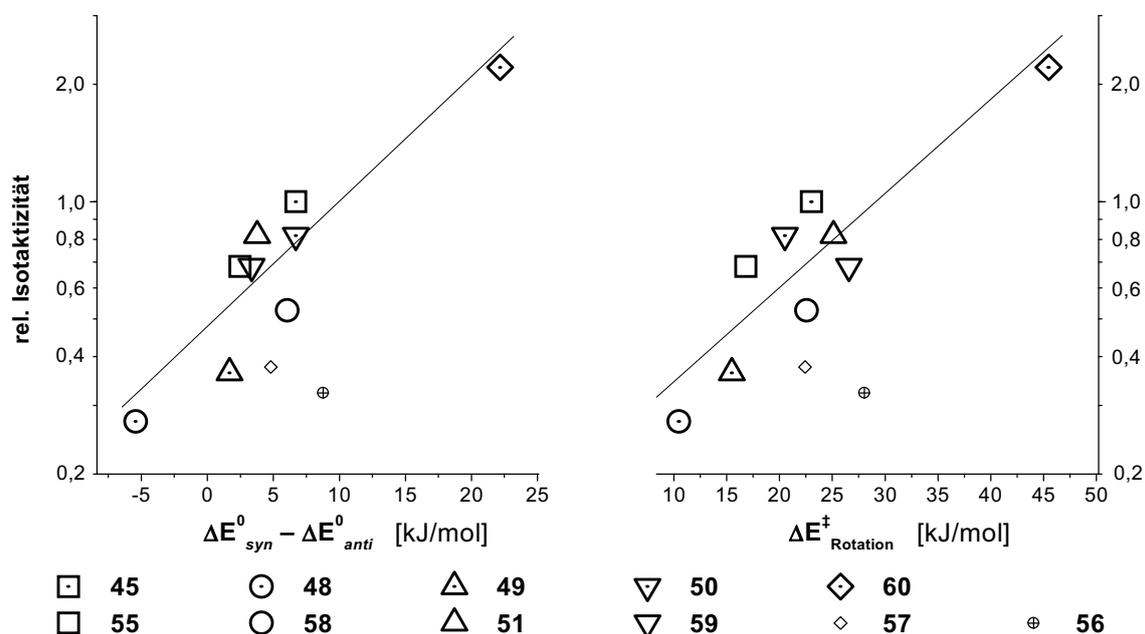


Abbildung 107: Relative Polymer-Isotaktizitäten (%*mmmm*, in Vergleich zu Polymer aus 45/MAO unter vergleichbaren Bedingungen) in Abhängigkeit der *anti-syn*-Energiedifferenz und der Rotationsbarriere. (Für die Strukturen der Komplexe siehe Abb. 116)

Tabelle 43. Berechnete Rotationsbarrieren^a und Energieunterschiede^a der *anti*- und *syn*-Konfiguration

	45	51	56	57	58	59	60	55
$\Delta E_{syn} - \Delta E_{anti}$	7	4	9	5	6	3	22	3
$\Delta E^{\ddagger}_{Rotation}$	23	25	28	23	23	26	46	17

Der einzige Bis(cyclopentadienyl)komplex (**56**) paßt nicht in die qualitative Korrelation. Dies kann auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Cyclopentadienyl- und Indenylliganden zurückzuführen sein. Bereits bei der Optimierung der Kraftfeldparameter hat sich ergeben, daß die Geometrien von Komplexen mit elektronisch beeinflussenden Substituenten wie Fluor oder Trifluormethyl schlecht reproduziert werden können. Auch für den cyclohexylsubstituierten Komplex **57** würden ausgehend von der Rotationsbarriere und der *syn-anti*-Energiedifferenz höhere Isotaktizitäten als die tatsächlich beobachteten erwartet werden. Die Abweichung wird hier wahrscheinlich durch die unsymmetrische Struktur und die freie Drehbarkeit des Cyclohexylliganden bewirkt. Fink und

Mitarbeiter beobachteten bei der Polymerisation von Propen mit C_1 -symmetrischen Katalysatoren, die eine iso-Propylgruppe tragen, daß die Isotaktizitäten der erhaltenen Polymere stark von der Temperatur abhängen, während Komplexe mit rotationssymmetrischen Substituenten (Methyl, tert-Butyl) diese Abhängigkeit nicht zeigten.^{20,480} Je unsymmetrischer ein Substituent ist, desto stärker wird der sterische Anspruch, der in den Rechnungen beobachtet wird (mit dem Substituenten stets in der günstigsten Orientierung), von dem bei schneller Substituentenrotation abweichen. Polymer-Isotaktizitäten scheinen sich daher durch Kraftfeldberechnungen anhand der Dichloridkomplexe voraussagen zu lassen, solange es sich um Komplexe mit Indenyl- oder höher annelierten Liganden handelt, die keine elektronisch stark beeinflussenden Substituenten besitzen. Außerdem muß mit größeren Abweichungen gerechnet werden, wenn der Substituent am Indenylring nicht mehr rotationssymmetrisch oder seine günstigste Konformation nicht mehr spiegelsymmetrisch zur Indenylebene ist. Aufgrund der starken Vereinfachungen (Dichloridkomplexe als Modell für die katalytisch aktive Spezies, Vernachlässigung entropischer Effekte) sollten bei der Vorhersage von Polymereigenschaften Energiedifferenzen in den Rotationsbarrieren von <5 kJ/mol allerdings nicht als signifikant betrachtet werden.

4.2 Berechnung potentieller Katalysatorsysteme

Für eine Erhöhung des isotaktischen Anteils im Polymer sind Katalysatoren wünschenswert, die sowohl eine hohe Aktivierungsbarriere der Ligandrotation als auch eine starke Stabilisierung der *anti*-Rotamere zeigen. Da bisher veröffentlichte Komplexe sich meist in der Substitution des 2-Phenylrings oder in der Annelierung des koordinierten Cyclopentadienylrings unterscheiden (siehe Abb. 87), wurden vor allem die Effekte unterschiedlicher Annelierungen und des Substitutionsmusters am Phenylsubstituenten untersucht (Abb. 108).

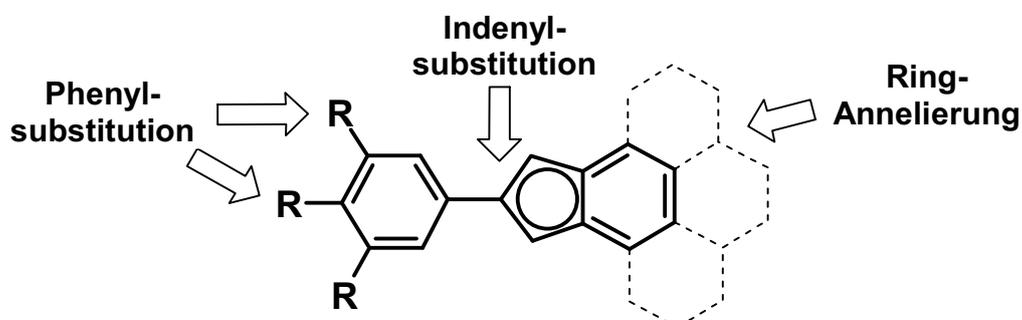


Abbildung 108 : Rechnerische untersuchte Variationen am Ligandgerüst.

4.2.1 Unsymmetrische Indenylsubstitution

In 1-Position substituierte Indenylkomplexe wurden von Erker und Mitarbeitern dargestellt. In der Ligandsynthese traten allerdings aufgrund der C_s -Symmetrie dieser Liganden wieder diastereotopie *rac*- und *meso*-Gemische auf, die getrennt werden mußten.^{82-86,414,415} Bei einem unsymmetrisch substituierten (1-Phenylindenyl)(2-Phenylindenyl)zirkoniumkomplex (**61**) können dagegen keine Koordinationsisomere bei der Synthese entstehen. Die berechnete Geometrie des Rotamers dieses Komplexes läßt allerdings eine stark isotaktische Präferenz unwahrscheinlich erscheinen (Abb. 109). Auch die geringe Rotationsbarriere und das stabile *syn*-Rotamer (Tabelle 44) stellen die Verwendbarkeit dieser Ligandgeometrie in Frage.

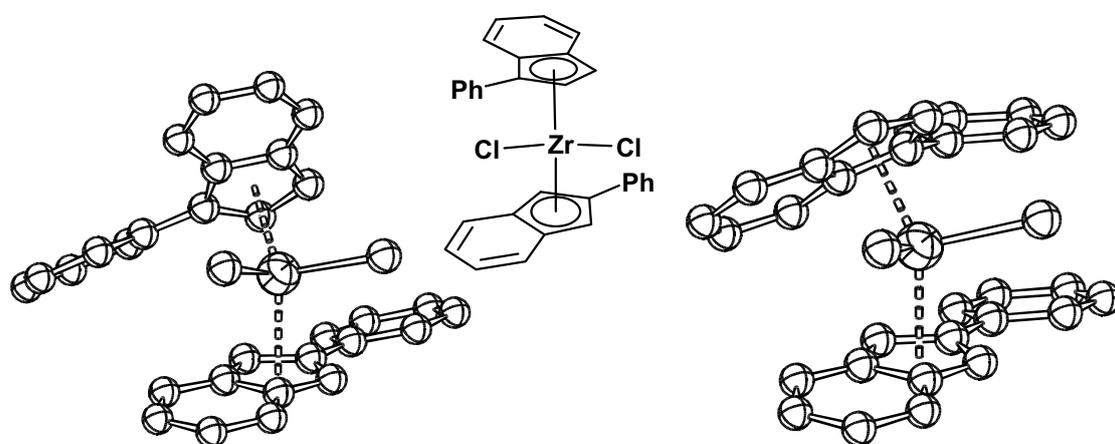


Abbildung 109 : Energetisch gleichwertige *anti*- und *syn*-Rotamere von Bis(1-Phenylindenyl)(2-Phenylindenyl)zirkoniumdichlorid (**61**).

Tabelle 44. Berechnete Rotationsbarrieren^a und Energieunterschiede^a der *anti*- und *syn*-Konfiguration

	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
$\Delta E_{syn} - \Delta E_{anti}$	0	7	6	5	8	10	-5	-21	-21	-6	25	19
$\Delta E_{Rotation}^{\ddagger}$	17	25	19	20	33	26	29	15	9	23	56	46

4.2.2 2-Phenylindenylkomplexe mit annelierten Ringen

Mittels *rac*-Bis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (**55**) erhaltenes Polymer besitzt einen ungefähr doppelt so hohen isotaktischen Anteil als ein mit dem methylsubstituierten Phenanthrylkomplex **49** unter ähnlichen Bedingungen erhaltenes Polymer (siehe Abb. 107).⁴⁷⁸ Eine Substitution der Methylgruppe durch einen Phenylsubstituenten könnte, wie beim Phenanthrylsystem beobachtet,^{440,441} eine weitere Erhöhung der Rotationsbarriere bewirken. Die berechneten Geometrien der Rotamere des phenylsubstituierten Komplexes **62**

ähneln auch jenen, die für die phenylsubstituierten Komplexen **45** und **50** erhalten wurden (Abb. 110). Allerdings sind auch die Rotationsbarrieren und Energiedifferenzen vergleichbar (Tab. 44), so daß durch die unsymmetrische Annelierung keine signifikante Verbesserung des isotaktischen Gehalts gegenüber **45** oder **50** zu erwarten ist.

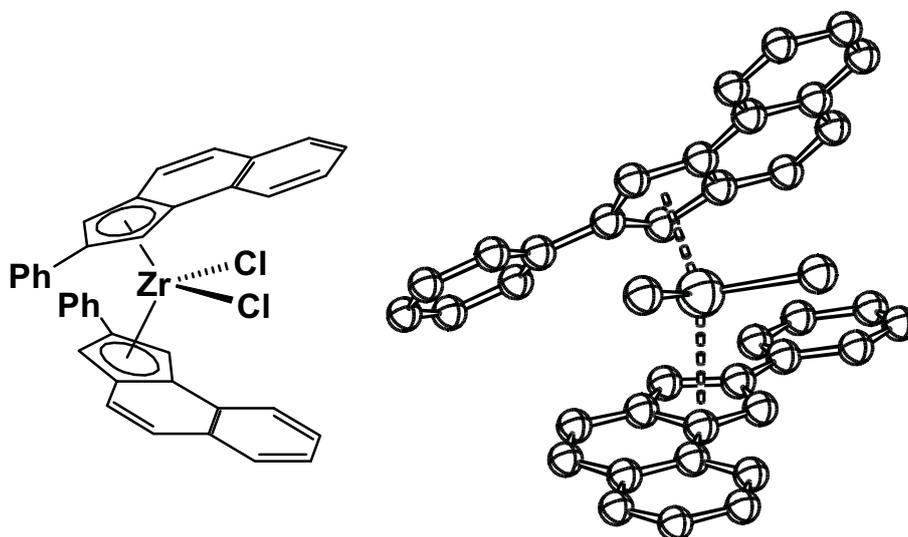


Abbildung 110 : *rac*-Bis(2-phenylbenz[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (**62**).

Da die Darstellung von benzannelierten Indenylen einen nicht unerheblichen synthetischen Aufwand erfordert, bietet sich eine einfache Substitution des Indenylrings als Alternative an. 4,7-Dimethylinden ist synthetisch relativ einfach zugänglich und wurde bereits 1986 zur Synthese verbrückter Komplexe eingesetzt.^{388,481-483} Die Substitution des Indenylrings im unverbrückten, phenylsubstituierten Komplex **63** (Abb. 111) scheint auch keinen Einfluß auf die generelle Geometrie der berechneten Minima zu haben, die weitgehend denen der Komplexe **45** und **50** entsprechen. Die berechnete Rotationsbarriere und auch die relative Stabilität des *anti*-Rotamers liegen allerdings etwas niedriger, eine Erhöhung des isotaktischen Anteils im Polymer ist daher nicht zu erwarten.

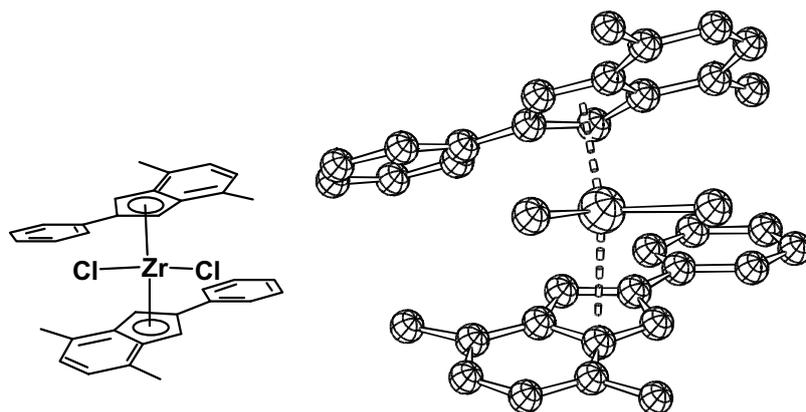


Abbildung 111 : Bis(4,7-Dimethyl-2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid (**63**).

Monika Huttenloch setzte verschiedene benzannelierte Indenylkomplexe zur Propenpolymerisation ein, deren annelierte Ringe hydriert worden sind.⁴⁸⁴ Einer dieser Komplexe war das methylsubstituierte Bis(tetrahydrobenz[d]indenyl)zirkoniumdichlorid, das ein Polymer mit einer Isotaktizität von 8% mmmm-Pentaden ergab,⁴⁸⁵ leicht erhöht im Vergleich zum methylsubstituierten Cyclopenta[*l*]phenanthrylkomplex **49**. Für den entsprechenden phenylsubstituierten Komplex **64** wurden allerdings Differenzen in der *syn-anti*-Stabilität und Rotationsbarrieren berechnet, die etwas geringer sind als diejenigen für Komplex **45** oder **50**.

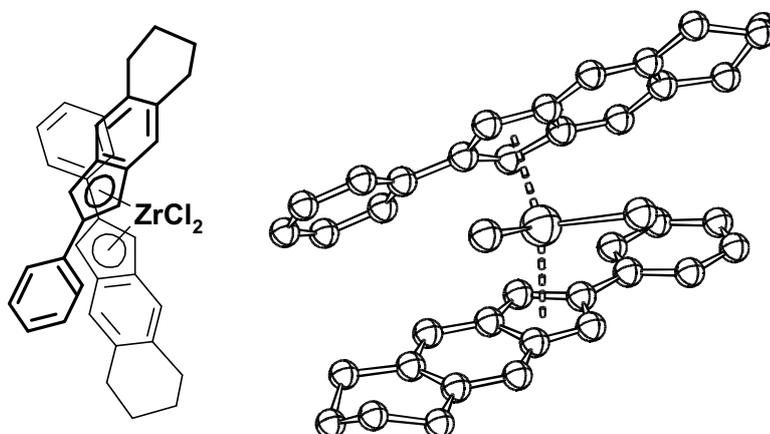


Abbildung 112 : Bis(tetrahydro-2-phenylbenz[*d*]indenyl)zirkoniumdichlorid (**64**).

Durch eine Hydrierung der annelierten Ringe in **45** und **62** würden die Komplexe **65** und **66** (Abb. 113) erhalten werden. Die Hydrierung hat einen deutlich stabilisierenden Einfluß auf das *anti*-Rotamer. Zum ersten Mal wurde ein Unterschied von >8 kJ/mol zwischen den *anti*- und *syn*-Isomeren gefunden. Auch die Rotation über **F** erfolgt mit einer deutlichen erhöhten Aktivierungsbarriere von >25 kJ/mol. Für **65** und **66** würden daher im

Vergleich zu **45** erhöhte Isotaktizitäten im Polymer erwartet werden, allerdings ist die Differenz nicht so stark wie für **60** und durchaus noch im Fehlerbereich der Methode.

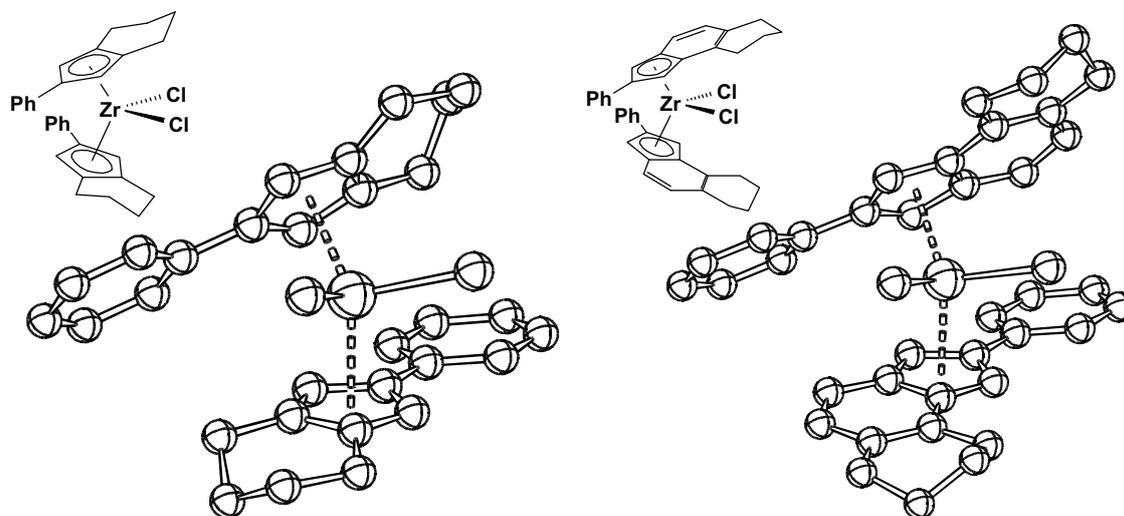


Abbildung 113 : Rotamer A von Bis(tetrahydro-2-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (**65**) und Bis(tetrahydro-2-phenyl-benz[e]indenyl)zirkoniumdichlorid (**66**).

4.2.3 Indenylkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der 2-Position

Eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs in 2-Position des Indenylliganden bewirkt eine Erhöhung von experimentell oder rechnerisch bestimmten Rotationsbarrieren. So nehmen z. B. für die Cyclopenta[*l*]phenanthrylkomplexe **48-50** die berechneten Rotationsbarrieren, die relative Stabilität des *anti*-Rotamers und auch die erzielten Polymer-Isotaktizitäten in der Reihe H < Me < Ph zu (siehe Tab. 37). Bei Einführung eines tert-Butyl-Substituenten in der 2-Position (**67**, Abb. 114) wird dieser Trend allerdings durchbrochen. Zwar wird die Rotationsbarriere erhöht, der große sterische Anspruch bewirkt aber eine Destabilisierung der *anti*-Rotamere, während **C** und **D** zu den stabilsten Rotameren werden (Tab. 44, Abb. 114).*

Komplex **67** ist unbekannt, allerdings wurde Bis(2-^tBu-indenyl)- und Bis(2-adamantylindenyl)zirkondichlorid (**58**) dargestellt. Während der tert-Butyl-substituierte Komplex polymerisationsinaktiv ist, wurden (in Übereinstimmung mit den für **67** erhaltenen Ergebnissen) mit **58** Polymer-Isotaktizitäten erzielt, die etwa halb so groß waren wie die mit **45** unter identischen Bedingungen erzielten.

* Ein vergleichbare Stabilisierung des Rotamers **D** wurde von Pietsch et al. für Bis(2-^tBu-Ind)ZrCl₂ vorhergesagt (Suppl. Mat. in Ref. 461).

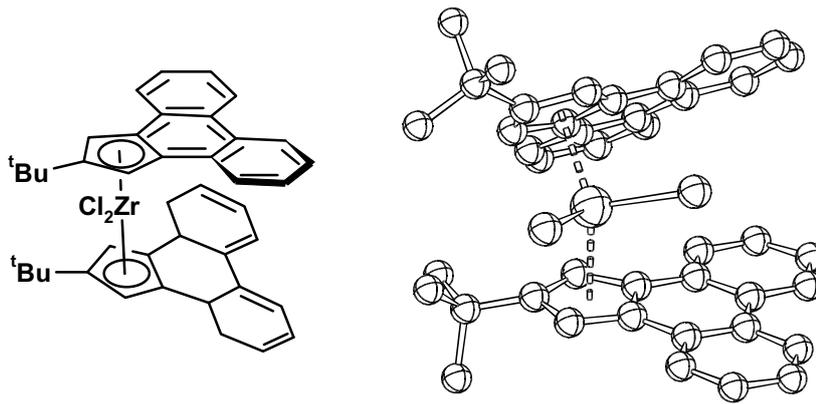


Abbildung 114 : Berechnete *syn*-Konformation von **67**.

Pyrenyl- und 3,5-Diphenylphenylsubstituenten in der 2-Position des Indenylrings (**68** und **69**, Abb. 115) sind sterisch anspruchsvoller als Phenyl. Im Unterschied zu tert-Butyl ist der sterische anspruchsvolle Teil jedoch weiter vom Indenylliganden entfernt. Die Ausdehnung des π -Systems nach „hinten“ bewirkt eine deutliche (≈ 20 kJ/mol) Stabilisierung des *syn*-Rotamers, wobei diese Stabilisierung eventuell durch das Kraftfeld überschätzt wird.* Die Rotationsbarrieren liegen bei 9-15 kJ/mol. Erneut ist die Rotation über *E* begünstigt. Bei der Berechnung der Energiehyperfläche wurde allerdings eine freie Drehbarkeit um die Pyrenyl-Indenyl-, bzw. Diphenylphenyl-Indenyl-Bindung angenommen. Die Hyperfläche ist daher in Bezug auf diese Torsionen nicht stetig und die berechneten Aktivierungsenergien sind als untere Grenzen zu bewerten (siehe VI.4). Trotzdem ist eine deutliche Steigerung der Polymer-Isotaktizität mit diesen Katalysatoren nicht zu erwarten.

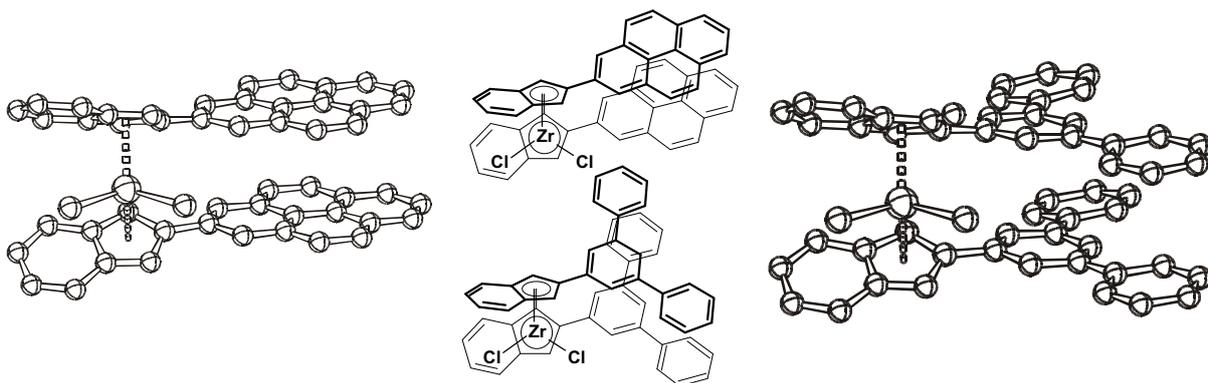


Abbildung 115 : *syn*-Rotamere des Pyrenyl-substituierten (**68**, links) und 3,5-Diphenylphenyl-substituierten (**69**, rechts) Bisindenylzirkoniumchlorids.

* Stabilisierende π -Orbitalwechselwirkungen durch den Raum (π -stacking) werden bei Kraftfeldmethoden in die vdW-Wechselwirkungsparameter aromatischer Atomtypen integriert und sind damit notwendigerweise isotrop. Die tatsächliche Wechselwirkung zweier aromatischer Ring durch den Raum ist dies allerdings nicht.

Bis(2-Juloninindenyl)zirkoniumdichlorid (**70**) ähnelt sterisch den Komplexen **68** und **69** besitzt aber kein ausgedehntes π -System. Trotzdem ist auch hier das *syn*-Rotamer im Vergleich zum *anti*-Rotamer bevorzugt, wenn auch nur 6 kJ/mol im Vergleich zu ≈ 20 kJ/mol bei **68** und **69**. Auch hier erfolgt die Rotation mit einer relativ geringen Rotationsbarriere über **E**.

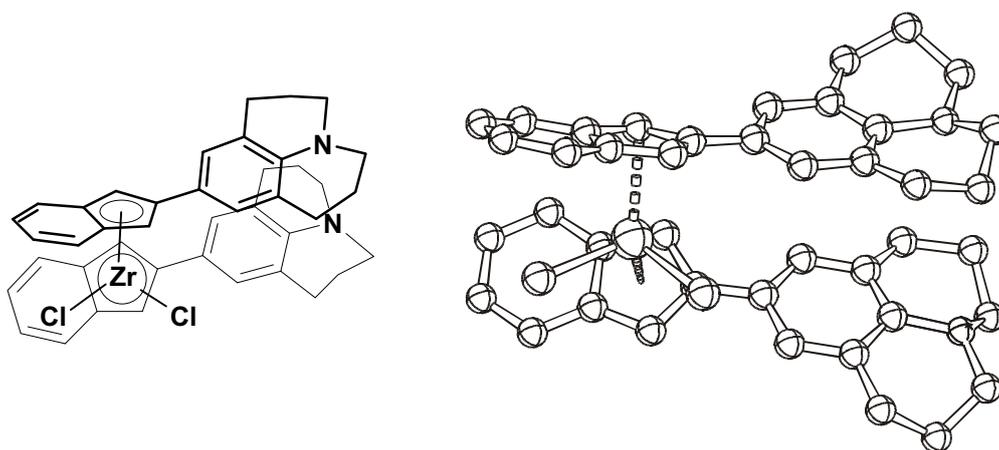


Abbildung 116 : Bis(2-Juloninindenyl)zirkoniumdichlorid (**70**).

Bei Verwendung von Anthranyl- an Stelle von Phenylsubstituenten in 2-Position des Indenylrings kann der sterische Anspruch selektiv in lateraler Richtung erhöht werden. Die *syn-anti*-Energiedifferenz und die Rotationsbarriere dieses Komplexes sind höher als die entsprechenden für Komplex **60** berechneten, der experimentell bisher die höchsten Isotaktizitäten gezeigt hat. Bei der Verwendung dieses Katalysators würde daher ein sehr hoher isotaktischer Gehalt im Polymer erwartet werden. Im Rotamer **A** liegt allerdings jeweils ein Kohlenstoffatom des Indenylliganden auf der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels. Bei rigiden *ansa*-Komplexen bewirkt ein Substituent am koordinierten Fünfring, der zwischen die beiden äquatorialen Koordinationsstellen zeigt, häufig eine starke Abnahme der Polymerisationsaktivität und damit einhergehend kurze Kettenlängen.⁴⁸⁶ Kurze Kettenlängen und schlechte Aktivitäten wurden ebenfalls für die Komplexe *rac*- und *meso*-Bis(1-methyl-2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid gefunden, die eine Methylgruppe in der entsprechenden Position aufweisen (siehe Abb. 92).⁴³⁵ Komplex **71** könnte daher trotz eventuell guter Stereospezifitäten für den praktischen Gebrauch ungeeignet sein.

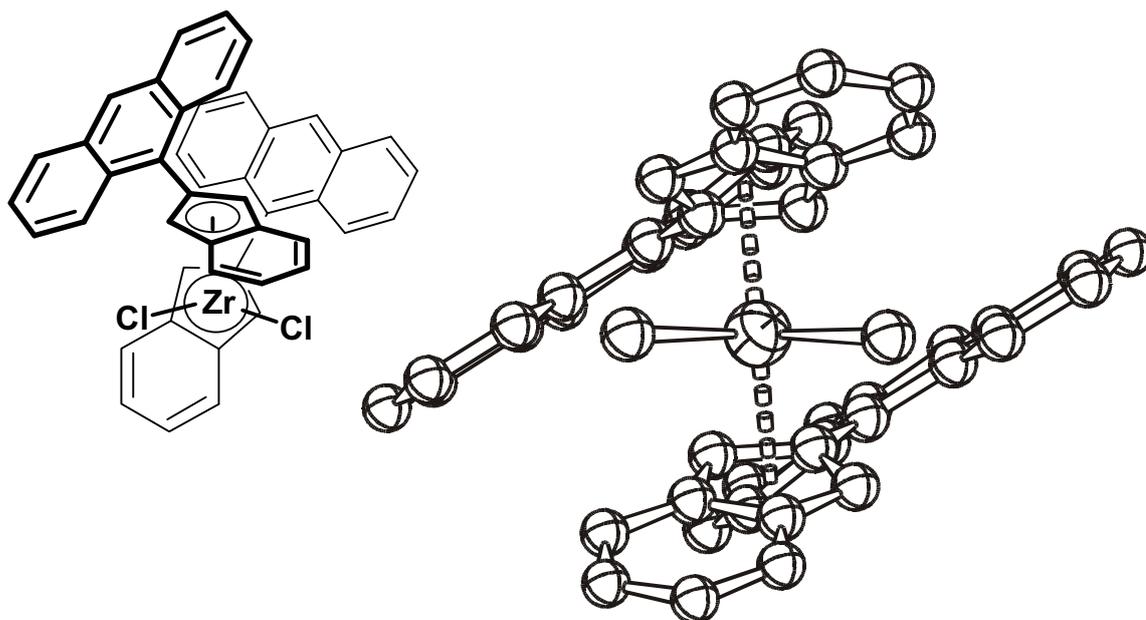


Abbildung 117 : *anti*-Bis(2-anthranlyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (71).

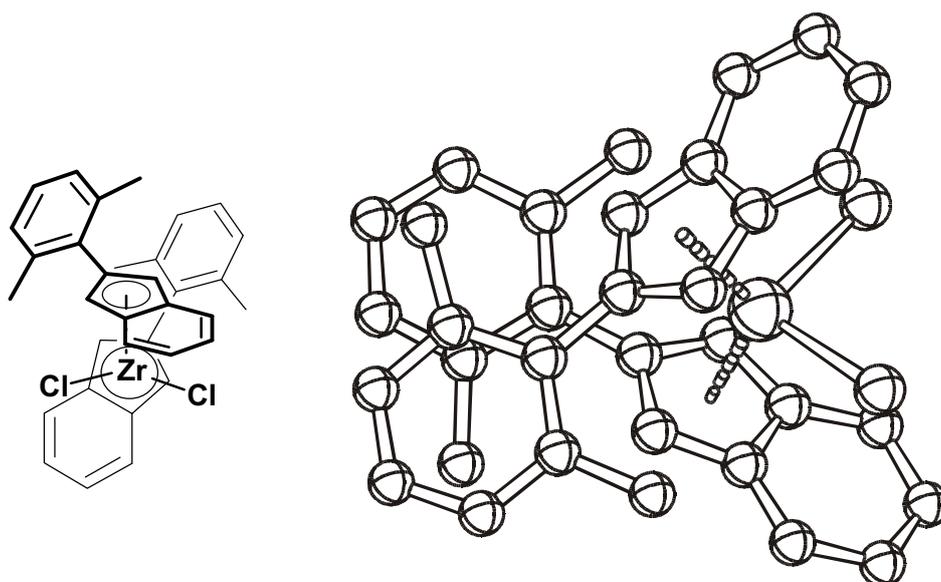


Abbildung 118 : Bis(2,6-dimethylphenyl)indenylzirkoniumdichlorid (72).

Eine analoge Geometrie wurde für den 2,6-Dimethylphenyl-substituierten Komplex **72** berechnet (Abb. 118). Wiederum ist das *anti*-Isomer stark stabilisiert, die Rotationsbarriere mit 46 kJ/mol gegenüber **45** deutlich erhöht und ein Atom des Indenylrings liegt auf der Winkelhalbierenden des Cl-Zr-Cl-Winkels. Der von Resconi und Mitarbeitern dargestellte und strukturell wahrscheinlich ähnliche monomethylsubstituierte Komplex Bis-(2-(ortho-methylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid ist polymerisationsinaktiv.⁷

4.3 Generelle Tendenzen

Die Annelierung weiterer aromatischer oder aliphatischer Ringe an den Indenylliganden hat nur geringe Auswirkungen auf die berechneten Rotationsbarrieren (62-66). Zu starke Vergrößerung des Substituenten in 2-Position (67) oder planare meta-Substituenten am Phenylring bewirken eine Absenkung (59, 69, 70), Substituenten in ortho-Stellung dagegen eine Erhöhung sowohl der Stabilität des *anti*-Isomers als auch der Rotationsbarriere (71, 72). Substituenten in ortho-Stellung führen allerdings zu einer Orientierung des Indenylliganden, die sich negativ auf die Aktivitäten der Katalysatoren auswirken könnte. Dies müsste allerdings im Experiment überprüft werden.

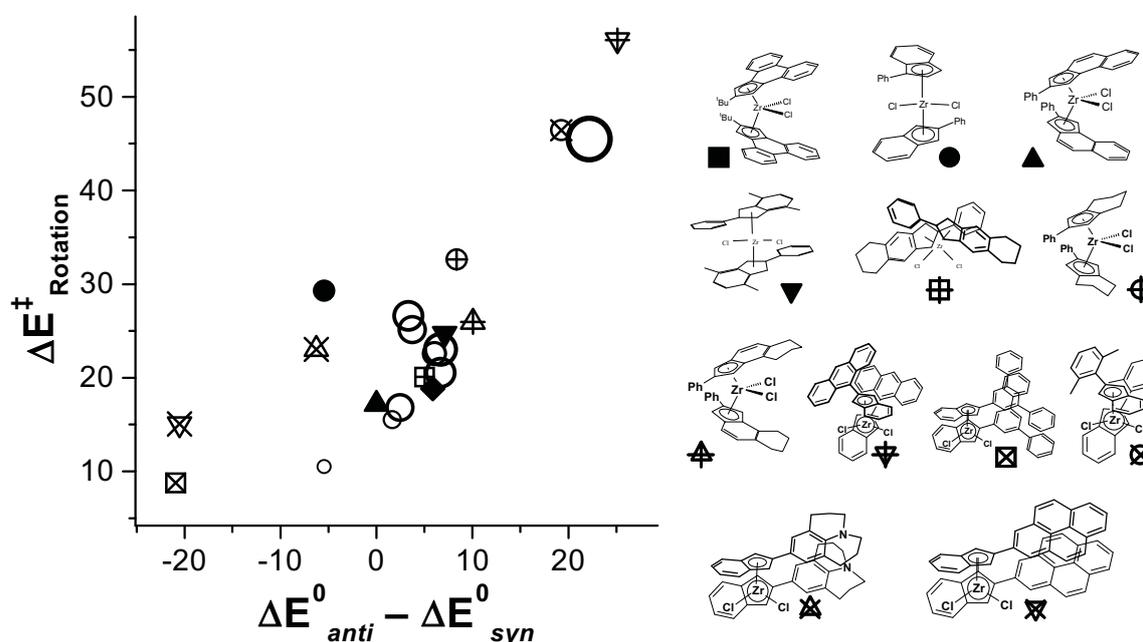


Abbildung 119: Berechnete Rotationsbarrieren veröffentlichter (offene Kreise, die Größe des Symbols gibt den experimentell bestimmten Anteil an *mmmm*-Pentaden im Polymer logarithmisch wieder) und potentieller Katalysatoren.

Die günstigsten Strategien zur Erlangung hoher Polymer-Isotaktizitäten scheinen daher entweder eine Substitution in der ortho-Position des Phenylrings oder die Einführung großer, nicht-planarer Substituenten in meta-Stellung (wie z. B. in 48, 53 oder 67) zu sein, um die Stabilisierung des *syn*-Rotamers zu verhindern. Der in Abbildung 119 ersichtliche qualitative Zusammenhang zwischen der relativen Stabilität der Rotamere und der Rotationsbarriere ist eventuell dafür verantwortlich, daß bei der Auftragung der *mmmm*-Pentaden in Abhängigkeit vom Diadenanteil in Abb. 106 eine Masterkurve an Stelle einer zufälligen Verteilung zwischen den theoretischen Grenzwerten erhalten wurde.

5 Zusammenfassung

Die Optimierung von Parametern für das AMBER94-Kraftfeld¹⁴⁵⁸ erlaubt die Berechnung von Geometrien unverbrückter Bisindenylzirkoniumdichlorid und -dibenzyl-Komplexe in guter bis sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Strukturen. Eine mäßige bis gute Übereinstimmung wird für Komplexe gefunden, die über elektronisch beeinflussende Substituenten oder eine *ansa*-Brücke verfügen.

Kraftfeldberechnungen zu Folge verläuft die Racemisierung unverbrückter Zirkonocendichloridkomplexe über eine konsekutive Rotation der Indenylliganden, wobei der Substituent in 2-Position des rotierenden Liganden im Übergangszustand in Richtung der Chloridliganden orientiert ist. Der selbe Reaktionsweg wird für Bisindenylzirkonmethyl-pentylkomplexe gefunden. Die höchste Aktivierungsbarriere liegt stets zwischen dem *anti*- und dem *syn*-Rotamer; die mittels NMR beobachtete *anti-anti*-Racemisierung und die für die Olefinpolymerisation relevante *anti-syn*-Isomerisierung besitzen daher die selbe Aktivierungsbarriere. Die relative Anordnung der experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien für **45B**, **49B** und **50B** konnte reproduziert werden. Die Rotationsisomerisierung der Dibenzylkomplexe verläuft allerdings über einen anderen Übergangszustand als er für Dichlorid- oder Methyl-Pentylkomplexe berechnet wird und Dibenzylkomplexe sind wahrscheinlich kein optimales Modell für den polymerisationsaktiven Komplex.

Bei freier Drehbarkeit der Liganden führt eine chirale Induktion der wachsenden Polymerkette zu einer syndiotaktischen Präferenz der Olefinkoordination, unabhängig von der Art und der Größe des äquatorialen Substituenten. Das Entstehen isotaktischer Blöcke ist daher nicht erklärbar, wenn die Geschwindigkeit der Ligandrotation die Geschwindigkeit des Kettenwachstum übersteigt. Dagegen wurde eine deutliche Abhängigkeit der publizierten Polymer-Isotaktizitäten von den für die Dichloridkomplexe berechneten Rotationsbarrieren erhalten, die mit der von Coates und Waymouth vorgeschlagenen Bildung eines Stereoblockpolymers durch einen Katalysator mit wechselnden Stereospezifitäten vereinbar ist.¹²²

Der Einfluß verschiedener Substituenten am Indenylliganden auf die Rotationsbarriere und auf die Stabilität des isotaktisch polymerisierenden *anti*-Rotamers wurde anhand der Dichloridkomplexe untersucht. Hierbei wurde eine qualitative lineare freie Energie-Beziehung für die Indenylrotation beobachtet. Für Bis(2-anthranyl-indenyl)zirkonium-

dichlorid (**71**) und Bis(2,6-dimethylphenyl)indenylzirkoniumdichlorid (**72**) werden hohe Rotationsbarrieren und *syn-anti*-Energiedifferenzen berechnet, die vergleichbare oder höhere Polymer-Isotaktizitäten als die besten veröffentlichten Katalysatoren erwarten lassen. Die berechnete Komplexgeometrie deutet allerdings auf eine möglicherweise geringe Aktivität hin.

VI. Experimenteller Teil

1 Experimenteller Teil zu Kapitel II

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Darstellung und Aufbewahrung der Dimethylzirkonocenkomplexe erfolgte außerdem unter Lichtausschluß. Lösungsmittel und Lewis-Basen wurden über Natrium getrocknet oder durch eine Säule mit Molsieb (4 Å) geleitet und unter Stickstoffatmosphäre unter Molsieb aufbewahrt.

1.1 Komplexsynthesen

$(C_5H_5)_2ZrCl_2$,⁴⁸⁷ $Me_4C_2(C_5H_4)_2ZrCl_2$,^{488,489} $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrCl_2$,^{490,491} $(C_9H_7)_2ZrCl_2$,^{492,493} *rac*- $Me_2Si(C_9H_6)_2ZrCl_2$ ³⁶⁴ and $B(C_6F_5)_3$ ^{494,495} wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt. *Rac*- $Me_2Si(2-Me-C_9H_5)_2ZrCl_2$, *rac*- $Me_2Si(2-Me-C_{13}H_7)_2ZrCl_2$, $C(C_6H_5)^+B(C_6F_5)_4^-$ und $HNMe_2(C_6H_5)^+B(C_6F_5)_4^-$ wurden von der BASF AG, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Zur Darstellung der Dimethylzirkonocenkomplexe wurde analog zu der von Stefan Beck beschriebenen Methode²⁶⁴ eine THF-Lösung des entsprechenden Dichloridkomplexes unter Lichtausschluß mit 2-5 Äquivalenten 1,6 M MeMgCl-Lösung in Diethylether umgesetzt, über Nacht gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels mit Toluol extrahiert. Durch Überschichten der Toluollösung mit Pentan oder Hexan konnten die Dimethylkomplexe kristallin erhalten werden.

1.2 NMR-Experimente

NMR-Spektren wurden auf einem 250 MHz-Spektrometer in d^6 -Benzol mit C_6D_5H ($\delta = 7,15$ ppm) oder in d^8 -Toluol mit $C_6D_5CH_2D$ ($\delta = 2,13$ ppm) als internen Standard aufgenommen (typische Bedingungen : 120 Scans, 1,8 s Aquisitionszeit, kein *relaxation-delay*). Um den Einfluß unterschiedlicher Relaxationszeiten zu verringern, wurden in kinetischen Untersuchungen relative Konzentrationen durch Vergleich äquivalenter Protonen (SiMe mit SiMe, ZrMe mit ZrMe, C_5H_5 mit C_5H_5 usw.) bestimmt. Anhand von Einzelspektren mit 1 min *relaxation-delay* wurde überprüft, ob die relativen Signalintensitäten im Pseudo-Gleichgewicht mit denen im thermodynamischen Gleichgewicht übereinstimmen. 2D NMR-Spektren wurden bei 600 MHz aufgenommen. Die Temperatur wurde mit Methanol- oder Ethylenglykollösungen als chemische Thermometer bestimmt.

In Einzelexperimenten wurde Ferrocen oder Hexamethylbenzol als Standard verwendet. Beide Standards waren allerdings nicht universell anwendbar. Die Anwesenheit von überschüssigem Kationisierungsreagenz, insbesondere $C(C_6H_5)^+B(C_6F_5)_4^-$, führt zu Linienverbreiterungen beim Ferrocenstandard, während Hexamethylbenzol häufig die Signale koordinierter oder nicht-koordinierter Lewis-Basen überdeckt.

Stammlösungen der Dimethylkomplexe, des Tris(pentafluorophenyl)borans und der Lewis-Basen wurden durch Einwiegen in der Glovebox und Verdünnungsreihen in Konzentrationen von 5-50 mM dargestellt und über Molsieb und N_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Stammlösungen der Kationenbilder $C(C_6H_5)^+B(C_6F_5)_4^-$ oder $HNMe_2(C_6H_5)^+B(C_6F_5)_4^-$ wurden vor jeder Reaktion in einer maximalen Konzentration von 2,5 mM angesetzt. In einem typischen NMR-Experiment wurden 20-200 μ L der Lösung des Dimethylkomplexes mit 1,05-1,1 Äquivalenten einer Boran- oder Boratlösung versetzt und auf ca. 300 μ L verdünnt. Zu der gelblichen bis orangen Lösung des Kontaktionenpaares wurde die gewünschte Menge an Lewisbasenlösung gegeben und auf 500 μ L bzw. 700 μ L aufgefüllt. Bei kinetischen Experimenten in Benzol wurde das Lösungsmittel nach jeder Zugabe eingefroren. Auftauen und Durchmischung erfolgten direkt vor der Einschleusung in das Spektrometer. Bei Tieftemperaturexperimenten in Toluol wurden die Stammlösungen auf $-40^\circ C$ vorgekühlt, schnell vermischt und im Kältebad zum Spektrometer transportiert.

1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante aus 2D-NOESY-Experimenten

Für einen Zwei-Seiten-Austausch mit unterschiedlicher Besetzung der austauschenden Spezies gilt für k_{obs} , der Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung des Austauschs, nach Perrin und Dwyer:²⁸⁰

$$k_{obs} = k_{AB} + k_{BA} \quad (34)$$

$$k_{obs} = \frac{1}{\tau_M} \ln \frac{r+1}{r-1}, \quad r = 4X_A X_B \frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} - (X_A - X_B)^2 \quad (35)$$

mit I = Integrale der Kreuz- und Diagonalsignale und $X_A = [A]/([A]+[B])$. Da sich das System im Gleichgewicht befindet, gilt für den Magnetisierungstransfer:

$$\begin{aligned} k_{AB}[A] &= k_{BA}[B] \\ \Leftrightarrow k_{BA} &= \frac{[A]}{[B]} k_{AB} = \frac{X_A}{X_B} k_{AB} \end{aligned} \quad (36)$$

Mit (34) und (36) ergibt sich für k_{obs} :

$$\begin{aligned} k_{obs} &= \left(1 + \frac{X_A}{X_B}\right) k_{AB} \\ \Leftrightarrow k_{AB} &= X_B k_{obs} \end{aligned} \quad (37)$$

Der Vergleich der Geschwindigkeitsgestze für den Magnetisierungstransfer (38) und für den Substitutionsprozeß (39) liefert in mit Hilfe von Gleichung (37) den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k des Substitutionsprozesses und der beobachteten Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung k_{obs} , die nach Gleichung (35) aus den experimentellen Daten ermittelt werden kann.

$$v_{Mag.-transfer} = k_{AB}[Zr^+ A^-] = k_{BA}[Zr(Lb)^+ A^-] \quad (38)$$

$$v_{Substitution} = k[Zr^+ A^-] \cdot [Lb] \quad (39)$$

$$k = \frac{1}{[Lb]} k_{AB} = \frac{X_B}{[Lb]} k_{obs} \quad (40)$$

1.4 NMR-Daten der Reaktionen von Zirkonocenmethylboratkontaktionenpaaren mit Lewis-Basen

Tabelle 45. ^1H -NMR-Daten der Reaktionsprodukte von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ (6) mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis base	C_5H_5	$\text{Zr}^+\text{-CH}_3$	BCH_3^-	Lewis base
keine ^a	5,39 (s, 10H)	0,28 (s, 3H)	0,1 (bs, 3H)	
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2$ ^a	5,62 (20H)	-0,12 (6H)	1,3 (3H)	-1,19 (3H, $\mu\text{-CH}_3$)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$	5,45 (10H)	n. a.	1,19	n. a.; 5,53 (m); -0,14 (d, J=13 Hz, CH_2)
NMe_3	5,38 (10H)	0,05 (3H)	1,07	1,25 (9H)
$(\text{NMe}_3)_2$ ^b	5,42 (10H)	0,09 (3H)	1,07	1,27 (18H)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)$	5,39 (10H)	0,12 (3H)	n. a.	2,65 (s, 6H, N-Me); -0,48 (s, 9H, Si-Me)
$\text{NMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,20 (10H)	0,22 (3H)	1,38	6,7-7,0; 6,2 (d, 2H); 1,79 (s, 6H)
$\text{NMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ^c	5,29 (5H), 5,04 (5H)	-	n. a.	n. a.; 2,6 (d, 1H); 2,18 (s, 3H); 1,6 (d, 1H)
2,6-Lutidin ^{c,d}	5,55 (A); 5,54 (B)	-	1,29 (A); 1,01 (B)	n. a.; 2,20 (s, 2H, A); 2,17 (s, 2H, B); 1,28 (s, 3H, A); 1,21 (s, 3H, B)
Pyridazin ^e	5,52 (bs, A); 5,47 (s, B)	0,33 (6H, A+B)	1,27 (A); 0,75 (B)	n. a.
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	5,53 (10H)	0,26 (3H)	1,35	2,74 (t, 6 Hz, 4H); 1,36 (m, 4H); 0,77 (m, 4H); 0,67 (t, 6H, 7 Hz)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	5,47 (10H)	0,19 (3H)	1,34	2,57 (q, 4H); 0,36 (t, 6H)
$(\text{CH}_2)_5\text{O}$	5,51	0,18	1,39	2,61 ($\alpha\text{-CH}_2$); 0,88 ($\gamma\text{-CH}_2$); 0,75 ($\beta\text{-CH}_2$)
$((\text{CH}_2)_5\text{O})_2$ ^b	5,48 (10H)	-0,05 (3H)	1,36	2,49 (t, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$); n. a.
$(\text{CH}_2)_3(\text{CH})_2\text{O}$	5,49 (bs)	0,26 (bs)	1,33	n. a.

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Wenn nicht anders angegeben, erscheinen die Signale des C_5H_5 -Ring und der Zr-Methylgruppen als Singulett. Das Signal der $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Protonen erscheint als breites Singulett. ^a aus Ref. 164. ^b Bisaddukt, ^c Produkt der CH-Aktivierung, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2)\text{NMe}(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$. ^d Die CH-Aktivierung (vgl. Ref. 180) führt zu einer 1:2 Mischung zweier Produkte, wahrscheinlich das N-koordinierte (A) und das Borat-koordinierte Isomer (B). ^e Mischung zweier Produkte.

Tabelle 46. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Reaktionsprodukte von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ (7) mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis-Base	C_5H_4	B-CH_3^-	$\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$	$\text{Zr}^+\text{-CH}_3$	Lewis-Base
keine ^a	6,08 (b, Methylseite); 5,88 (b, Boratseite); 5,58 (a, Boratseite); 5,03 (a, Methylseite)	0,23	0,73 (Boratseite), 0,58 (Methylseite)	0,38	
$\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}_2^{\text{b}}$	n. a.	1,3	n. a.	0,15	-0,71 ($\mu\text{-CH}_3$)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	5,98; 5,93; 5,36; 5,33	1,41	0,97; 0,61	0,36	7,0-7,2; 6,67 (m, 2H); 2,93 (s, 2H); 1,56
$\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,88; 5,63; 5,17; 5,10	1,3	0,90; 0,63	0,39	6,7-7,2; 6,32 (m, 2H); 1,94 (s, 6H)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (d^8 -Toluol, 273 K)	5,67 (a, Aminseite); 5,65 (b, Methylseite); 5,08 (b, Aminseite); 5,05 (a, Methylseite)	1,4	0,88 (Aminseite); 0,57 (Methylseite)	0,31	6,97 (meta- C_6H_5); 6,86 (para- C_6H_5); 6,30 (ortho- C_6H_5); 1,88 (NMe_2)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ CH-Aktivierung ^c	6,13; 6,03; 5,60; 5,47; 5,37; 5,22; 4,93; 4,61 (jeweils 1H)	0,65	0,96; 0,86; 0,71; 0,64 (jeweils 3H)		6,7-7,0; 2,67 (1H, d, J=8,5 Hz, ZrCH_2); 2,17 (NCH_3); 1,77 (1H, d, J=8,5, ZrCH_2)
2-Me-1-Pyrrolin	6,10; 5,73; 5,49; 5,29	1,35,	0,94; 0,69	0,24	3,5 (b); 2,52; 1,84 (t); 1,11
$\text{P}(\text{OMe})_3$	5,83; 5,66; 5,31; n. a.	1,38	0,96; 0,70	0,08	2,67 (d, J=10 Hz)

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Wenn nicht gesondert angegeben, erscheinen die Signale des C_5H_4 -Rings als Multipllett, die Signale der C_2Me_4 -Brücke und der Zr-Methylgruppe als Singulett mit Intensitäten von 2H, 6H, bzw. 3H. Das Signal der $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Protonen erscheint als breites Singulett.^a Zuweisung durch Vergleich mit NOESY-Spektren in Toluol,^b aus Ref. 164,^c Produkt der CH-Aktivierung: $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{CH}_2)\text{NMMe}(\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$.

Tabelle 47. ¹H-NMR-Daten der Reaktionsprodukte von Me₂Si(C₅H₄)₂ZrMe⁺MeB(C₆F₅)⁻ (8) mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis-base	C ₅ H ₄	B-CH ₃ ⁻	Si-CH ₃ , Zr ⁺ -CH ₃	Lewis-base
keine ^a	Methylseite: 6,31 (β); 4,85 (α); Boratseite: 6,23 (β); 5,28 (α)	0,44	0,31 (ZrMe); -0,06 (SiMe, Boratseite); -0,24 (SiMe, Methylseite)	
Me ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂ ZrMe ₂ ^b	n. a.	1,3	n. a.	-0,50 (μ-CH ₃)
Me ₂ N(SiMe ₃)	6,15; 5,92; 5,34; 5,13	n. a.	0,21; 0,17; -0,18	1,56 (s, 6H); -0,37 (s, 9H)
Me ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₅)	6,13; 5,62; 5,50; 5,22	1,4	0,44; 0,25; -0,23	n. a.; 2,88 (s, 2H); 1,56 (s, 6H)
Me ₂ N(C ₆ H ₅) (Toluol, 273 K) ^d	Methylseite: 5,85 (β); 4,94 (α); Aminseite: 5,40 (β); 5,37 (α)	1,4	0,19 (ZrMe); 0,17 (SiMe, Aminseite); -0,24 (SiMe, Methylseite)	6,94 (m-C ₆ H ₅); 6,86 (p-C ₆ H ₅); 6,26 (o-C ₆ H ₅); 1,88 (NMe ₂)
DBU	6,26; 6,04; 5,45; 5,29	n. a.	0,21, 0,19, -0,04	2,9 (2H); 2,5 (6H); 2,35 (2H); 1,9 (2H); n.a.
(C ₂ H ₅)O(C ₂ H ₅)	6,43; 5,94; 5,58; 4,86	1,3	0,29, 0,18, -0,13	2,84 (α-CH ₂); 0,93 (γ-CH ₂); 0,83 (β-CH ₂)
(C ₄ H ₉)O(C ₄ H ₉) ^d	Methylseite: 6,43 (β); 4,94 (α); Etherseite: 6,02 (β); 5,63 (α)	1,4	0,28 (SiMe, Boratseite), 0,26 (SiMe, Methyls.), -0,21 (ZrMe)	2,92 (t, α-CH ₂); 0,99 (m, β-CH ₂); 0,83 (m, δ-CH ₂); 0,71 (t, CH ₃)
THF	6,40; 5,86; 5,41; 4,95	1,33	0,29, 0,19, -0,13	2,82; 1,10
P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	n. a.; 6,26; 5,05; 4,48	1,44	0,15, -0,04, -0,10	6,6-7,2; 2,67 (d, 6H, J = 7 Hz)
PMe ₂ (C ₆ H ₅)	6,41; 6,21; 5,08; 4,90	1,41	0,13, -0,02, -0,04	n. a.; 7,04; 6,63; 0,95 (d, J = 5 Hz)
(PMe ₂ (C ₆ H ₅)) ₂ ^c	6,2 (4H); 4,98 (4H)	1,41	0,0 (6H), -0,17 (3H)	6,7-7,1; 1,01 (12H)

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Wenn nicht gesondert angegeben, erscheinen die Signale des C₅H₄-Rings als Multiplett, die Signale der Me₂Si-Brücke und der Zr-Methylgruppe als Singulets mit Intensitäten von 2H, bzw. 3H. Das Signal der B(CH₃)-Protonen erscheint als breites Singulett.^a Zuweisung durch Vergleich mit NOESY-Spektren in Toluol, ^b aus Ref. 164, ^c Bisaddict, ^d Zuweisung anhand von NOESY-Spektren.

Tabelle 48. ¹H-NMR-Daten der Reaktionsprodukte von (C₉H₇)₂ZrMe⁺MeB(C₆F₅)⁻ (9) mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis-base	C ₉ H ₇	B-CH ₃ ⁻	Zr ⁺ -CH ₃	Lewis-base
none	n. a.; 6,87; 6,76; 5,61; 5,46; 5,30	-0,20	-0,58	
(C ₉ H ₇) ₂ ZrMe ₂	6,5-7,0; 5,79 (4H); 5,67 (4H); 5,57 (4H)	1,53	-1,06 (6H)	-2,53 (μ-CH ₃ , 3H)
Me ₂ NCH ₂ (C ₆ H ₅)	n. a.; 5,80; 5,71; 5,53	1,33	-1,34	n. a.; 3,02 (s, 2H); 1,57 (s, 6H)
DBU	n. a.; 5,82; 5,4-5,5 (4H)	n. a.	n. a.	2,95 (bm); n. a.
2,6-Lutidin ^a	A: 6,1-6,9; 6,02 (t); 5,89; 5,67 B: 6,1-6,9; n. a.; 5,49; 5,38	A: 1,45 B: 1,05	-	A: 6,1-6,9; 1,38 (3H); 0,46 (2H) B: 6,1-6,9; 1,21 (3H); 0,43 (2H)
Pyridazin	n. a.; 5,65; 5,51; 5,19	1,35	0,12	n. a.
THF	6,87; 6,74; 5,69 (t); 5,57 (m); 5,47	1,44	-0,62	2,41 (4H); 0,98 (4H)
(C ₄ H ₉)O(C ₄ H ₉)	6,6-7,0, 5,85,; 5,65; 5,42	1,46	-0,99	2,75 (OCH ₂ -), 0,92 (OCCH ₂ -); 0,80 (CH ₂ Me); 0,68 (-CH ₃)
P(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	7,2-6,6; 6,18; 5,84; 5,10 (t)	1,51	-1,80	6,5-7,2; 2,77 (d, J=6 Hz)
Me ₂ P(C ₆ H ₅)	6,4-7,1; 5,79; 5,74; 5,32	1,45	-1,80	7,1-6,4; 0,82 (d, 8 Hz)

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Wenn nicht gesondert angegeben, erscheinen die Signale des C₉H₇-Rings als Multiplett und die Signale der Zr-Methylgruppe als Singulett mit Intensitäten von 2H, bzw. 3H. Das Signal der B(CH₃)-Protonen erscheint als breites Singulett.^a Die CH-Aktivierung (vgl. Ref. 180) führt zu einer Mischung zweier Produkte, wahrscheinlich des N-koordinierten (A) und des Borat-koordinierten Isomers (B).

Tabelle 49. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Reaktionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ (10) mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis-base	C_9H_6	BCH_3^-	$\text{Zr}^+ - \text{CH}_3$, Si-CH_3	Lewis-base
keine ^a	7,50 (1H); 7,03 (2H); 6,89 (1H); 6,69 (1H); 6,63 (1H); 6,57 (1H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$, Methylseite); 6,29 (2H); 6,22 (1H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$, Boratseite); 5,66 (1H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$, Boratseite); 4,97 (1H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$, Methylseite)	-0,44	0,34 (Si, Boratseite); 0,20 (Si-Methylseite); -0,51 (Zr-Me)	
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrMe}_2$ ^b	n. a.	1,4/1,1	-0,96/-0,99 (ZrCH ₃); n. a.	-3,10/-3,22 ($\mu\text{-CH}_3$)
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$ ^c	n. a.; 6,04 (1H, $\beta\text{-C}_5\text{H}_2$, Etherseite); 5,83 (1H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$, Etherseite); 5,09 (1H, $\alpha\text{-C}_5\text{H}_2$, Methylseite)	n. a.	0,58; 0,23; -0,72	2,69 (O-CH ₂); 2,40 (O-CH ₂); n. a.

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Das Signal der $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Protonen erscheint als breites Singulett.^a aus Ref. 31, ^b 2 Isomere, Daten aus Ref. 164, ^c Zuweisung durch Vergleich mit NOESY-Spektren bei 328 K.

Tabelle 50. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Reaktionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ (11) mit verschiedenen Lewis-Basen

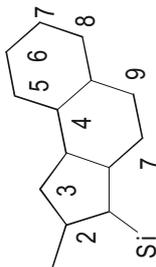
Lewis-Base	$\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)$	BCH_3^-	$\text{Zr}^+\text{-CH}_3, \text{Si-CH}_3$	Lewis-Base
keine ^a	6,8-7,5; 6,55 (m, 1H); 6,37 (s, 1H); 6,34 (m, 1H); 6,2 (m, 1H); 6,12 (s, 1H); 1,71 (s, 3H); 1,44 (s, 3H)	-0,26	0,48, 0,43, -0,28	
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2$	A: 6,1-7,4; 5,75 (2H); 1,79 (6H); 1,63 (6H) B: 6,1-7,4; 5,80 (2H); 1,83 (6H); 1,63 (6H)	A: 1,47 B: n. a.	A: 0,78 (6H); 0,62 (6H); -0,76 (6H) B: 0,78 (6H); 0,62 (6H); -0,76 (6H)	A: -2,86 (3H, $\mu\text{-CH}_3$) B: -2,53 (3H, $\mu\text{-CH}_3$)
NMe ₃	6,6-7,6; 5,53 (1H); 1,76 (s, 3H); 1,43 (s, 3H)	n. a.	0,62; 0,41; -0,71	1,24 (9H)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ^a	Methylseite: 7,19 (C _{4a}); 7,02 (C _{7a}); 6,76 (C _{6a}); n. a.; 6,35 (C _{3b}); 1,49 (C _{2b} -Me); Aminseite: 7,36 (C _{7b}); 6,96 (C _{4b}); 6,65 (C _{6b}); n. a.; 5,85 (C _{3a}); 1,85 (C _{2a} -Me)	1,33	0,65 (Si-Me, Aminseite); 0,47 (Si-Me, Methylseite); -0,55 (Zr-Me)	n. a.; 7,18 (meta-C ₆ H ₅); 6,70 (ortho-C ₆ H ₅); 3,23 (CH ₂); 1,44 (bs, Me); 1,39 (bs, Me)
2-Me-1-Pyrrolin	6,5-7,4; 6,23 (1H); 6,05 (1H); 1,74 (s, 3H); 1,49 (s, 3H)	1,37	0,63; 0,51; -0,76	2,8 (bm); n. a.
(C ₄ H ₉)O(C ₄ H ₉)	6,4-7,5; 6,69 (1H); 5,88 (1H); 1,82 (s, 3H); n. a.	n. a.	0,70; 0,49; -0,46	2,70 (O-CH ₂); 2,48 (O-CH ₂); n. a.
(CH ₂) ₅ O	6,6-7,4; 6,42 (1H); 5,78 (1H); 1,80 (s, 3H); 1,47 (3s, H)	1,42	0,68; 0,47; -0,65	2,7 (m, 4H); 1,0 (m, 6H)
(CH) ₂ (CH ₂) ₃ O	6,0-7,6; 5,79 (1H); 1,74 (s, 3H); 1,41 (s, 3H)	n. a.	0,65; 0,44; -0,59	n. a.; 4,45 (m); n. a.

n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Das Signal der B(CH₃)-Protonen erscheint als breites Singulett. ^a Zuweisung durch ROESY-Spektren bei 600MHz und 300 K.



Tabelle 51. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Reaktionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ (12) mit verschiedenen Lewis-Basen

Lewis-Base	$\text{C}_{13}\text{H}_9(\text{CH}_3)$	BCH_3^-	Zr^+-CH_3 , Si-CH_3	Lewis-Base
keine ^a	Methylseite: 7,86 (C_{4a}); 7,61 (C_{5a}); 7,49 (C_{7a}); 7,29 (C_{6a}); 7,04 (C_{8a}); 6,97 (C_{9a}); 6,97 (C_{3b}); 1,65 ($\text{C}_{2b}\text{-Me}$); Boratseite: 6,74 (C_{9b}); 6,95 (C_{8b}); 7,16 (C_{7b}); 7,08 (C_{6b}); 7,12 (C_{5b}); 7,68 (C_{4b}); 6,73 (C_{3a}); 1,87 ($\text{C}_{2a}\text{-Me}$)	-0,34	0,564 (SiCH_3); 0,558 (SiCH_3); -0,41 (Zr-CH_3)	
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)^b$	Methylseite: 7,03 (C_{9a}); 6,98 (C_{8a}); 7,59 (C_{7a}); 7,15 (C_{6a}); 7,43 (C_{5a}); 7,77 (C_{4a}); 6,82 (C_{3b}); 1,70 ($\text{C}_{2b}\text{-Me}$); Aminseite: 7,36 (C_{9b}); 7,07 (C_{8b}); 7,49 (C_{7b}); n. a. (C_{6b} , C_{5a}); 7,30 (C_{4b}); 6,59 (C_{3a}); 2,14 ($\text{C}_{2a}\text{-Me}$)	1,36	0,75 (Si-Me , Aminseite); 0,59 (Si-Me , Methylseite); -0,58 (Zr-Me)	n. a. ($p\text{-C}_6\text{H}_5$); 6,93 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$); 5,73 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$); 1,44 (3H, NCH_3); 1,33 (2H, NCH_3); 2,85 (d, 1H, NCH_2); n. a. (d, 1H, NCH_2)
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)$	n. a., 6,59 (1H), 2,03 (3H), 1,65 (3H)	n. a.	0,78, n. a., -0,62	2,51 (2H, dt); 2,04 (21H, dt); n. a.



n. a. : nicht aufgelöste Signale/Signalgruppe. Das Signal der $\text{B}(\text{CH}_3)$ -Protonen erscheint als breites Singulett.^a aus Ref. 264, ^b Zuweisung durch ROESY-Spektren bei 300 K.

1.5 Kristallstrukturanalyse von $C_4H_8S \cdot B(C_6F_5)_3$

Eine Toluollösung mit Cp_2ZrMe_2 , $B(C_6F_5)_3$ und C_4H_8S im Verhältnis 1:1,1:1,5 wurde unter Argonatmosphäre langsam eingengt. Nach ca. drei Wochen war die Abscheidung eines gelblichen Öls zu beobachten sowie die Ausbildung farbloser Kristalle von $C_4H_8S \cdot B(C_6F_5)_3$ an der Gefäßwand, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Ein Plättchen mit Ausmaßen von $0,3 \times 0,5 \times 0,6$ wurde auf einem Siemens P4 Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Röntgenstrahlung ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) bei 230 K untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 9,5892(8) \text{ \AA}$, $b = 10,8264(10) \text{ \AA}$, $c = 11,3959(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 111,904(6)^\circ$, $\beta = 96,814(7)^\circ$, $\gamma = 100,727(7)^\circ$, $V = 1055,29(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{calc} = 1,889 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0,297 \text{ mm}^{-1}$ und $F(000) = 592$). 7694 wurden in einem θ -Bereich von $2-27^\circ$ aufgenommen, von denen 4359 ($R_{int} = 0,0342$) unabhängig waren. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Analyse gefunden und isotrop verfeinert. Die Übereinstimmungsfaktoren betragen nach Verfeinerung $R(F) = 3,11\%$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_w(F^2) = 8,29\%$ für alle Daten ($w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + 0,0271 \cdot P^2 + 0,4601 \cdot P$ mit $P = (F_o^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$). Der *goodness-of-fit* betrug 1,047 für alle Daten bzgl. F^2 , die Restelektronendichten $0,283$ bzw. $-0,242 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Details zur Kristallstrukturanalyse, Atompositionen und geometrische Daten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als *supplementary publication* Nr. CSDxxxx hinterlegt und können (ohne Gebühr) bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, (fax: +44 1223 336033 oder e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) erhalten werden.

1.6 Kraftfeldberechnungen zur Abschätzung der sterischen Beiträge zur Reaktionsenergie

Zur Abschätzung der sterischen Beiträge zur Reaktionsenergie für die Substitution des Methylboratanions durch Ethen, Propen, Me_2O , nBu_2O , $(\mu-Me)\text{-MAO}^-$ und $(\mu-O)\text{-MAO}^-$ wurde das in Kapitel IV entwickelte Kraftfeld verwendet. Die Position der äquatorialen Liganden um das Zirkonzentrum wurde dabei auf in DFT-Rechnungen enthaltene Werte für das $H_2Si(C_5H_4)_2ZrMe^+$ -Ligandgerüst fixiert (siehe Kap. III) und weder das Zirkonzentrum, noch die koordinierenden Atome der äquatorialen Liganden (C_1 und C_2 beim Olefin, O beim Ether, $\mu-C$ bei $MeB(C_6F_5)_3^-$ und $\mu-C$ bzw. $\mu-O$ bei MAO^-) wurden bei der Berechnung der Geometrie optimiert. Für die MAO-Koordination über eine Methylgruppe (als Modell für

MAO wurde das hexamere $\text{Al}_6\text{O}_6\text{Me}_6$ verwendet) wurde das Kohlenstoffatom in der selben Position fixiert in der Methylgruppe von $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, für die Koordination über ein Sauerstoffatom wurde die von Vanka et al. berechnete Koordinationsgeometrie von $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+(\mu\text{-O})\text{Al}_6\text{O}_5\text{Me}_7^-$ verwendet.²⁸⁶ Bindungslängen und -winkel des $\text{Al}_6\text{O}_6\text{Me}_7^-$ -Anions wurden ebenfalls auf die von Vanka et al. berechneten Werte fixiert.²⁸⁶ Die schlechteren Koordinationseigenschaften des Dibutylethers sind wahrscheinlich hauptsächlich auf die gehinderte Rotation der Butylketten im koordinierten Ether, d. h. auf eine entropische Hinderung, zurückzuführen (vgl. die höheren Koordinationseigenschaften von Diethylether und die deutlich positiveren Reaktionsentropien für die Koordination von DBE im Vergleich mit BDMA). Entropische Effekte sind allerdings mit einfachen Geometrieoptimierungen nicht zu reproduzieren. DBE wurde daher durch Et_2O modelliert, wobei der vdW-Radius der β -Kohlenstoffatome um einen Faktor von ca. 1,3 vergrößert wurde (Atomtyp BIG, siehe VI.4.2).

2 Experimenteller Teil zu Kapitel III

2.1 Verwendete Software

Molecular-Mechanics-Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms Hyperchem 5.0 unter Windows98 vorgenommen.⁴⁹⁶ Semi-empirische Berechnungen erfolgten mit Hilfe von PM3tm und Spartan 4.1⁴⁹⁷ unter Unix auf einer DecAlpha-Workstation. Für die DFT-Berechnungen wurde das Programm TURBOMOLE⁴⁹⁸ zur Berechnung der SCF-Energie und der Gradienten und OPTIMIZE⁴⁹⁹ für die Optimierung der Molekülgeometrie unter Linux auf einem 4x400 MHz-Beowulf-Cluster genutzt. Transformationen der Gradienten- und Koordinatendateien erfolgten mit Hilfe von Fortranprogrammen oder Shell-Skripten.

2.2 Details zu den DFT-Berechnungen

Die Geometrieoptimierung erfolgte in der Gasphase mit dem BP86-Funktional,^{303,304,305,307,308} das als besonders geeignet zur Berechnung von Olefinkomplexen früher Übergangsmetallkomplexe und deren Insertionsreaktionen gilt.^{298,320} Allen Atomen außer Zirkonium, für das der ecp-28-mwbopt-Basissatz verwendet wurde,^{500,501} wurden SVP-Basissätze in der Geometrieoptimierung zugewiesen (Tab. 52).⁵⁰² Für die

Berechnung der Energien wurden an Stelle der SVP- die größeren TZVP-Basissätze genutzt (Tab. 52). Die Berechnung des Coulombterms erfolgte mit Hilfe entsprechender RI-Hilfsbasen.⁵⁰³ Die Geometrie wurde optimiert, bis der interne Gradient mehrfach unter $3 \cdot 10^{-4}$ au lag. Für die meisten Komplexe mit dem Anion $\text{MeB}(\text{CF}_3)_3^-$ wurden stationären Punkte anhand der zweiten Ableitungen auf die Abwesenheit von negativen Eigenwerten und die Existenz nur einer imaginären Frequenz für Übergangszustände überprüft (Tab. 55-59). Energien in Toluollösung wurden mit *single-point*-Berechnungen ausgehend von den Gasphasen-optimierten Geometrien mit Hilfe des *conductor-like-screening-model* (COSMO)⁵⁰⁴ mit Werten von $\epsilon=2,4 \text{ C}/(\text{V}\cdot\text{m})$, $r_{\text{H}}=1,3 \text{ \AA}$, $r_{\text{C}}=2,0 \text{ \AA}$, $r_{\text{B}}=1,08 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}}=1,72 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}}=1,72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Si}}=2,52 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Zr}}=2,28 \text{ \AA}$ erhalten (Tab. 55-59).

Tabelle 52. In den DFT-Rechnungen verwendete Basissätze.

	SVP-Basis	RI-Hilfsbasis		TZVP-Basis	RI-Hilfsbasis	
Zr	ecp-28- mwbopt	(9s7p6d) / [6s4p4d]	(10s4p4d3f4g) / [6s4p2d3f2g]	ecp-28- mwbopt	(9s7p6d) / [6s4p4d]	(10s4p4d3f4g) / [6s4p2d3f2g]
Si	SVP	(10s7p1d) / [4s3p1d]	(12s6p5d1f1g) / [5s3p2d1f1g]	TZVP	(14s9p1d) / [5s4p1d]	(12s6p5d1f1g) / [5s3p2d1f1g]
F	SVP	(7s4p1d) / [3s2p1d]	(8s3p4d1f) / [6s3p4d1f]	TZVP	(11s6p1d) / [5s3p1d]	(9s3p4d1f) / [7s3p4d1f]
O	SVP	"	"	TZVP	"	"
C	SVP	"	"	TZVP	"	"
B	SVP	"	"	TZVP	"	"
H	SVP	(4s1p) / [2s1p]	(4s2p) / [2s2p]	TZVP	(5s1p) / [3s1p]	(4s2p) / [3s2p]

Um den Einfluß unterschiedlicher Basissatzgrößen und der RI-Näherung auf die Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren abzuschätzen, wurden *single-point*-Energien für die in Ref. 298 berechneten Geometrien* der Etheninsertion in H_2TiMe^+ mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet (Tab. 53). In Analogie zur Berechnung der Zirkonkomplexe wurde für das Titanzentrum stets ein TZVP-Basissatz verwendet, während Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen entweder ein SVP- oder ein TZVP-Basissatz zugewiesen wurde. Die Verwendung der TZVP-Basissätze führt zu deutlichen Unterschieden in den

* Die geometrischen Daten wurden freundlicherweise von Dr. V. Jensen zur Verfügung gestellt.

Reaktionsenergien. Die Übereinstimmung mit den mit Hilfe der CCSD-Methode berechneten Reaktionsenergien ist erwartungsgemäß mit der TZVP-Basis besser, erreicht aber noch nicht Güte der in Ref. 298 verwendeten Basissätze. Zu hohe berechnete Bildungsenergien für den Olefin- π -Komplex und eine zu geringe Energie des Übergangszustands führen zu einer Unterschätzung der Insertionsbarriere (der Übergangszustand ist in diesem Fall sogar energetisch günstiger als der π -Komplex). Von Morokuma und Mitarbeitern ist ein ähnlicher Effekt beim Vergleich von DFT- und post-HF-Methoden beobachtet und als möglicher Grund für die fehlende Insertionsbarriere bei einigen theoretischen Untersuchungen vorgeschlagen worden.⁷⁵ Aktivierungsbarrieren der Olefininsertion werden mit den hier verwendeten Methoden und Basissätzen daher eher unter- als überschätzt. Die Verwendung der RI-Näherung bewirkt eine Änderung von $<0,5$ kJ/mol in den Reaktionsenergien und sollte daher keine Auswirkungen auf die in Kapitel III. berechneten Reaktionsenergien haben.

Tabelle 53. Auswirkung der Basissatzgröße auf die Reaktionsenergien^a der Etheninsertion in H_2TiMe^+ .

	CCSD ^b	BP ^b	SVP-Basissatz	TZVP-Basissatz	TZVP-Basissatz ^c
Olefin- π -Komplex	-147,3	-139,3	-138,3	-134,9	-135,0
Übergangszustand	-138,9	-125,9	-153,2	-145,5	-145,7
γ -agostischer Komplex	-197,5	-194,1	-185,8	-174,5	-174,2
β -agostischer Komplex	-160,3	-161,9	-173,3	-158,9	-158,6
nicht-agostischer Komplex	-122,6	-128,0	-141,4	-126,8	-126,6
$\Delta(\text{E-E}_{\text{CCSD}})$ ^d		6,3	13,4	9,5	9,6

^a relativ zum nicht-interagierenden Kation und Ethen in kJ/mol. ^b aus Ref. 298. ^c ohne RI-Näherung. ^d mittlere Abweichung von der mit CCSD berechneten Energie.

Eine hier und in vielen anderen theoretischen Untersuchungen angewandte Vereinfachung ist die Verwendung eines geringeren Theorieniveaus (kleinere Basissätze, Gasphase, o.ä.) für die rechenzeitaufwendige Geometrieoptimierung, während die Energie daran anschließend durch eine *single-point* Berechnung auf höherem Niveau erhalten wird. Geometrien wurden in dieser Arbeit in der Gasphase mit SVP-Basissätzen optimiert, während Energien unter Berücksichtigung des Lösungsmittels (Toluol) mit Hilfe von TZVP-Basissätzen berechnet wurden. Tabelle 54 gibt eine Übersicht über die durch diese Vereinfachung hervorgerufenen Fehler, wiederum am Beispiel der Reaktion von Ethen mit H_2TiMe^+ .

Während ein Wechsel von den SVP- zu den TZVP-Basissätzen bei gleicher Geometrie Unterschiede in den Reaktionsenergien von bis zu 14 kJ/mol bewirkt (Tab. 53), sind die Auswirkungen auf die Komplexgeometrie gering. Reaktionsenergien unterscheiden sich um weniger als 1 kJ/mol bei Verwendung der kleineren Basissätze in der Geometrieoptimierung. Auch bei Berücksichtigung des Lösungsmittels in den Geometrieoptimierungen ergeben sich nur vernachlässigbare Änderungen (< 1 kJ/mol) in den Reaktionsenergien.

Tabelle 54. Einfluß der verwendeten Startgeometrien auf die Reaktionsenergien.^a

Geometrie mit	SVP	TZVP	SVP/Toluol
Energie mit	TZVP/Toluol	TZVP/Toluol	TZVP/Toluol
Olefin- π -Komplex	-101,8	-101,3	-101,1
γ -agostischer Komplex	-161,7	-160,6	-161,1
β -agostischer Komplex	-134,7	-134,2	-133,9

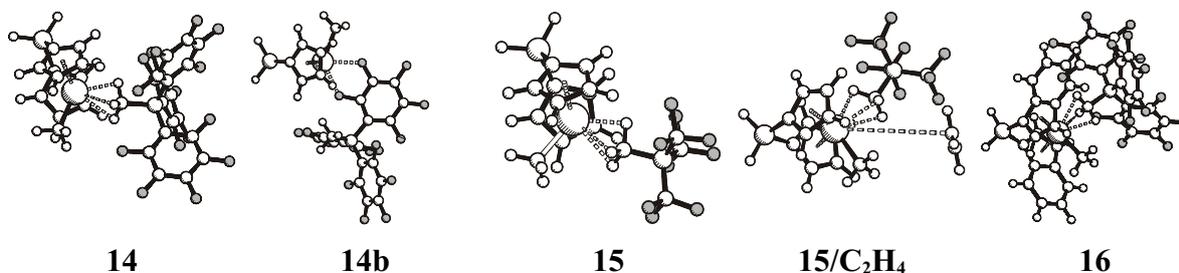
^a relativ zum Kation H_2TiMe^+ und nicht-interagierendem Ethen in kJ/mol.

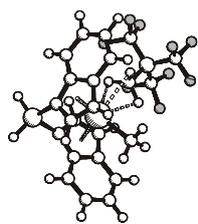
2.3 Geometrien und Energien der berechneten Komplexe

Sofern die zweiten Ableitungen berechnet worden sind, werden die berechnete Nullpunktschwingungsenergie, die Entropie und der daraus erhaltene nicht-elektronische Anteil der freien Enthalpie ΔG_{dyn}^0 bei 298 K angegeben. Die Berechnungen erfolgten mit der harmonischen Näherung. Die berechneten Wellenzahlen wurden mit einem Faktor von 0,9 skaliert und die negative Schwingungsmoden der Übergangszustände bei der Berechnung ignoriert.

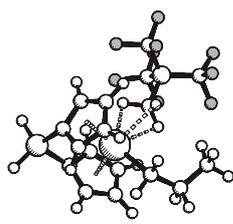
$$\Delta G_{\text{dyn}} = ZPE - RT \ln(q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}}) \quad (41)$$

ZPE: Nullpunktsenergie (*zero point energy*)

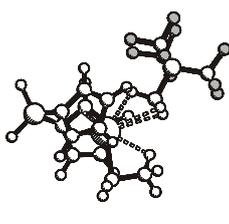




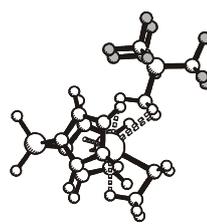
17



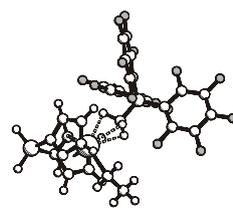
18



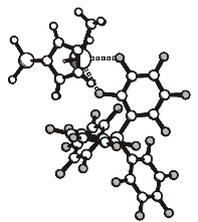
18b



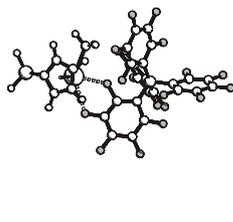
18c



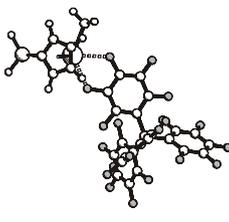
19



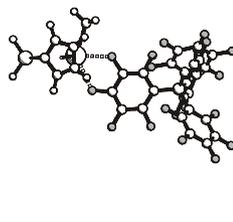
20



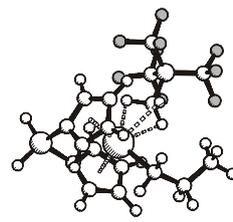
20b



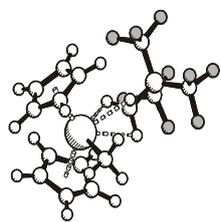
20c



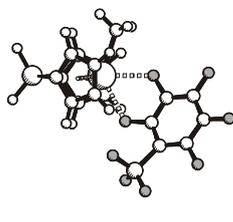
20d



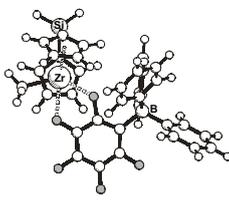
22



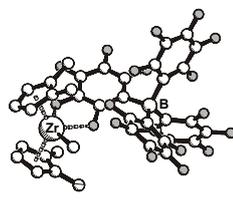
24



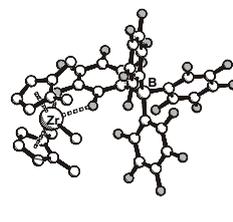
29



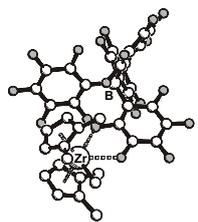
30



31a



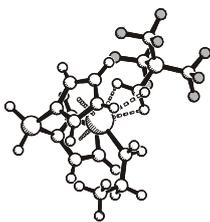
31b



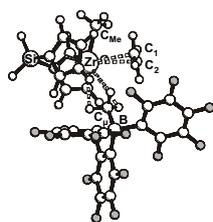
31c



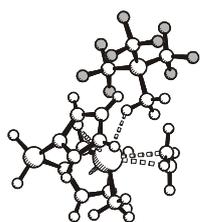
31d



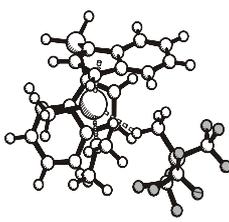
34



14P



15P



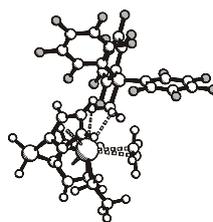
17P



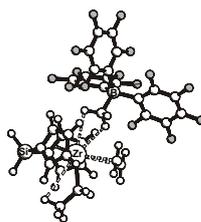
18P



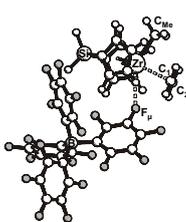
18Pb



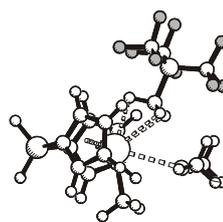
19P



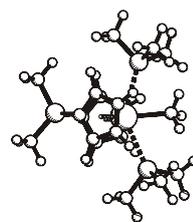
19Pb



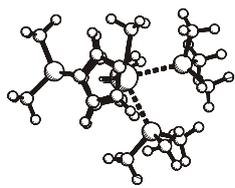
20P



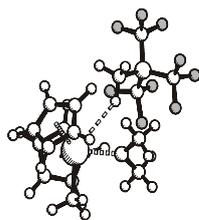
21P



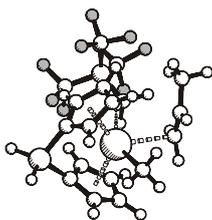
23Pa



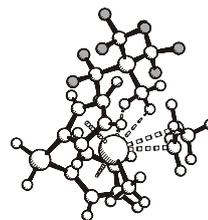
23Pb



24P



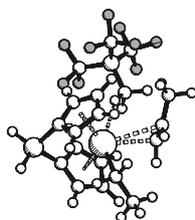
25P



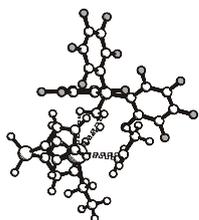
25Pb



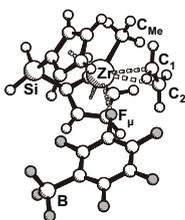
26P



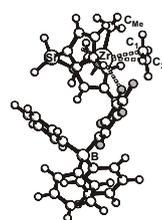
27P



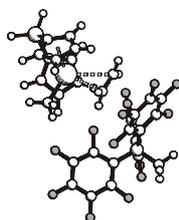
28P



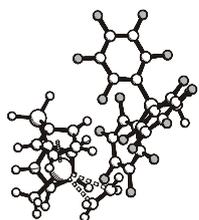
29P



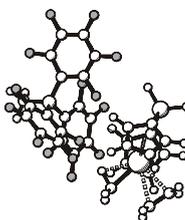
30P



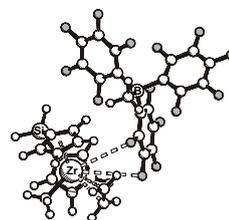
14O



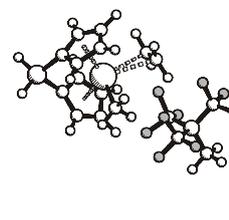
14Ob



14Oc



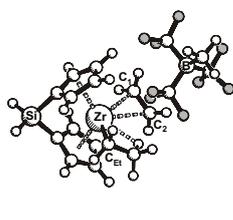
14Od



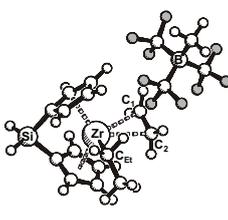
15O



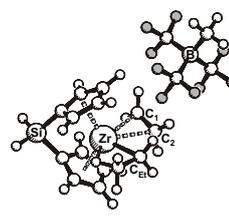
17O



18O



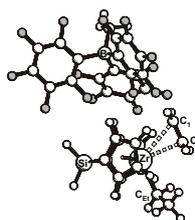
18Ob



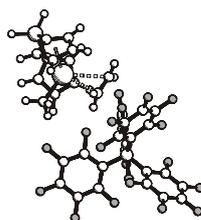
18Oc



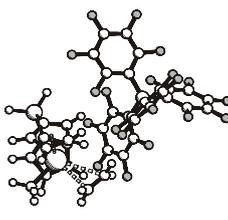
19O



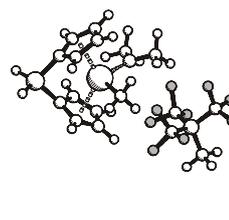
19Ob



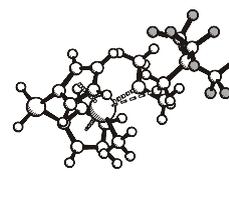
20O



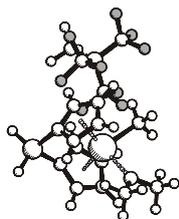
20Ob



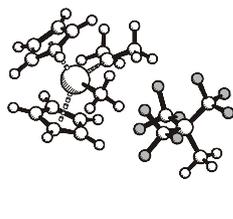
21O



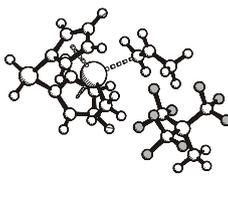
21Ob



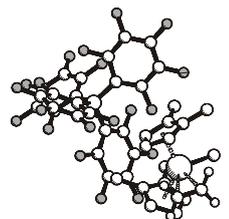
21Oc



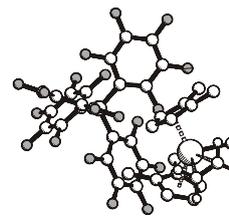
24O



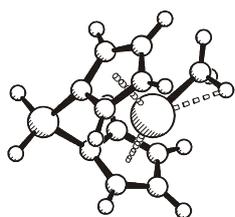
25O



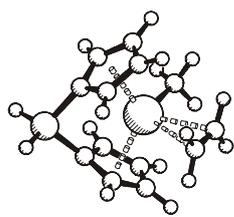
31Oa



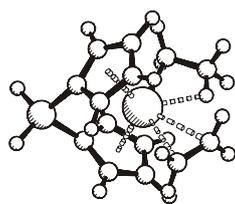
31Ob



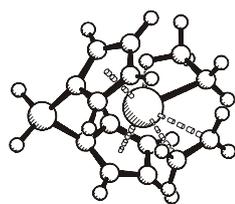
14K



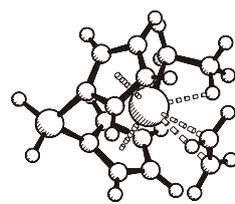
15K



18Ka



18Kb



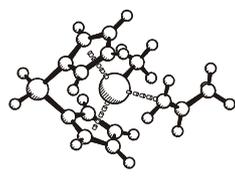
18Kc



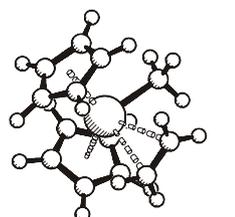
21K



24K



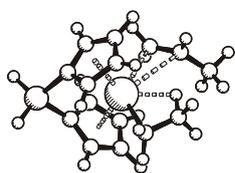
25K



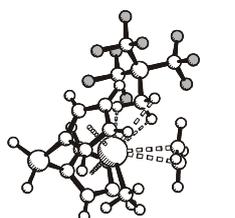
26K



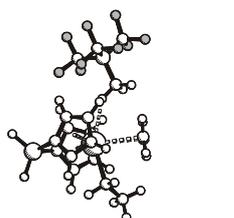
27Ka



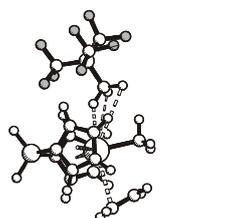
27Kb



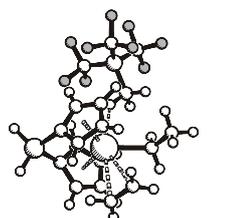
15TS



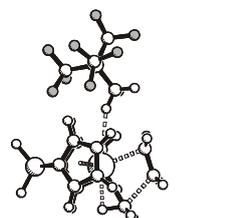
18TS



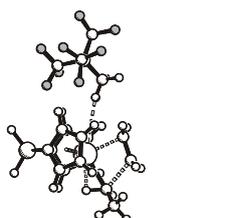
22TS



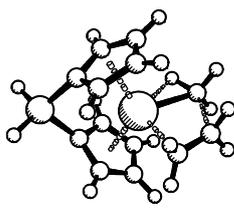
33TS



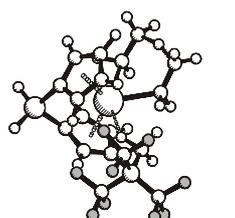
34TS



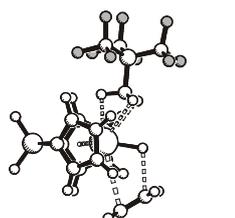
35TS



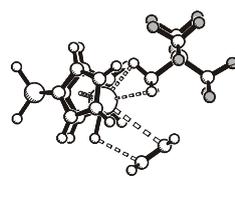
36TS



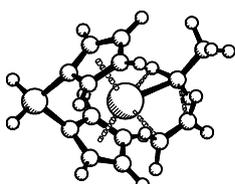
37TS



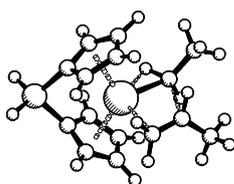
38TS



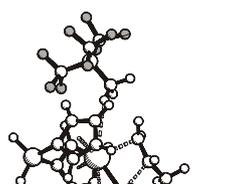
39TS



74TS



75TS



76TS

Tabelle 55 : Elektronische Energien für die berechneten Geometrien der Lewis-Basen und Kontaktionenpaare (in Hartree).

Lewis Basen :		SVP-Basis		TZVP-Basis		TZVP-Basis		ZPE ^a	ΔG^0_{dyn} ^b	S ^c
		Gasphase	in Toluol	Gasphase	in Toluol	Gasphase	in Toluol			
Me ₂ O	M	-154,9134	-154,9153	-155,0881	-155,0904	182,2	115,1	270,3		
Ethen	E	-78,5287	-78,5296	-78,6165	-78,6177	116,4	57,9	232,7		
Propen	P	-117,8203	-117,8213	-117,9488	-117,9501	182,0	115,7	269,8		
Al ₂ Me ₆	Al ₂	-724,1103	-724,1124	-724,5341	-724,5367	498,0	388,2	531,1		
Kontaktionenpaare :										
14	[Si]Me ⁺	-3009,9764	-3009,9844	-3013,0269	-3013,0366	903,0	676,4	1209,1		
14b (Koord. über Fluor)	[Si]Me ⁺	-3009,9646	-3009,9746	-3013,0116	-3013,0231					
19	[Si]Et ⁺	-3049,2551	-3049,2629	-3052,3464	-3052,3557					
15	[Si]Me ⁺	-1840,2933	-1840,3027	-1842,0637	-1842,0744	658,3	490,7	847,0		
18 (nicht agostisch)	[Si]Et ⁺	-1879,5735	-1879,5822	-1881,3839	-1881,3944	724,8	553,2	872,9		
18b (<i>frontagostic</i>)	[Si]Et ⁺	-1879,5693	-1879,5798	-1881,3810	-1881,3929					
18c (<i>backagostic</i>)	[Si]Et ⁺	-1879,5657	-1879,5767	-1881,3773	-1881,3897					
24	[Cp]Me ⁺	-1550,8527	-1550,8629	-1552,5340	-1552,5456	667,1	503,2	823,4		
17	[Ind]Me ⁺	-2147,3630	-2147,3725	-2149,4369	-2149,4478	874,3	692,5	948,5		
16	[Ind]Me ⁺	-3316,9751								
20	[Si]Me ⁺	-3697,3936	-3697,4031	-3701,2111	-3701,2223					
20b (meta, ortho-F)	[Si]Me ⁺	-3697,3930	-3697,4028	-3701,2101	-3701,2216					
20c (meta, para-F)	[Si]Me ⁺	-3697,3756	-3697,3911	-3701,1990	-3701,2162					
20d (para, meta-F)	[Si]Me ⁺	-3697,3751	-3697,3908	-3701,1986	-3701,2160					
29	[Si]Me ⁺	-1814,9431	-1814,9569	-1816,6688	-1816,6837					
30	[Si]Me ⁺	-2209,7871	-2209,7973	-2212,0076	-2212,0189					
15/Ethen (nicht bindend)	[Si]Me ⁺	-1918,8249	-1918,8342	-1920,6799	-1920,6906					
22	[Si]Prp ⁺	-1918,8547	-1918,8635	-1920,7054	-1920,7155					
34	[Si]Prp ⁺	-1918,8570	-1918,8664	-1920,7087	-1920,7194	790,7	615,8	895,1		

Geometrien in der Gasphase mit SVP-Basisätzen berechnet. [Si]=H₂Si(C₃H₇)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BF3=C₆F₅BF₃⁻, BPh3=(C₆F₅)₃BPPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMe₃, Al=AlMe₃. ^a ZPE : zero-point energy in kJ/mol. ^b bei 298 K, in kJ/mol. ^c in J/(mol·K)

Tabelle 56 : Elektronische Energien für die berechneten Geometrien der pentakoordinierten Komplexe (in Hartree).

	Kation	Anion	Lewis Base	SVP-Basis Gasphase	SVP-Basis in Toluol	TZVP-Basis Gasphase	TZVP-Basis in Toluol	ZPE ^a	ΔG_{dyn}^b	S ^c
26P	[Cp]Me ⁺	BCF	E	-1629,3687	-1629,3828	-1631,1379	-1631,1537	791,2	619,9	881,9
24P	[Cp]Me ⁺	BCF	M	-1705,7742	-1705,7899	-1707,6283	-1707,6455	867,3	703,2	859,8
17P	[Ind]Me ⁺	BCF	M	-2302,2812	-2302,2968	-2304,5297	-2304,5466	1063	868,7	1036
21P	[Si]Me ⁺	BCF	M	-1995,2162	-1995,2304	-1997,1596	-1997,1752	855,9	686,2	893,2
25P	[Si]Me ⁺	BCF	P	-1958,1021	-1958,1156	-1960,0011	-1960,0160	846,6	667,6	933,3
25Pb^d	[Si]Me ⁺	BCF	P	-1958,1013	-1958,1147	-1960,0010	-1960,0158			
28P	[Si]Et ⁺	BCF	P	-1997,3799	-1997,3937	-1999,3198	-1999,3350			
15P	[Si]Me ⁺	BCF	E	-1918,8105	-1918,8234	-1920,6691	-1920,6836	782,9	609,4	899,9
18P	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0874	-1958,1007	-1959,9867	-1960,0015			
18Pb (backagostic)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0876	-1958,1018	-1959,9876	-1960,0032			
14P	[Si]Me ⁺	MTPB	E	-3088,4901	-3088,4996	-3091,6283	-3091,6394			
19P	[Si]Et ⁺	MTPB	E	-3127,7666	-3127,7765	-3130,9460	-3130,9576			
19Pb (backagostic)	[Si]Et ⁺	MTPB	E	-3127,7661						
27P	[Si]Et ⁺	MTPB	P	-1997,3799	-1997,3937	-1999,3198	-1999,3350			
20P	[Si]Me ⁺	BArF	E	-3775,9110	-3775,9267	-3779,8206	-3779,8380			
29P	[Si]Me ⁺	BF3	E	-1893,4538	-1893,4766	-1895,2693	-1895,2932			
30P	[Si]Me ⁺	BPh3	E	-2288,3037	-2288,3199	-2290,6101	-2290,6274			
30Pb (Anionseite)	[Si]Me ⁺	BPh3	E	-2288,3057	-2288,3174	-2290,6144	-2290,6274			
30Pc (Methylseite, fix.)	[Si]Me ⁺	BPh3	E	-2288,2838	-2288,3016	-2290,5917	-2290,6107			

pentakoordinierte Etheraddukte:

Zr-O fixiert auf 2,6 Å:

Zr-O fixiert auf 3,0 Å :

	Zr-O fixiert auf 3,0 Å :	Zr-O fixiert auf 2,6 Å:
Me ₂ O in der Mitte	[Si]Me ⁺ BCF M -1.995,2094 -1.995,2186 -1.997,1493 -1.997,1599	-1995,2112 (SVP-Basis)
Me ₂ O neben Methyl	[Si]Me ⁺ BCF M -1.995,1934 -1.995,2042 -1.997,1355 -1.997,1476	-1995,1955 Basis
Me ₂ O neben Anion	[Si]Me ⁺ BCF M -1.995,2067 -1.995,2170 -1.997,1469 -1.997,1588	-1995,2040

Geometrien in der Gasphase mit SVP-Basisätzen berechnet. [Si] = H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind] = H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp] = (C₅H₅)₂Zr, [Me] = (Me₂C₅H₃)₂Zr, BCF = MeB(CF₃)₃, MTPB = MeB(C₆F₅)₃, BArF = MeB(C₆F₅)BF₃, BPh3 = (C₆F₅)BPh₃, E = Ethen, P = Propen, M = Dimethylether, Ph = PMe₃, Al = AlMe₃. ^a ZPE : zero-point energy in kJ/mol. ^b bei 298 K, in kJ/mol. ^c in J/(mol·K). ^d Propen über die andere enantiofaciale Seite koordiniert, d. h. die Propenmethylgruppe ist in Richtung Zr-Me orientiert.

Tabelle 57 : Elektronische Energien für die berechneten Geometrien der *outer-sphere* Ionenpaare (in Hartree).

	Kation	Anion	Lewis Base	SVP-Basis Gasphase	SVP-Basis in Toluol	TZVP-Basis Gasphase	TZVP-Basis in Toluol	ZPE ^a	ΔG_{dyn}^b	S ^c
140	[Si]Me ⁺	MTPB	E	-3088,4900	-3088,5019	-3091,6238	-3091,6373			
140b	[Si]Me ⁺	MTPB	E	-3088,4888	-3088,5008	-3091,6213	-3091,6346			
140c	[Si]Me ⁺	MTPB	E	-3088,4821	-3088,4963	-3091,6164	-3091,6319			
140d	[Si]Me ⁺	MTPB	E	-3088,4864	-3088,5005	-3091,6229	-3091,6383			
240	[Cp]Me ⁺	BCF	M	-1705,7817	-1705,7969	-1707,6326	-1707,6488	854,7	673,7	935,5
170	[Ind]Me ⁺	BCF	M	-2302,2952	-2302,3091	-2304,5390	-2304,5540	1061	857,9	1075,8
210	[Si]Me ⁺	BCF	M	-1995,2243	-1995,2384	-1997,1641	-1997,1793	845,8	661,6	957,8
210b	[Si]Me ⁺	BCF	M	-1995,2104						
210c	[Si]Me ⁺	BCF	M	-1995,2063						
150	[Si]Me ⁺	BCF	E	-1918,8128	-1918,8273	-1920,6694	-1920,6850	Zr-F fixiert		
180^d	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0998	-1958,1116	-1959,9935	-1960,0066	848,7	671,6	925,6
180b^e	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0942	-1958,1079	-1959,9907	-1960,0055			
180c^f	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0936	-1958,1100	-1959,9923	-1960,0097			
250	[Si]Me ⁺	BCF	P	-1958,1081	-1958,1227	-1960,0046	-1960,0203	843,4	661,2	949,5
200	[Si]Me ⁺	BARF	E	-3775,9143	-3775,9279	-3779,8228	-3779,8382			
200b	[Si]Me ⁺	BARF	E	-3775,9124	-3775,9261	-3779,8205	-3779,8358			
190^d	[Si]Et ⁺	MTPB	E	-3127,7695	-3127,7839	-3130,9440	-3130,9595			
190b^e	[Si]Et ⁺	MTPB	E	-3127,7680	-3127,7804	-3130,9412	-3130,9547			

Geometrien in der Gasphase mit SVP-Basisätzen berechnet. [Si]=H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₅H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BARF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BPh₃=(C₆F₅)₃BPPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMe₃, Al=AlMe₃. ^a ZPE : zero-point energy in kJ/mol. ^b bei 298 K, in kJ/mol. ^c in J/(mol·K). ^d agostische Koordination der Ethylgruppe zur Komplexvorderseite. ^e keine agostische Koordination der Ethylgruppe. ^f agostische Koordination zur Komplexrückseite.

Tabelle 58 : Elektronische Energien für die berechneten Geometrien der Übergangszustände (in Hartree).

Übergangszustände:	Kation	Anion	Lewis Base		SVP-Basis		TZVP-Basis		ZPE ^a	ΔG_{dyn}^b	S ^c
			Gasphase	in Toluol	Gasphase	in Toluol	Gasphase	in Toluol			
15TS (Subs. Mitte)	[Si]Me ⁺	BCF	E	-1918,8087	-1918,8200	-1920,6672	-1920,6799	783,9	611,4	890,6	
18TS (Subs. Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0872	-1958,1010	-1959,9873	-1960,0025	846,9	664,1	947,8	
34TS (Ins. Mitte)	[Si]Me ⁺	BCF	E	-1918,7910	-1918,8082	-1920,6501	-1920,6687	782,2	608,0	893,5	
35TS (Ins. Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0718	-1958,0908	-1959,9728	-1959,9929	846,2	672,3	894,4	
22TS (Subs. Methyls.)	[Si]Me ⁺	BCF	E	-1918,7915	-1918,8057	-1920,6502	-1920,6659	778,9	604,5	901,5	
33TS (Subs. Methyls.)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0715	-1958,0857	-1959,9709	-1959,9866	845,1	665,9	930,0	
37TS (H auf Ethen)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1958,0462	-1958,0594	-1959,9423	-1959,9571	835,7	656,0	928,4	
38TS (H auf Zr)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1879,5132	-1879,5242	-1881,3274	-1881,3399	714,2	545,1	862,4	
39TS (H auf Zr)	[Si]Et ⁺	BCF	E	-1879,5312	-1879,5408	-1881,3448	-1881,3557	716,1	549,2	847,9	
36TS (Insertion)	[Si]Me ⁺		E	-841,6486	-841,6836	-842,2605	-842,2960	586,4	473,8	535,5	
74TS (Insertion)	[Si]Et ⁺		E	-880,9317	-880,9660	-881,5844	-881,6193	658,9	546,6	542,0	
75TS (Insertion)	[Si]Et ⁺		P	-920,2235	-920,2571	-920,9168	-920,9509				
76TS (Ins. Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	P	-1997,3624	-1997,3812	-1999,3038	-1999,3237				

Geometrien in der Gasphase mit SVP-Basisätzen berechnet. [Si]=H₃Si(C₃H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BF₃=(C₆F₅)BF₃⁻, BPh₃=(C₆F₅)BPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMes, Al=AIMes, ^a ZPE : zero-point energy in kJ/mol. ^b bei 298 K, in kJ/mol. ^c in J/(mol·K)

Tabelle 59 : Elektronische Energien für die berechneten Geometrien kationischer und sonstiger Komplexe (in Hartree).

	Kation	Anion	Lewis Base	SVP-Basis Gasphase	SVP-Basis in Toluol	TZVP-Basis Gasphase	TZVP-Basis in Toluol	ZPE ^a	ΔG_{dyn}^b	S ^c
14K	[Si]Me ⁺			-763,0911	-763,1310	-763,6193	-763,6596	469,5	370,2	458,9
15K	[Si]Me ⁺		E	-841,6512	-841,6866	-842,2640	-842,3002	610,3	504,7	501,2
25K	[Si]Me ⁺		P	-880,9487	-880,9831	-881,6020	-881,6371	676,9	568,2	522,4
21K	[Si]Me ⁺		M	-918,0640	-918,0640	-918,7603	-918,7958	654,0	533,9	586,6
24K	[Cp]Me ⁺		M	-628,6228	-628,6584	-629,2296	-629,2659	670,5	558,2	540,1
17K	[Ind]Me ⁺		M	-1225,1399	-1225,1724	-1226,1403	-1226,1735			
26K	[Cp]Me ⁺		E	-552,2111	-552,2475	-552,7347	-552,7718	620,2	517,8	479,2
18K^d	[Si]Et ⁺		E	-880,9391	-880,9737	-881,5926	-881,6278			
18Kb^e	[Si]Et ⁺		E	-880,9406	-880,9751	-881,5938	-881,6288			
18Kc^f	[Si]Et ⁺		E	-881,0000	-880,9705	-881,5897	-881,6249			
27Ka^d	[Si]Et ⁺		P	-920,2312	-920,2649	-920,9253	-920,9597			
27Kb^e	[Si]Et ⁺		P	-920,2322	-920,2659	-920,9259	-920,9602			
23a (C₂-symmetrisch)	[Si]Me ⁺		Ph	-1763,6695	-1763,7002	-1764,7605	-1764,7922			
23b (C₁-symmetrisch)	[Si]Me ⁺		Ph	-1763,6618	-1763,6928	-1764,7534	-1764,7856			
34TS ohne Anion	[Si]Me ⁺		E	-841,6400						
34TS ohne Olefin	[Si]Me ⁺	MTPB		-1840,2300						
AlMe₃-Addukt	[Si]Me ⁺		Al	-1125,1900	-1125,2221	-1125,9200	-1125,9600	728,3	607,5	604,6
32a	[Me]Me ⁺	MTPB		-2877,6579	-2877,6654	-2880,7866	-2880,7957	publizierte Geometrie		
320a	[Me]Me ⁺	MTPB	E	-2956,1468	-2956,1627	-2959,3685	-2959,3863	publizierte Geometrie		
31a	[Me]Me ⁺	BArF		-3565,0294	-3565,0388	-3568,9239	-3568,9350	publizierte Geometrie		
31b	[Me]Me ⁺	BArF		-3565,1080	-3565,1182	-3568,9965	-3569,0085	nachoptimierte Geometrie		
31c	[Me]Me ⁺	BArF		-3565,1110	-3565,1206	-3569,0017	-3569,0130	veränderte Anionkoord.		
31d	[Me]Me ⁺	BArF		-3565,1123	-3565,1213	-3569,0021	-3569,0127	+ veränderte Torsion		
310a	[Me]Me ⁺	BArF	E	-3643,5672	-3643,5844	-3647,5561	-3647,5750	publizierte Geometrie		
310b	[Me]Me ⁺	BArF	E	-3643,6223	-3643,6408	-3647,6065	-3647,6268	nachoptimierte Geometrie		

Geometrien in der Gasphase mit SVP-Basisätzen berechnet. [Si] = H₂Si(C₃H₇)₂Zr, [Ind] = H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp] = (C₅H₅)₂Zr, [Me] = (Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF = MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF = MeB(C₆F₅)₃⁻, BF₃ = (C₆F₅)BF₃⁻, BPh₃ = (C₆F₅)BPh₃⁻, E = Ethen, P = Propen, M = Dimethylether, Ph = PMe₃, Al = AlMe₃,^a ZPE : zero-point energy in kJ/mol. ^b bei 298 K, in kJ/mol. ^c in J/(mol·K). ^d agostische Koordination der Ethylgruppe zur Komplexvorderseite. ^e agostische Koordination zur Komplexrückseite. ^f Ethen senkrecht zur äquatorialen Ebene fixiert.

2.4 Entropische Beiträge zu Reaktions- und Aktivierungsenergien

Mittels *ab-initio* Methoden berechnete Wellenzahlen sind aufgrund der verwendeten harmonischen Näherung ca. 10% größer als die experimentellen Werte und wurden daher bei der Berechnung der freien Energie und der Nullpunktsenergie mit einem Faktor von 0,9 skaliert. Dieser Faktor ist jedoch rein empirisch und nicht unbedingt für jede berechnete Verbindung identisch, besonders da die harmonische Näherung bei *inner-sphere* und *outer-sphere* Ionenpaaren unterschiedlich gut gelten kann. Aufgrund des großen Einflusses dieses Skalierungsfaktors auf die freie Enthalpie (Tab. 60) und da es keine Möglichkeit gab, Entropieänderungen der Solvathülle ebenfalls zu berücksichtigen, wurde auf die explizite Angabe der freien Reaktionsenthalpien verzichtet.

Tabelle 60. Vibratorische Beiträge zur freien Enthalpie von 14 mit unterschiedlicher Skalierung der berechneten Schwingungsmoden.

Skalierungsfaktor	S [J/(mol·K)]	ZPE ^a [kJ/mol]	ΔG^0_{dyn} [kJ/mol]
0,85	1253	853	619
0,90	1209	903	676
0,95	1169	953	733

^a *zero point energy* = Nullpunktschwingungsenergie.

Ein (grober) Überblick über die Beiträge der Entropien und der Nullpunktschwingungsenergien zu Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren ist in Tabelle 61 gegeben. Für die Bildung von *outer-sphere* Komplexen und für Aktivierungsenergien sind sie mit $\Delta G^0 \approx 60$ kJ/mol relativ konstant. Die Bildung pentakoordinierter Komplexe, in denen sowohl das Anion als auch die Lewis-Base an das Metallzentrum koordiniert, ist aufgrund der stärker negativen Reaktionsentropie um $\Delta \Delta G^0 \approx 10$ kJ/mol stärker endergonisch. Bei zunehmender Trennung von Kation und Anion (wie dies in den Übergangszuständen und bei den *outer-sphere* Komplexen der Fall ist) sollte sich die verstärkte Lösungsmittelkoordination allerdings ebenfalls entropisch nachteilig auswirken und diesen Effekt zum Teil kompensieren.²⁸⁵ Es ist daher zu erwarten, daß sich die anhand der berechneten elektronischen Energien bestimmten Tendenzen auf die freien Reaktionsenthalpien übertragen lassen.

Tabelle 61. Berechnete Reaktionsentropien, Nullpunktsenergien und vibratorische Beiträge zur freien Reaktionsenthalpie bei 298 K.^a

	$-S$ [J/(mol·K)]	ZPE ^b [kJ/mol]	ΔG_{dyn}^0 [kJ/mol]
Bildung pentakoordinierter Komplexe	175-235	7-18	60-80
Bildung von <i>outer-sphere</i> Komplexen	140-180	3-8	50-60
Übergangszustände der Substitution	160-190	4-9	50-60
Übergangszustände der Insertion	190-210	5-8	≈60

^a ausgehend vom Kontaktionenpaar und freier Lewis-Base. ^b *zero point energy* = Nullpunktschwingungsenergie.

2.5 Berechnete Reaktions- und Aktivierungsenergien

Tabelle 62. Relative Energien (in kJ/mol) der Kontaktionenpaare.

	Kation/Anion/ Lewis Base	SVP-Basis		TZVP-Basis	
		Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
14	[Si]Me ⁺ MTPB	0	0	0	0
14b	[Si]Me ⁺ MTPB	30,9	25,7	40,2	35,5
18	[Si]Et ⁺ BCF	0	0	0	0
18b^a	[Si]Et ⁺ BCF	11,0	6,2	7,7	3,8
18c^b	[Si]Et ⁺ BCF	20,5	14,5	17,4	12,4
20	[Si]Me ⁺ BArF	0	0	0	0
20b (meta-F, ortho-F, Me)	[Si]Me ⁺ BArF	1,6	1,0	2,5	2,0
20c (meta-F, para-F, Me)	[Si]Me ⁺ BArF	47,4	31,7	31,6	16,1
20d (para-F, meta-F, Me)	[Si]Me ⁺ BArF	48,6	32,5	32,6	16,6
15 + C ₂ H ₄		0	0	0	0
15/C₂H₄ (vdW-Komplex)	[Si]Me ⁺ BCF	E -7,5	-4,8	0,8	3,9
22	[Si]Prp ⁺ BCF	-85,6	-81,6	-66,1	-61,5
34	[Si]Prp ⁺ BCF	-91,8	-89,4	-74,8	-71,6

[Si]=H₂Si(C₃H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, E=Ethen. ^a agostische Koordination der Ethylgruppe zur Komplexvorderseite. ^b agostische Koordination zur Komplexrückseite.

Tabelle 63. Bildungsenergien der pentakoordinierten Intermediate (in kJ/mol) relativ zu den Kontaktionenpaaren und nicht-interagierender Lewis Base.

	Kation / Anion / Lewis Base			SVP-Basis		TZVP-Basis	
				Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
14P	[Si]Me ⁺	MTPB	E	39,3	37,9	39,7	39,0
19P	[Si]Et ⁺	MTPB	E	45,3	42,1	44,1	41,6
19P	[Si]Et ⁺	MTPB	P	48,3	46,3	48,1	47,1
21P	[Si]Me ⁺	BCF	M	-24,7	-32,4	-20,7	-27,3
24P	[Cp]Me ⁺	BCF	M	-21,1	-30,6	-16,5	-25,0
17P	[Ind]Me ⁺	BCF	M	-12,6	-23,6	-12,4	-22,0
15P	[Si]Me ⁺	BCF	E	30,4	23,4	29,0	22,3
18P	[Si]Et ⁺	BCF	E	38,7	29,3	35,7	27,9
18Pb	[Si]Et ⁺	BCF	E	38,3	26,4	33,4	23,3
25P	[Si]Me ⁺	BCF	P	30,2	22,3	29,8	22,3
25Pb^a	[Si]Me ⁺	BCF	P	32,3	24,6	30,1	22,8
27P	[Si]Et ⁺	BCF	P	36,4	25,7	33,8	24,8
20P	[Si]Me ⁺	BArF	E	29,7	15,9	18,1	5,3
29P	[Si]Me ⁺	BF ₃	E	47,4	26,2	41,8	21,3
30P	[Si]Me ⁺	BPh ₃	E	31,7	18,5	36,5	24,1
26P	[Cp]Me ⁺	BCF	E	33,2	25,3	32,9	25,1
23b (bzgl. 23a)	[Si]Me ⁺		Ph	20,4	19,5	18,5	17,1

pentakoordinierte Etheraddukte, Zr-O fixiert auf 3,0 Å

Me ₂ O in der Mitte	[Si]Me ⁺	BCF	M	-6,9	-1,6	6,6	12,9
Me ₂ O neben Methyl	[Si]Me ⁺	BCF	M	35,0	36,4	42,6	45,2
Me ₂ O neben Anion	[Si]Me ⁺	BCF	M	0,3	2,6	12,7	15,9

[Si]=H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BF₃=(C₆F₅)BF₃⁻, BPh₃=(C₆F₅)BPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMe₃, Al=AlMe₃. ^a Propen über die andere enantiofaciale Seite koordiniert, d. h. die Propenmethylgruppe ist in Richtung Zr-Me orientiert.

Tabelle 64. Relative Energien kationischer Komplexe (in kJ/mol).

	Kation / Lewis Base			SVP-Basis		TZVP-Basis	
				Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
21K (bzgl. 14K + M)	[Si]Me ⁺	M	-156,1	-46,5	-138,9	-119,9	
15K (bzgl. 14K + E)	[Si]Me ⁺	E	-82,4	-68,3	-74,1	-59,9	
25K (bzgl. 14K + P)	[Si]Me ⁺	P	-97,8	-80,9	-88,9	-71,8	
18K (frontagostic)	[Si]Et ⁺	E	0,0	0,0	0,0	0,0	
18Kb (backagostic)	[Si]Et ⁺	E	2,7	2,4	1,5	1,2	
18Kc (Ethen senkrecht)	[Si]Et ⁺	E	8,4	0,4	7,4	7,6	

[Si] = H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₃H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BF₃=(C₆F₅)BF₃⁻, BPh₃=(C₆F₅)BPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMe₃, Al=AlMe₃.

Tabelle 65. Bildungsenergien der *outer-sphere* Komplexe (in kJ/mol) relativ zu den Kontaktionenpaaren und nicht-interagierender Lewis Base.

	Kation / Anion / Lewis Base			SVP-Basis		TZVP-Basis	
				Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
14O	[Si]Me ⁺	MTPB	E	39,6	31,9	51,5	44,6
14Ob	[Si]Me ⁺	MTPB	E	42,7	34,8	58,0	51,7
14Oc	[Si]Me ⁺	MTPB	E	60,1	46,7	70,7	58,8
14Od	[Si]Me ⁺	MTPB	E	48,9	35,7	53,7	42,1
21O	[Si]Me ⁺	BCF	M	-45,9	-53,5	-32,4	-38,0
21Ob	[Si]Me ⁺	BCF	M	-9,5			
21Oc	[Si]Me ⁺	BCF	M	1,4			
24O	[Cp]Me ⁺	BCF	M	-41,0	-49,1	-27,6	-33,6
17O	[Ind]Me ⁺	BCF	M	-49,2	-55,9	-36,9	-41,4
15O	[Si]Me ⁺	BCF	E	24,3	13,3	28,2	18,6
18O^a	[Si]Et ⁺	BCF	E	6,3	0,6	18,0	14,3
18Ob^b	[Si]Et ⁺	BCF	E	20,9	10,2	25,3	17,2
18Oc^c	[Si]Et ⁺	BCF	E	22,6	4,8	21,1	6,1
25O	[Si]Me ⁺	BCF	P	14,5	3,6	20,7	11,1
20O	[Si]Me ⁺	BArF	E	21,1	13,0	12,4	4,6
20Ob	[Si]Me ⁺	BArF	E	25,9	17,6	18,4	11,2
19O^a	[Si]Et ⁺	MTPB	E	37,5	22,9	49,5	36,6
19Ob^b	[Si]Et ⁺	MTPB	E	41,5	32,0	56,8	49,0

[Si]=H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether. ^a agostische Koordination der Ethylgruppe zur Komplexvorderseite. ^b keine agostische Wechselwirkung. ^c agostische Koordination zur Komplexrückseite

Tabelle 66. Energien der Übergangszustände (in kJ/mol) relativ zu den Kontaktionenpaaren und nicht-interagierender Lewis Base.

	Kation / Anion / Lewis Base			SVP-Basis		TZVP-Basis	
				Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
15TS (Subs. Mitte)	[Si]Me ⁺	BCF	E	34,9	32,5	34,0	32,0
18TS (Subs. Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	E	39,5	28,5	34,2	25,1
22TS (Subs./Ins. Alkyls.)	[Si]Me ⁺	BCF	E	80,0	70,1	78,7	68,7
33TS (Subs./Ins. Alkyls.)	[Si]Et ⁺	BCF	E	80,6	68,7	77,3	66,8
34TS (Insertion Mitte)	[Si]Me ⁺	BCF	E	81,4	63,3	78,8	61,3
35TS (Insertion Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	E	79,8	55,3	72,4	50,3
76TS (Insertion Mitte)	[Si]Et ⁺	BCF	P	82,3	58,6	75,8	54,4
37TS (H-Transfer auf Et)	[Si]Et ⁺	BCF	E	147,0	137,6	152,3	144,3
37TS (bzgl. 18P)	[Si]Et ⁺	BCF	E	108,3	108,3	116,5	116,4
38TS (H-Transfer auf Zr)	[Si]Et ⁺	BCF		158,2	152,1	148,2	143,0
39TS (H-Transfer auf Zr)	[Si]Et ⁺	BCF		110,9	108,5	102,7	101,4
36TS (Insertion)	[Si]Me ⁺		E	6,7	7,8	9,4	10,8
74TS (Insertion) ^a	[Si]Et ⁺		E	19,6	20,3	21,5	22,4
75TS (Insertion) ^a	[Si]Et ⁺		P	20,1	20,7	22,4	23,0

[Si]=H₂Si(C₅H₄)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether. ^a relativ zum stabilsten kationischen Olefin- π -Komplex.

Tabelle 66. Koordination von Trimethylaluminium an $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrMe}^+$ -Kationen und Reaktionsenergien für die Koordination von Ethen an $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$.

	Kation / Anion / Lewis Base	SVP-Basis		TZVP-Basis	
		Gas- phase	in Toluol	Gas- phase	in Toluol
32a +C ₂ H ₄ → 32Oa	[Me] ⁺ MTPB E	104,5	18,5	30,7	10,2
31a +C ₂ H ₄ → 31Oa	[Me] ⁺ BArF E	-23,9	-41,9	-41,3	-58,6
31b +C ₂ H ₄ → 31Ob	[Me] ⁺ BArF E	37,9	18,5	16,9	-1,6
31c +C ₂ H ₄ → 31Ob	[Me] ⁺ BArF E	45,7	24,7	30,7	10,2
31d +C ₂ H ₄ → 31Ob	[Me] ⁺ BArF E	49,1	26,4	31,6	9,3
[Si]Me ⁺ + Al ₂ Me ₆ → [Si]Me(AlMe ₃) ⁺ + 0,5 Al ₂ Me ₆		-107,4	-91,7	-99,2	-83,6
[Si]Me(AlMe ₃) ⁺ + C ₂ H ₄ → [Si]Me(C ₂ H ₄) ⁺ + 0,5 Al ₂ Me ₆		25,0	23,4	25,1	23,7
[Si]Me(AlMe ₃) ⁺ + C ₃ H ₆ → [Si]Me(C ₃ H ₆) ⁺ + 0,5 Al ₂ Me ₆		9,6	10,8	10,3	11,8

[Si]=H₂Si(C₅H₄)₂Zr, [Ind]=H₂Si(Ind)₂Zr, [Cp]=(C₅H₅)₂Zr, [Me]=(Me₂C₅H₃)₂Zr, BCF=MeB(CF₃)₃⁻, MTPB=MeB(C₆F₅)₃⁻, BArF=MeB(C₆F₅)₃⁻, BF₃=(C₆F₅)BF₃⁻, BPh₃=(C₆F₅)BPh₃⁻, E=Ethen, P=Propen, M=Dimethylether, Ph=PMe₃, Al=AlMe₃.

3 Experimenteller Teil zu Kapitel IV

Die Ermittlung der Geschwindigkeitsgesetze erfolgte mit Hilfe des Programms Maple. Jedes Geschwindigkeitsgesetz wurde zweimal unabhängig voneinander hergeleitet, wobei jeweils andere Differentialgleichungen dc/dt genutzt wurden. Für die erhaltenen Geschwindigkeitsgesetze wurde überprüft, ob sie für die Grenzwerte gewisser Parameterkombinationen (z. B. $k_{\text{ins}}/k_{\text{AB}} = 0$) zu den erwarteten einfacheren Geschwindigkeitsgesetzen kollabieren.

3.1 Alternatives Reaktionsschema für Gleichung (19)

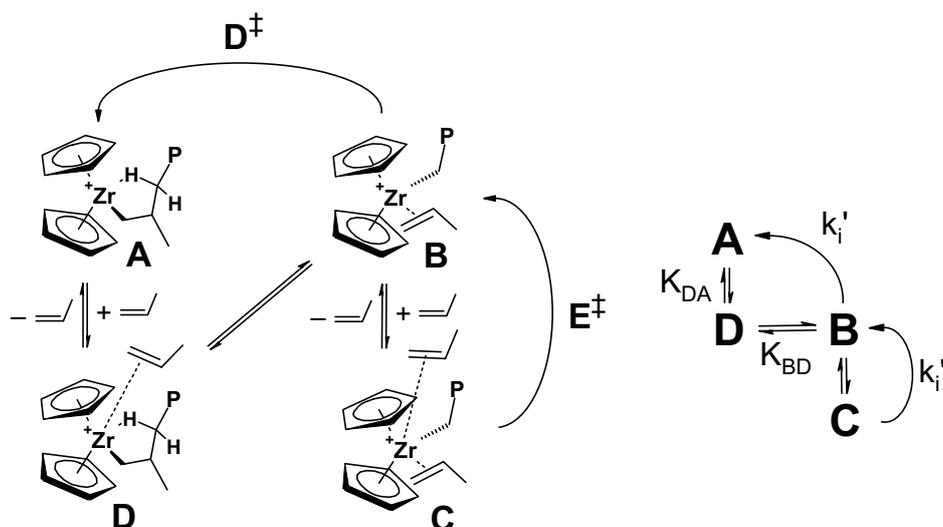


Abbildung 120 : Alternatives Reaktionsschema für die Berücksichtigung Olefin-solvatisierter Spezies.

Das Reaktionsschema in Abbildung 67 beschreibt die Bildung des Olefin- π -Komplexes als intermolekulare Reaktion eines Alkylzirkonocens mit einem Ethenmolekül (**A** zu **B** und **D** zu **C**). Alternativ kann die Bildung allerdings auch als intramolekulare Reaktion eines Alkylzirkonocen-Olefin-Solvatkomplexes betrachtet werden (**D** zu **A**).

Mit den auch für Gleichung (19) gemachten Annahmen (schnelles Gleichgewicht mit identischer Gleichgewichtskonstante zwischen **A** und **D** sowie **B** und **C**) ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz (42). Hierbei wurde die Gleichgewichtskonstante K_{BD} durch K_{BA} und K_{CB} ersetzt, um einen Vergleich mit Gleichung (19) zu ermöglichen.

$$v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2 + K_{CB}k_i^{\perp}[\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (K_{BA} + K_{CB} + r_3)[\text{Propen}] + (r_3 + K_{BA})K_{CB}} [\text{Zr}]^0$$

$$r_3 = \frac{k_i^{\perp}K_{CB}}{k_{DB}}, \quad K_{BA} = K_{BD} \cdot K_{CB}, \quad K_{CB} = \frac{[\text{B}][\text{Propen}]}{[\text{C}]} \quad (42)$$

$$\text{zum Vergleich: } v_P = \frac{k_i^{\parallel}[\text{Propen}]^2 + K_{CB}k_i^{\perp}[\text{Propen}]}{[\text{Propen}]^2 + (K_{BA} + K_{CB})[\text{Propen}] + (r_1 + K_{BA})K_{CB}} [\text{Zr}]^0 \quad (19)$$

Berücksichtigt man, daß $K_{CB}=K_{DA}$ vorausgesetzt wurde, so ist die Geschwindigkeitskonstante der Olefinkoordination von **A** zu **B** in Gleichung (42) durch $K_{AD} \cdot k_{DB} = k_{DB}/K_{CB}$ (Abb. 120) und in Gleichung (19) durch k_{AB} gegeben (Abb. 67). Der Term r_3 in Gleichung (42) beschreibt daher genauso wie der Term r_1 in Gleichung (19) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Insertion von **B** zu **A** und der Olefinkoordination von **A** zu **B**. Die beiden Geschwindigkeitsgesetze unterscheiden sich damit nur noch durch das Vorkommen des Terms r_3 in der Summe $(K_{BA}+K_{CB}+r_3)$ im Zähler. Da $r_3 \ll K_{CB}$ angenommen werden kann, sind die Gleichungen (19) und (42) damit praktisch identisch.

3.2 Herleitung von Gleichung (27)

Die Änderungen der Konzentrationen mit der Zeit sind gegeben nach :

$$(1) \quad \begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -A (k_{AB} M + k_{AC}) + k_{CA} C + k_{BA} B + k_{ins} B \\ \frac{dB}{dt} &= -B (k_{BA} + k_{BC} + k_{ins}) + k_{AB} A M + k_{CB} C M \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind definiert nach :

$$(2) \quad K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}, K_{AC} = \frac{k_{AC}}{k_{CA}}, K_{BC} = \frac{k_{BC}}{k_{CB}}$$

wobei im ringförmigen Gleichgewicht eine Gleichgewichtskonstante ersetzt werden kann:

$$(3) \quad K_{AC} = \frac{K_{BC}}{K_{BA}}$$

Mit der Gesamtkonzentration (4) und den Bedingungen des pseudo-stationären Zustands (5)

$$(4) \quad Zr = A + B + C$$

$$(5) \quad \frac{dA}{dt} = 0, \frac{dB}{dt} = 0$$

können die Konzentrationen der beteiligten Spezies berechnet werden :

$$(6) \quad A = \left((K_{BA} k_{AB} K_{BC} k_{CB} + k_{ins} K_{BC} k_{CB}) Zr M + \left(k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} + k_{AC} K_{BA} k_{ins} + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} \right) Zr \right) / \text{Nenner}$$

$$B = \frac{k_{AB} K_{BC} k_{CB} Zr M^2 + (k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{AB}) Zr M}{\text{Nenner}}$$

$$C = \frac{K_{BC}^2 Zr k_{AB} k_{CB} M + K_{BC} Zr (k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} k_{ins})}{\text{Nenner}}$$

$$\text{Nenner} = k_{AB} M^2 K_{BC} k_{CB} + \left((K_{BA} k_{AB} + K_{BC} k_{CB}) k_{AC} + \left(K_{BC}^2 k_{CB} + K_{BA} K_{BC} k_{CB} \right) k_{AB} + k_{ins} K_{BC} k_{CB} \right) M + \left(\left(K_{BA}^2 + K_{BA} K_{BC} \right) k_{AB} + K_{BC} k_{ins} + K_{BA} K_{BC} k_{CB} + K_{BC}^2 k_{CB} + K_{BA} k_{ins} \right) k_{AC}$$

Die Konzentration von **B** hängt mit einer maximalen Ordnung von 2 von der Monomerkonzentration ab. Wird die Störung des Gleichgewichts durch k_{ins} vernachlässigt, so wird die lineare Abhängigkeit erhalten, die für das thermodynamischen Gleichgewicht erwartet wird.

$$(7) \quad B(k_{ins} = 0) = \frac{M Zr}{M + K_{BC} + K_{BA}}$$

Mit

$$(8) \quad v = k_{ins} B$$

ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz des Kettenwachstums:

$$(9) \quad v = k_{ins} Zr M (k_{AB} K_{BC} k_{CB} M + k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{AB}) / \left(k_{AB} M^2 K_{BC} k_{CB} + \left(k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{AB} K_{BC} k_{CB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} k_{CB} + k_{ins} K_{BC} k_{CB} \right) M + k_{AC} K_{BC} k_{ins} + k_{AC} K_{BC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{ins} + k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} \right)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz weist die allgemeine Form

$$(10) \quad v = \frac{(a P^2 + b P) Zr}{P^2 + d P + e}$$

und die trivialen Grenzwerte für unendliche und verschwindend kleine Monomerkonzentrationen auf. Bei Vernachlässigung der Störung des Gleichgewichts werden lineare Abhängigkeiten von der Monomerkonzentration erhalten.

$$(11) \quad \begin{aligned} v(M=0) &= 0 \\ v(M=\infty) &= Zr k_{ins} \\ v(k_{AB}=\infty) &= \frac{M Zr k_{ins}}{M + K_{BC} + K_{BA}} \\ v(K_{BC}=0) &= \frac{k_{ins} Zr M k_{AB}}{k_{ins} + k_{AB} M + K_{BA} k_{AB}} \end{aligned}$$

Durch die Definition einiger Hilfsvariablen erhält man die übersichtlichere Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes in Gleichung (27):

$$(12) \quad v = \frac{(M^2 + a M) Zr k_{ins}}{M^2 + (a + b + r_i) M + a b + \frac{k_{ins}}{r_1} + \frac{k_{ins} K_{BA}}{K_{BC} r_1}}$$

$$\text{mit } r_1 = \frac{k_{CB} k_{AB}}{k_{AC}}, r_i = \frac{k_{ins}}{k_{AB}}, a = \frac{k_{AC} (k_{BC} + k_{BA})}{k_{AB} k_{BC}}, b = K_{BC} + K_{BA}$$

3.3 Herleitung von Gleichung (28)

Die Änderungen der Konzentrationen mit der Zeit sind gegeben nach :

$$(1) \quad \begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -A (k_{AB} M + k_{AC}) + k_{CA} C + k_{BA} B + p_1 k_{ins} B \\ \frac{dB}{dt} &= -B (k_{BA} + k_{BC} + p_1 k_{ins}) + k_{AB} A M + k_{CB} C M \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind definiert nach :

$$(2) \quad K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}, K_{AC} = \frac{k_{AC}}{k_{CA}}, K_{BC} = \frac{k_{BC}}{k_{CB}}$$

wobei im ringförmigen Gleichgewicht eine Gleichgewichtskonstante ersetzt werden kann:

$$(3) \quad K_{AC} = \frac{K_{BC}}{K_{BA}}$$

Mit der Wahrscheinlichkeit p_1 einer Insertion von **B** zu **A**, also ohne Beteiligung eines zweiten Olefins (mit $c_0 = k_{Umlagerung}/k_{Rekoordination} = 1 M$),

$$(4) \quad p_1 = \frac{c_0}{c_0 + M}$$

der Gesamtkonzentration

$$(5) \quad Zr = A + B + C$$

und den Bedingungen des pseudo-stationären Zustands

$$(6) \quad \frac{dA}{dt} = 0, \frac{dB}{dt} = 0$$

können die Konzentrationen der beteiligten Spezies berechnet werden :

$$(7) \quad \begin{aligned} A &= \left(K_{BA} k_{AB} K_{BC} M^2 k_{CB} \right. \\ &+ \left(c_0 k_{ins} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} c_0 k_{CB} \right) M \\ &\left. + k_{AC} K_{BA} c_0 k_{ins} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} c_0 \right) Zr / \text{Nenner} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B &= \left((k_{AB} M^3 K_{BC} k_{CB} + (k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC} k_{CB} c_0) M^2 \right. \\ &\left. + (k_{AC} K_{BA} c_0 k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} c_0) M) Zr \right) / \text{Nenner} \end{aligned}$$

$$C = \left(\left(k_{AB} M^2 K_{BC}^2 k_{CB} + K_{BC} (k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC} k_{CB} c_0) M + K_{BC} (k_{AC} K_{BA} c_0 k_{AB} + k_{AC} c_0 k_{ins} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} c_0) \right) Zr \right) / \text{Nenner}$$

$$\text{Nenner} = k_{AB} M^3 K_{BC} k_{CB} + \left(k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC}^2 k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{AB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC} k_{CB} c_0 \right) M^2 + \left(c_0 k_{ins} K_{BC} k_{CB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} c_0 k_{CB} + k_{AC} K_{BC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BC}^2 k_{CB} + k_{AC} K_{BA} c_0 k_{AB} + k_{AB} K_{BC}^2 k_{CB} c_0 \right) M + k_{AC} K_{BA} c_0 k_{ins} + k_{AC} K_{BC}^2 k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BC} K_{BA} k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{BC} c_0 k_{ins}$$

Die Konzentration von **B** hängt mit einer maximalen Ordnung von 3 von der Monomerkonzentration ab. Wird die Störung des Gleichgewichts durch k_{ins} vernachlässigt, so wird die lineare Abhängigkeit erhalten, die im thermodynamischen Gleichgewicht erwartet wird.

$$(8) \quad B(k_{ins} = 0) = \frac{M Zr}{M + K_{BA} + K_{BC}}$$

Mit

$$(9) \quad v = k_{ins} B$$

ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetz des Kettenwachstums:

$$(10) \quad v = \left((k_{ins} M^3 k_{AB} K_{BC} k_{CB} + (k_{ins} k_{AC} K_{BA} k_{AB} + k_{ins} k_{AC} K_{BC} k_{CB} + c_0 k_{ins} k_{AB} K_{BC} k_{CB}) M^2 + (c_0 k_{ins} k_{AC} K_{BA} k_{AB} + c_0 k_{ins} k_{AC} K_{BC} k_{CB}) M) Zr \right) / \left(k_{AB} M^3 K_{BC} k_{CB} + \left(k_{AC} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC}^2 k_{CB} + k_{AC} K_{BA} k_{AB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} k_{CB} + k_{AB} K_{BC} k_{CB} c_0 \right) M^2 + \left(c_0 k_{ins} K_{BC} k_{CB} + K_{BA} k_{AB} K_{BC} c_0 k_{CB} + k_{AC} K_{BC} K_{BA} k_{AB} + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} + k_{AC} K_{BC} k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BC}^2 k_{CB} + k_{AC} K_{BA} c_0 k_{AB} + k_{AB} K_{BC}^2 k_{CB} c_0 \right) M + k_{AC} K_{BA} c_0 k_{ins} + k_{AC} K_{BC}^2 k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BA} K_{BC} k_{CB} c_0 + k_{AC} K_{BC} K_{BA} k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{BC} c_0 k_{ins} \right)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz weist die allgemeine Form

$$(11) \quad v_p = \frac{(aP^3 + bP^2 + cP)Zr}{P^3 + dP^2 + eP + f}$$

und die trivialen Grenzwerte für unendliche und verschwindend kleine Monomerkonzentrationen auf. Wird die Existenz einer deaktivierten Spezies vernachlässigt, kollabiert es zu einer maximalen Ordnung von 2 in der Monomerkonzentration. Bei Vernachlässigung der Störung des Gleichgewichts durch k_{ins} wird eine Sättigungskinetik mit linearer Abhängigkeit von der Monomerkonzentration erhalten.

$$(12) \quad \begin{aligned} v(M=0) &= 0 \\ v(M=\infty) &= k_{ins} Zr \\ v(k_{AB}=\infty) &= \frac{k_{ins} M Zr}{M + K_{BA} + K_{BC}} \\ v(K_{BC}=0) &= \frac{(c\theta + M) k_{AB} k_{ins} M Zr}{M^2 k_{AB} + (K_{BA} k_{AB} + c\theta k_{AB}) M + K_{BA} c\theta k_{AB} + c\theta k_{ins}} \end{aligned}$$

Durch die Definition einiger Hilfsvariablen erhält man die übersichtlichere Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes in Gleichung (28):

$$(13) \quad v = \frac{(M^3 + (c\theta + a)M^2 + a c\theta M) k_{ins} Zr}{M^3 + (a + c\theta + b)M^2 + (b(c\theta + a) + (r_i + a)c\theta)M + \left(a b + \frac{k_{ins}}{r_1} + \frac{k_{ins} K_{BA}}{K_{BC} r_1} \right) c\theta}$$

mit $r_1 = \frac{k_{CB} k_{AB}}{k_{AC}}, r_i = \frac{k_{ins}}{k_{AB}}, a = \frac{k_{AC}(k_{BC} + k_{BA})}{k_{AB} k_{BC}}, b = K_{BA} + K_{BC}$

3.4 Herleitung von Gleichung (29)

Es gilt, für die Konzentrationsänderungen mit der Zeit :

$$(1) \quad Zr = A + B + C + D$$

$$(2) \quad \frac{dA}{dt} = -A(k_{AB}M + k_{AC}) + k_{CA}C + k_{BA}B + p_1 k_{ins} B$$

$$(3) \quad \frac{dB}{dt} = -B(k_{BA} + k_{BD} + p_1 k_{ins}) + k_{AB}A + k_{DB}D$$

$$(4) \quad \frac{dC}{dt} = -C(k_{CA} + k_{CD}M) + k_{DC}D + k_{AC}A$$

$$(5) \quad \frac{dD}{dt} = -D(k_{DC} + k_{DB}) + k_{DC}C + k_{BD}B$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Insertion ohne die Beteiligung eines 2. Olefins verläuft und zu A führt, ist gegeben über :

$$(6) \quad p_1 = \frac{c0}{c0 + M}$$

Im pseudo-stationären Zustand gilt :

$$(7) \quad \frac{dA}{dt} = 0, \frac{dB}{dt} = 0, \frac{dC}{dt} = 0, \frac{dD}{dt} = 0$$

Gleichgewichtskonstanten werden als Zerfallskonstanten definiert:

$$(8) \quad K_{BA} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}, K_{DC} = \frac{k_{DC}}{k_{CD}}, K_{AC} = \frac{k_{AC}}{k_{CA}}, K_{BD} = \frac{k_{BD}}{k_{DB}}$$

Außerdem gilt im ringförmigen Gleichgewichtssystem :

$$(9) \quad k_{AC} k_{CD} k_{DB} k_{BA} = k_{AB} k_{BD} k_{DC} k_{CA}$$

Damit ergibt sich für die Konzentrationen :

$$A = \left(\left(K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} K_{BA} c0 + k_{CD} M K_{DC} K_{BD} k_{BD} c0 + k_{AC} K_{BA} k_{BD} c0 \right) k_{ins} \right. \\ \left. + k_{CD} M^2 K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} + \left(K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} k_{AC} K_{BA} \right. \right. \\ \left. \left. + K_{DC} k_{CD} K_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} k_{AC} + k_{AC} k_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c0 \right) M \right)$$

$$+K_{DC}k_{CD}K_{BD}k_{BD}c_0k_{AC}K_{BA}+K_{DC}k_{CD}K_{BD}K_{BA}^2k_{AB}c_0k_{AC} \\ +k_{AC}k_{BD}K_{BA}^2k_{AB}c_0)Zr)/Nenner$$

$$B=((k_{CD}M^3K_{DC}K_{BD}k_{BD}k_{AB}+(k_{AC}K_{BA}k_{BD}k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}k_{AC} \\ +k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}c_0k_{AB}+K_{DC}k_{CD}K_{BD}k_{AB}k_{AC}K_{BA})M^2 \\ +(K_{DC}k_{CD}K_{BD}k_{AB}k_{AC}K_{BA}c_0+k_{AC}K_{BA}k_{BD}c_0k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}c_0k_{AC})M \\)Zr)/Nenner$$

$$C=\left(\left(\left(K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2c_0k_{AC}+k_{AC}K_{DC}K_{BD}k_{BD}c_0\right)k_{ins} \\ +K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2k_{BD}M^2k_{AB}+\left(k_{AC}K_{DC}K_{BD}k_{BD}K_{BA}k_{AB} \\ +K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2K_{BA}k_{AB}k_{AC}+K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2k_{BD}k_{AC} \\ +K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2k_{BD}c_0k_{AB}\right)M+K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2k_{BD}c_0k_{AC} \\ +K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2K_{BA}k_{AB}c_0k_{AC}+k_{AC}K_{DC}K_{BD}k_{BD}K_{BA}k_{AB}c_0\right)Zr)/Nenner$$

$$D=\left(\left(k_{CD}MK_{DC}K_{BD}^2c_0k_{ins}k_{AC}+k_{CD}M^3K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}k_{AB}+\left(\\ K_{DC}k_{CD}K_{BD}^2k_{AB}k_{AC}K_{BA}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}k_{AC}+k_{AC}K_{BA}k_{BD}K_{BD}k_{AB} \\ +k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}c_0k_{AB}\right)M^2+\left(\\ K_{DC}k_{CD}K_{BD}^2k_{AB}k_{AC}K_{BA}c_0+k_{AC}K_{BA}k_{BD}K_{BD}c_0k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}c_0k_{AC} \\ \right)M\right)Zr)/Nenner$$

$$Nenner=\left(k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}k_{AB}\right)M^3+\left(\\ k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}k_{AC}+k_{AC}K_{BA}k_{BD}K_{BD}k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}K_{BA}k_{AB} \\ +K_{DC}^2k_{CD}K_{BD}^2k_{BD}k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}^2k_{BD}c_0k_{AB}+K_{DC}k_{CD}K_{BD}k_{AB}k_{AC}K_{BA} \\ +K_{DC}k_{CD}K_{BD}^2k_{AB}k_{AC}K_{BA}+k_{AC}K_{BA}k_{BD}k_{AB}+k_{CD}K_{DC}K_{BD}k_{BD}k_{AC}$$

$$\begin{aligned}
 & +k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AB} \Big) M^2 + \left(K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AB} \right. \\
 & +k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c_0 + K_{DC} k_{CD} K_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} k_{AC} \\
 & +k_{AC} K_{BA} k_{BD} K_{BD} c_0 k_{AB} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} k_{AC} K_{BA} + k_{AC} k_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} \\
 & +K_{DC} k_{CD} K_{BD}^2 k_{AB} k_{AC} K_{BA} c_0 + k_{AC} K_{BA} k_{BD} c_0 k_{AB} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 K_{BA} k_{AB} k_{AC} \\
 & +k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AC} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AC} + k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} \\
 & +k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AC} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AB} k_{AC} K_{BA} c_0 \\
 & \left. + \left(k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 c_0 k_{AC} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 \right) k_{ins} \right) M + \left(k_{AC} K_{BA} k_{BD} c_0 \right. \\
 & +K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 c_0 k_{AC} + k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AC} K_{BA} c_0 \Big) k_{ins} \\
 & +K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 K_{BA} k_{AB} c_0 k_{AC} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AC} K_{BA} \\
 & +k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c_0 + K_{DC} k_{CD} K_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 k_{AC} \\
 & \left. +K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AC} + k_{AC} k_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 \right)
 \end{aligned}$$

Fällt die Störung des Gleichgewichts durch k_{ins} weg, so hängt die Konzentration von B linear von der Monomerkonzentration ab:

$$\text{Limes}(B, k_{ins} = 0) = \frac{M Zr}{(K_{BD} + 1) M + K_{DC} K_{BD} + K_{BA}}$$

Mit dem Geschwindigkeitsgesetz :

$$(10) \quad v = k_{ins} B$$

ergibt sich für v:

$$\begin{aligned}
 (11) \quad v = & (k_{ins} M^3 k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AB} + (k_{ins} k_{AC} K_{BA} k_{BD} k_{AB} \\
 & +k_{ins} k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AC} + k_{ins} k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AB} \\
 & +k_{ins} K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AB} k_{AC} K_{BA}) M^2 + (k_{ins} k_{AC} K_{BA} k_{BD} c_0 k_{AB} \\
 & +k_{ins} K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AB} k_{AC} K_{BA} c_0 + k_{ins} k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AC}) M) Zr \Big/ \left(\right. \\
 & \left. \left(k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AB} + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AB} \right) M^3 + \left(k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AB} \right. \right. \\
 & \left. \left. +k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AC} + k_{AC} K_{BA} k_{BD} k_{AB} \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AB} k_{AC} K_{BA} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AB} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AB} \\
& + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AC} + k_{AC} K_{BA} k_{BD} K_{BD} k_{AB} + K_{DC} k_{CD} K_{BD}^2 k_{AB} k_{AC} K_{BA} \Big) M^2 \\
& + \left(K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AB} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{AB} k_{AC} K_{BA} c_0 \right. \\
& + k_{AC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c_0 + k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AC} \\
& + K_{DC} k_{CD} K_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} k_{AC} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} k_{AC} K_{BA} \\
& + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AC} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{BD} k_{AB} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c_0 \\
& + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AC} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 K_{BA} k_{AB} k_{AC} + k_{AC} K_{BA} k_{BD} c_0 k_{AB} \\
& + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 c_0 k_{ins} k_{AC} + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{ins} \\
& \left. + K_{DC} k_{CD} K_{BD}^2 k_{AB} k_{AC} K_{BA} c_0 \right) M + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 c_0 k_{ins} k_{AC} \\
& + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} c_0 k_{AC} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 K_{BA} k_{AB} c_0 k_{AC} \\
& + k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} K_{BA} k_{AB} c_0 + K_{DC} k_{CD} K_{BD} K_{BA}^2 k_{AB} c_0 k_{AC} \\
& + k_{AC} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{ins} + k_{AC} K_{BA} k_{BD} c_0 k_{ins} + K_{DC} k_{CD} K_{BD} c_0 k_{ins} k_{AC} K_{BA} \\
& \left. + K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} c_0 k_{AC} K_{BA} + k_{AC} K_{BA}^2 k_{BD} k_{AB} c_0 \right)
\end{aligned}$$

mit einer maximalen Reaktionsordnung von 3 in Monomer nach der allgemeinen Form :

$$v = \frac{(a M^3 + b P^2 + c M) Zr}{M^3 + d M^2 + e M + f}$$

Bei unendlicher und verschwindend kleiner Monomerkonzentration ergeben sich die erwarteten Grenzwerte :

$$\text{Limes}(v, M = \infty) = \frac{k_{ins} Zr}{K_{BD} + 1}$$

$$\text{Limes}(v, M = 0) = 0$$

Fällt die Störung durch die Insertion und Deaktivierung weg, so vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz auf ein Gesetz erster Ordnung:

$$\text{Limes}(v, k_{AB} = \infty) = \frac{M k_{ins} Zr}{K_{BA} + K_{DC} K_{BD} + M K_{BD} + M}$$

Falls nur ein Reaktionsweg ausgehend von **A** möglich ist, vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu 2. Ordnung.

$$\begin{aligned} \text{Limes}(v, k_{AB}=0) = & M k_{ins} k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AC} (c\theta + M) Zr / \left(\right. \\ & \left(k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} k_{AC} + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AC} \right) M^2 + \left(K_{DC} k_{CD} K_{BD} k_{BD} k_{AC} K_{BA} \right. \\ & + k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{BD} c\theta k_{ins} + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 k_{BD} c\theta k_{AC} + K_{DC}^2 k_{CD} K_{BD}^2 k_{BD} k_{AC} \\ & \left. + k_{CD} K_{DC} K_{BD}^2 c\theta k_{ins} k_{AC} + c\theta k_{CD} K_{DC} K_{BD} k_{AC} k_{BD} \right) M \\ & + c\theta k_{CD} K_{DC}^2 K_{BD}^2 k_{AC} k_{ins} + c\theta K_{DC} K_{BD} k_{AC} k_{ins} k_{BD} \\ & + c\theta k_{CD} K_{BA} K_{DC} K_{BD} k_{AC} k_{ins} + c\theta k_{CD} K_{BA} K_{DC} K_{BD} k_{AC} k_{BD} \\ & \left. + c\theta k_{CD} K_{DC}^2 K_{BD}^2 k_{AC} k_{BD} + c\theta K_{BA} k_{AC} k_{ins} k_{BD} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Limes}(v, k_{AC}=0) = & M k_{ins} k_{AB} (c\theta + M) Zr / \left((K_{BD} k_{AB} + k_{AB}) M^2 \right. \\ & + (k_{AB} c\theta + K_{BA} k_{AB} + K_{DC} K_{BD} k_{AB} + c\theta K_{BD} k_{AB}) M + c\theta k_{ins} + c\theta K_{DC} K_{BD} k_{AB} \\ & \left. + K_{BA} k_{AB} c\theta \right) \end{aligned}$$

Zur schöneren Schreibweise werden einige Hilfsvariablen und das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$(12) \quad v = (M^3 + (a + c\theta) M^2 + a c\theta M) Zr k_{ins} / \left(\frac{b M^3}{c\theta} + \left(\frac{b a}{c\theta} + b + c \right) M^2 \right. \\ \left. + \left((b + c) a + \frac{k_{ins}}{K_{DC} r_1} + (c + r_i) c\theta \right) M + \left(c a + r_i a + \frac{r_D r_i}{r_C} - r_D r_i \right) c\theta + \frac{k_{ins}}{r_1} \right)$$

mit

$$\begin{aligned} r_D = \frac{k_{AC}}{k_{AB}}, r_1 = \frac{k_{DB} k_{CD} k_{AB}}{k_{DC} k_{AC} c\theta}, r_i = \frac{k_{ins}}{k_{AB}}, r_C = \frac{k_{CD}}{k_{AB}}, \\ a = \frac{(k_{BA} k_{DB} + k_{BA} k_{DC} + k_{BD} k_{DC}) k_{AC}}{k_{AB} k_{BD} k_{DC}}, b = (K_{BD} + 1) c\theta, c = K_{DC} K_{BD} + K_{BA} \end{aligned}$$

3.5 Berechnung des Erfolgswertes σ

$$\sigma = \frac{1}{y} \sqrt{\frac{\sum_1^N (y_i - y(x_i))^2 + \sum_2^{N-1} \left[\frac{-y}{y'} (y'_i - y'(x_i)) \right]^2}{N + (N-2) - 1}}$$

$$y'_i = \frac{\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \frac{1}{x_i - x_{i-1}} + \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \frac{1}{x_{i+1} - x_i}}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

Die Berechnung von $y'(x_i)$ erfolgte analog.

4 Experimenteller Teil zu Kapitel V

Kraftfeldberechnungen wurden mit Hilfe des Programms Hyperchem 5.0⁵⁰⁵ durchgeführt. An Stelle der im Programmpaket enthaltenen Kraftfelder wurde das AMBER94-Kraftfeld⁴⁵⁸ verwendet.* Zur Berechnung der Energiehyperflächen wurden mit Hilfe eines Hyperchem-Skripts die Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 (Abb. 122) in 5°-Schritten bewegt und während der Optimierung festgehalten. Je nach Symmetrie des Komplexes waren hierzu 300-1300 Geometrieoptimierungen notwendig. Bei gleichen äquatorialen Substituenten (z. B. in Dichlorid- oder Dibenzylkomplexen) sind die Isomere (Φ_1, Φ_2) und (Φ_2, Φ_1) durch Drehung ineinander überführbar, während das enantiomere Rotamer mit $(-\Phi_1, -\Phi_2)$ erhalten wird. Daher ist $E(\Phi_1, \Phi_2) = E(\Phi_2, \Phi_1) = E(-\Phi_1, -\Phi_2) = E(-\Phi_2, -\Phi_1)$ und zur Berechnung der Energiehyperfläche genügt die Berechnung von $E(\Phi_1, \Phi_2)$ mit $0 \leq \Phi_1 \leq 180$ und $-\Phi_1 \leq \Phi_2 \leq \Phi_1$. Übergangszustände wurden als Punkte maximaler Energie auf dem Rotationspfad mit einer Genauigkeit von 1° in Φ_1 und Φ_2 bestimmt. Die Generierung der notwendigen Hyperchem-Skripte und die Auswertung der erhaltenen Protokolldateien erfolgte mit Hilfe entsprechend programmierter Pascal-Programme.⁵⁰⁶

* Das AMBER94-Kraftfeld ist im Internet unter <http://www.amber.ucsf.edu/amber/amber.html> zu finden. Das erweiterte Kraftfeld inkl. der Zirkonparameter kann über <http://download.FrankSchaper.de> erhalten werden.

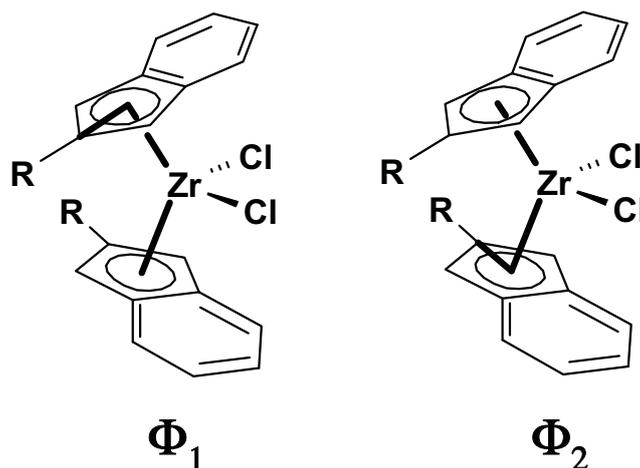


Abbildung 121 : Definition des Torsionswinkels Φ . Bei $\Phi=0$ zeigt der Substituent in 2-Position des Indenylrings zur Komplexrückseite.

Benzyl- oder Isopentyl-substituierte Zirkonocene weisen zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade für die äquatorialen Liganden auf. Bei den Isopentyl-substituierten Komplexen wurden nach erfolgter Geometrieoptimierung drei Moleküldynamikberechnungen von 1,4 ps bei 1000 K durchgeführt. Die erhaltenen Endgeometrien wurden erneut optimiert und die energetisch günstigste für die Energiehyperfläche übernommen. Für Dibenzylkomplexe erwiesen sich solche *simulated-annealing*-Methoden nicht als ausreichend zur Lokalisierung des globalen Minimums. In Vorooptimierungen mit groben Konvergenzkriterien wurden daher für jedes Rotamer (Φ_1, Φ_2) die Torsionswinkel der Benzylsubstituenten um 60° variiert und während der Optimierung fixiert. Für die günstigsten so erhaltenen Isomere wurden alle Freiheitsgrade (mit Ausnahme von Φ_1 und Φ_2) optimiert und das energetisch tiefstliegende Rotamer übernommen. Die erhaltene Energiehyperflächen sind daher in den Torsionsfreiheitsgraden der äquatorialen Substituenten nicht stetig. Falls zwischen zwei Rotameren Reaktionspfade mit unterschiedlichen Torsionswinkeln der äquatorialen Substituenten bestehen (vgl. V.3.3), wurde der Reaktionspfad mit der kleinsten Aktivierungsbarriere (inkl. der notwendigen Rotationen der äquatorialen Substituenten) diskutiert.

4.1 Atomtypen und Parameter des erweiterten AMBER94-Kraftfelds

Zur Berechnung von Zirkonocenkomplexen wurde das AMBER94-Kraftfeld um die in Tabelle 68 aufgeführten Atomtypen erweitert. Abbildung 122 zeigt die Zuweisung von Atomtypen für typische Zirkonocenkomplexe.

Tabelle 68 : Atomtypen (soweit nicht im AMBER94-Kraftfeld vorhanden).

Atomtyp	Masse	Kommentar
ZR	91,2	Zirkonzentrum
DC	120,11	Dummyatom für Cp-Ring
C5	120,11	Kohlenstoff im Cyclopentadienylring
CZR	120,11	Kohlenstoffatom einer Alkyl- oder Benzylgruppe am Zirkon
TD	1	Dummyatom für Geometrieberechnungen
SI	28	Silizium-Brücke
BIG	12,01	Kohlenstoff mit vergrößertem vdW-Radius. Modell für freirotierenden alkylsubstituierten Kohlenstoff
B4	11,01	tetraedrisch koordiniertes Boratom
C3	12,01	sp ² -hybridisierter Kohlenstoff für Olefine
OMAO	16	Sauerstoff in MAO
AL	0	Aluminium in MAO

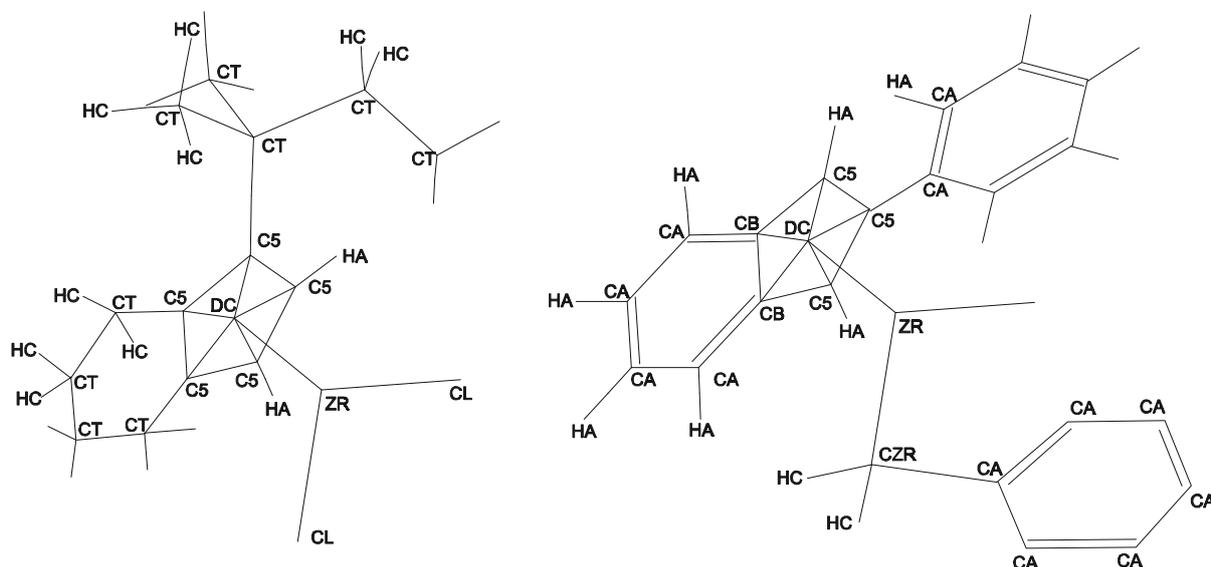


Abbildung 122 : Zuordnung von Atomtypen für Zirkonocenkomplexe.

Die energetischen Beiträge für die Bindungslängen- und Bindungswinkeldeformationen werden in AMBER94 über quadratische Potentiale nach den Gleichungen (43) und (44) definiert. Die für Zirkonocenkomplexe optimierten Parameter sind in den Tabellen 69 und 70 gegeben.

$$E_{\text{Bindungsstreckung}} = \sum K_r (r - r_0)^2 \quad (43)$$

Tabelle 69 : Gleichgewichtswerte und Kraftkonstanten für die Bindungsstreckung (soweit nicht im AMBER94-Kraftfeld vorhanden).

Atom 1	Atom 2	K_r	r_0	Kommentar, Referenz
ZR	CL	90	2,38	
ZR	DC	170	2,14	
DC	C5	50	1,19	Ref. 450, 335
DC	CB	50	1,19	Ref. 450, 335
C5	HA	375	0,94	Ref. 453
C5	CT	345	1,5	Kraftkonstante aus Ref. 453
C5	C5	400	1,4	Ref. 453
C5	CB	400	1,4	Ref. 453
CB	CB	400	1,4	Ref. 453
ZR	CZR	200	2,26	
ZR	CKT	200	2,26	
CA	C5	350	1,45	Kraftkonstante analog zu CA-CM
TD	C5	1000	1,19	Centroid
TD	CB	1000	1,19	Centroid
TD	ZR	0	2,4	Centroid
CZR	HC	340	1,09	analog zu CT-HC
CA	F	317	1,36	analog zu JCC, 7, (1986), 230
CZR	CT	310	1,53	analog zu CT-CT
CA	CZR	317	1,49	Kraftkonstante analog zu CA-CT
TD	CT	0	1,4	Dummyatom
TD	TD	0	1,4	Dummyatom
CL	TD	100	0,2	Dummyatom
CZR	TD	100	0,2	Dummyatom
SI	C5	250	1,87	Ref. 453
SI	CT	220	1,89	Ref. 453
BIG	CT	310	1,53	analog zu CT-CT
BIG	HC	340	1,09	analog zu CT-HC
B4	CA	310	1,62	aus Kristallstrukturdaten ($r_{eq}=1,667$), K analog zu CA-CT
C3	C3	560	1,34	aus MM+ (Hyperchem)
C3	HC	270	1,1	aus MM+ (Hyperchem)
CT	C3	255	1,5	aus MM+ (Hyperchem)
B4	CT	310	1,66	nach DFT-Rechnungen (Kap. IV)
OMAO	AL	999	1,82	Ref. 286
AL	CT	999	1,95	Ref. 286
ZR	F	0	2	keine Wechselwirkung, festhalten für Kontaktionenpaar

Kraftkonstanten in [kcal/(mol·Å²)], Gleichgewichtsabstände in Å.

$$E_{Winkeldef.} = \sum K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (44)$$

Tabelle 70 : Gleichgewichtswerte und Kraftkonstanten für die Bindungswinkeldeformation (soweit nicht im AMBER94-Kraftfeld vorhanden).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	K	α	Kommentar, Referenz
CT	AL	CT	0	109,5	ignorieren für MAO
OMAO	AL	CT	0	109,5	ignorieren für MAO
OMAO	AL	OMAO	0	109,5	ignorieren für MAO
CA	B4	CA	50	109,5	nach Kristallstrukturen $\alpha=109,56$. K nach CA-B4-CA
CA	B4	CT	50	109,5	analog zu CA-B4-CA
CT	BIG	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
HC	BIG	HC	35	109,5	analog zu HC-CT-HC
C3	C3	HC	32	120	aus MM3
CT	C3	C3	50	121,4	aus MM3
CT	C3	HC	32	118,2	aus MM3
HC	C3	HC	28	119	aus MM3
C5	C5	C5	100	108	Ref. 453
C5	C5	CA	70	126	
C5	C5	CB	100	108	Ref. 453
C5	C5	CT	70	126	
C5	C5	HA	35	126	Ref. 453
CB	C5	CA	70	126	
CB	C5	CB	100	108	Ref. 453
CB	C5	CT	70	126	
CB	C5	HA	35	126	Ref. 453
DC	C5	C5	0	54	Ref. 453
DC	C5	CA	0	180	
DC	C5	CB	0	54	Ref. 453
DC	C5	CT	0	180	Ref. 453
DC	C5	HA	0	180	Ref. 453
DC	C5	Si	0	180	Ref. 453
SI	C5	C5	40	126	Ref. 453
SI	C5	CB	40	126	analog zu Ref. 453
TD	C5	C5	0	80	Centroid
TD	C5	CA	0	80	Centroid
TD	C5	CB	0	80	Centroid
TD	C5	CT	0	80	Centroid
TD	C5	HA	0	80	Centroid
TD	C5	Si	0	80	Centroid
CA	CA	B4	70	120	analog zu CA-CA-CT
CA	CA	C5	70	120	analog zu CA-CA-CT
CA	CA	CZR	70	120	analog zu CA-CA-CT
CA	CA	F	70	120	analog zu CA-CA-CT
CB	CA	CT	70	120	analog zu CA-CA-CT
CB	CA	F	35	120	analog zu CA-CA-HA
CT	CA	HA	35	120	analog zu CA-CA-HA
HA	CA	HA	35	120	analog zu CA-CA-HA
C5	CB	CA	63	134,9	analog zu CA-CA-CN
C5	CB	CB	100	108	Ref. 453

CB	CB	CB	100	108	Ref. 453
DC	CB	C5	0	54	Ref. 453
DC	CB	CA	0	180	
DC	CB	CB	0	180	Ref. 453
TD	CB	C5	0	80	Centroid
TD	CB	CA	0	80	Centroid
TD	CB	CB	0	80	Centroid
TD	CB	CT	0	80	Centroid
TD	CB	HA	0	80	Centroid
AL	CT	HC	50	109,5	für MAO, analog zu CT-CT-HC
B4	CT	HC	50	109,5	analog zu CT CT HC
BIG	CT	CT	40	109,5	analog zu BIG=CT
BIG	CT	HC	50	109,5	analog zu BIG=CT
C3	CT	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
C5	CT	CT	40	109,5	analog zu CT-CT-CT
C5	CT	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
CA	CT	C5	63	114	analog zu CA-CT-CA
CA	CT	CA	40	109,5	analog zu CT CT CT
CZR	CT	CT	40	109,5	analog zu CT-CT-CT
CZR	CT	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
SI	CT	CT	40	109,5	Ref. 453
SI	CT	HC	34	109,5	Ref. 453
TD	CT	HC	0	109	Centroid
CA	CZR	HC	40	109,5	analog zu CA-CT-HC
CA	CZR	ZR	50	121	α aus Kristallstrukturdaten, K analog zu CA-CT-CT
CT	CZR	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
HC	CZR	HC	35	109,5	analog zu HC-CT-HC
ZR	CZR	CT	40	109,5	
ZR	CZR	HC	50	109,5	analog zu CT-CT-HC
ZR	CZR	HC	40	109,5	analog zu CA-CT-HC
C5	DC	C5	0	72	Ref. 453
CB	DC	C5	0	72	Ref. 453
CB	DC	CB	0	72	Ref. 453
ZR	DC	C5	25	90	
ZR	DC	CB	25	90	
CA	F	ZR	0	65	kein Wechselwirkung, (Kontaktionenpaar)
AL	OMAO	AL	0	109,5	ignorieren für MAO
C5	SI	C5	60	109,5	Ref. 453
C5	SI	CT	35	109,5	Ref. 453
CT	SI	CT	40	109,5	Ref. 453
C5	TD	C5	0	80	Centroid
C5	TD	ZR	0	90	Centroid
CB	TD	C5	0	80	Centroid
CB	TD	CB	0	80	Centroid
CB	TD	ZR	0	90	Centroid
CT	TD	CT	0	109	Centroid
CT	TD	TD	0	109	Centroid

TD	TD	TD	0	109	Centroid
ZR	TD	C5	0	90	Centroid
CL	ZR	CL	160	99	
CZR	ZR	CZR	130	96	analog zu Ref. 453, CL-ZR-CL
CZR	ZR	DC	40	105	
CZR	ZR	F	0	65	kein Wechselwirkung, (Kontaktionenpaar)
DC	ZR	CL	40	106	
DC	ZR	CT	0	107	Ref. 450, 335
DC	ZR	DC	80	132	
F	ZR	DC	40	105	analog zu CZR-ZR-DC
F	ZR	F	0	65	kein Wechselwirkung, (Kontaktionenpaar)
TD	ZR	CL	0	80	Centroid
TD	ZR	TD	0	80	Centroid

Kraftkonstanten in kcal/(mol·rad²), Gleichgewichtswinkel in deg.

Torsionspotentiale werden mittels Gleichung (45) berechnet. Bei der Definition der Potentiale kann das 1. und 4. Atome durch einen Platzhalter (***) für einen beliebigen Atomtyp ersetzt werden (Tab. 71). Liegen für eine Torsionswechselwirkung mehrere Potentiale mit unterschiedlicher Periodizität N vor, so werden alle Potentiale verwendet.

$$E_{dihedral} = \sum_{n=1..N} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \gamma)] \quad (45)$$

Tabelle 71 : Torsionspotentiale ^a (soweit nicht im AMBER94-Kraftfeld vorhanden).

Atome 1-2-3-4				M	V _n /2	γ	N	Kommentar, Referenz
**	AL	CT	**	6	0	180	1	kein Torsionspot. definiert
**	AL	OMAO	**	6	0	180	1	kein Torsionspot. definiert
**	B4	CA	**	6	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
**	B4	CT	**	9	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
**	BIG	CT	**	9	1,4	0	3	analog zu CT-CT
CT	C3	C3	HC	1	1,1	180	2	analog zu CT-CA-CA-HA
HC	C3	C3	HC	1	1,1	180	2	analog zu HA-CA-CA-HA
**	C5	C5	**	9	8	180	2	
C5	C5	C5	CA	1	8	180	2	
C5	C5	C5	CT	1	4	180	2	
C5	C5	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CA-CA-CA-HA
CA	C5	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CA-CA-CA-HA
CA	C5	C5	DC	1	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
CB	C5	C5	CA	1	8	180	2	
CB	C5	C5	CT	1	4	180	2	
CB	C5	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CA-CA-CA-HA
CT	C5	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CT-CA-CA-HA
DC	C5	C5	C5	1	15	180	2	Ref. 450, 335

DC	C5	C5	CB	1	15	180	2	Ref. 450, 335
DC	C5	C5	CT	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
HA	C5	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu HA-CA-CA-HA
HA	C5	C5	DC	1	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
SI	C5	C5	DC	1	0	0	2	Ref. 450, 335
SI	C5	C5	CT	1	3	180	2	Ref. 453
SI	C5	C5	HA	1	3	180	2	Ref. 453
SI	C5	C5	CB	1	3	180	2	Ref. 453
TD	C5	C5	C5	1	1000	180	2	Centroid
TD	C5	C5	CB	1	1000	180	2	Centroid
TD	C5	C5	CA	1	0	180	2	Centroid
TD	C5	C5	CT	1	0	180	2	Centroid
TD	C5	C5	SI	1	0	180	2	Centroid
**	C5	CA	**	6	45	180	2	
**	C5	CB	**	9	8	180	2	
C5	C5	CB	CA	1	4	180	2	
CT	C5	CB	CA	1	4	180	2	
DC	C5	CB	CB	1	15	180	2	Ref. 450, 335
DC	C5	CB	CA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
HA	C5	CB	DC	1	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
SI	C5	CB	DC	1	0	0	2	Ref. 450, 335
SI	C5	CB	CA	1	3	180	2	Ref. 453
SI	C5	CB	CB	1	3	180	2	Ref. 453
TD	C5	CB	C5	1	1000	180	2	Centroid
TD	C5	CB	CB	1	1000	180	2	Centroid
**	C5	CT	**	9	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
C5	C5	SI	C5	1	0	0	2	Ref. 450, 335
CB	C5	SI	C5	1	0	0	2	Ref. 450, 335
DC	C5	SI	C5	1	0	0	2	Ref. 450, 335
TD	C5	SI	C5	1	0	180	2	Centroid
TD	C5	SI	CT	1	0	180	2	Centroid
CA	CA	C5	DC	1	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
HA	CA	C5	DC	1	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
**	CA	CB	**	6	4	180	2	
**	CA	CZR	**	6	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
**	CA	F	**	6	0	0	1	kein Torsionspot. definiert
CA	CB	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CA-CA-CA-HA
CB	CB	C5	CT	1	4	180	2	
CB	CB	C5	HA	1	1,1	180	2	analog zu CA-CA-CA-HA
DC	CB	C5	C5	1	15	180	2	Ref. 450, 335
TD	CB	C5	C5	1	1000	180	2	Centroid
TD	CB	C5	CB	1	1000	180	2	Centroid
**	CB	CB	**	9	8	180	2	
C5	CB	CB	CA	1	4	180	2	
DC	CB	CB	C5	1	15	180	2	Ref. 450, 335
DC	CB	CB	CA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert.
TD	CB	CB	C5	1	1000	180	2	Centroid
CT	CC	CC	TD	9	0	180	3	kein Torsionspot. definiert
SI	CC	CC	TD	9	0	180	3	kein Torsionspot. definiert

**	CT	C3	**	6	0	180	1	kein Torsionspot. definiert
HC	CT	SI	C5	1	0	0	2	Ref. 450, 335
HC	CT	SI	CT	1	0	0	2	Ref. 450, 335
H	CZR	CA	CA	1	0	60	2	kein Torsionspot. definiert
ZR	CZR	CA	CA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
ZR	CZR	CA	HA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
ZR	CZR	CT	CT	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
ZR	CZR	CT	HC	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
**	CZR	CT	**	9	1,4	0	3	kein Torsionspot. definiert
**	DC	C5	**	2	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
**	DC	CB	**	2	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
**	DC	ZR	**	2	0	180	2	kein Torsionspot. definiert
CT	SI	C5	DC	1	0	0	2	Ref. 450, 335
CT	SI	C5	C5	1	0	0	2	Ref. 450, 335
CT	SI	C5	CB	1	0	0	2	Ref. 450, 335
**	TD	C5	**	1	0	180	2	Centroid
**	TD	CB	**	1	0	180	2	Centroid
**	TD	CT	**	9	0	180	3	Centroid
**	TD	TD	**	9	0	180	3	Centroid
**	TD	ZR	**	9	0	180	2	Centroid
**	ZR	CZR	**	6	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
CZR	ZR	CZR	HC	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
CZR	ZR	CZR	CA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
CZR	ZR	CZR	CT	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
DC	ZR	CZR	HC	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
DC	ZR	CZR	CA	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
DC	ZR	CZR	CT	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
CZR	ZR	DC	C5	1	0	0	2	kein Torsionspot. definiert
**	ZR	F	**	2	0	0	2	kein Torsionspot. definiert

** = beliebiger Atomtyp, ^a M : Multiplizität (bei Verwendung von **), $V_n/2$: Torsionsbarriere in kcal/mol, γ : Phasen-Offset ($N \cdot \gamma$ entspricht dem ungünstigsten Torsionswinkel), N : Periodizität des Torsionspotentials).

Nicht-bindende Wechselwirkungen werden über ein Lennard-Jones- oder auch 6-12-Potential definiert. Dabei wird der günstigste Abstand r_{ij}^* zwischen den Atomtypen i und j und die Tiefe des Energieminimums ϵ_{ij} aus den tabellierten Werten für r^* und ϵ für die nicht-bindende Wechselwirkung von zwei identischen Atomtypen bestimmt (Gleichung (46)). R_{ij} ist dabei der Abstand zwischen den Atomen i und j.

$$E_{vdW} = \sum_{i,j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \text{ mit } A_{ij} = \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad B_{ij} = 2 \left(\frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (46)$$

Tabelle 72 : Parameter für nicht-bindende Wechselwirkungen

(Lennard-Jones-Potential, soweit nicht im AMBER94-Kraftfeld vorhanden).

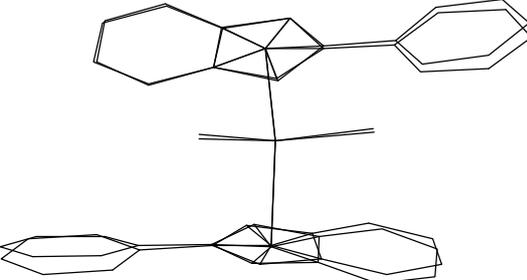
Atomtyp	r^*	ϵ	Kommentar
ZR	1	0	Metallzentrum, keine vdW-Wechselwirkungen.
DC	0	0	Dummysatom
C5	1,91	0,08	analog zu CA
CB	1,91	0,08	analog zu CA
CZR	1,91	0,13	analog zu CT, aber $1,15 \cdot \epsilon$ (CT)
CKT	1,91	0,13	analog zu CT, aber $1,15 \cdot \epsilon$ (CT)
CL	2,1	0,24	analog zu MM+ (Hyperchem)
TD	0	0	Centroid für Geometrieberechnungen
SI	2	0,14	analog zu MM+
BIG	2,5	0,11	vergrößerter vdW-Radius um einen frei-rotierenden Alkylsubstituenten zu simulieren, ϵ analog zu CT.
B4	1,98	0,03	analog zu "Allinger, MM2 (1991)" (tetrahedral boron)
C3	1,91	0,08	analog zu CA
OMAO	1,68	0,17	MAO, analog zu OPLS (Ether)
AL	1,43	0,14	metallischer Radius, ϵ analog zu SI

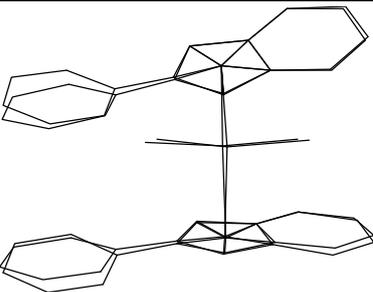
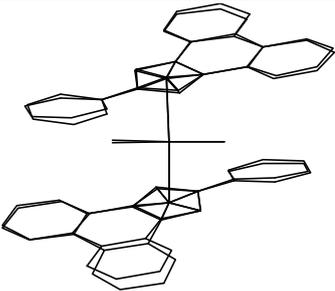
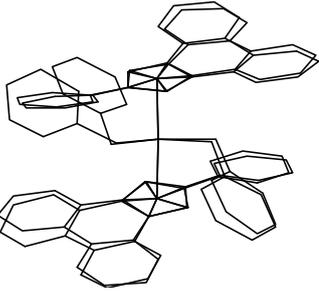
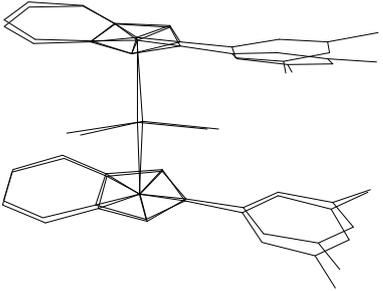
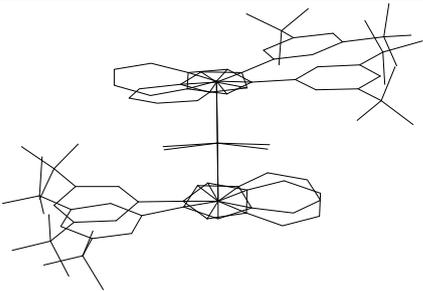
r^* entspricht dem günstigsten Abstand zweier identischer Atomtypen in Å, ϵ ist die Tiefe des Energieminimums bei diesem Abstand in kcal/mol.

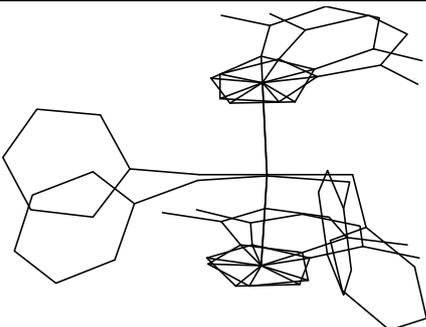
4.2 Modellierung von Tetramethylaluminat-Komplexen

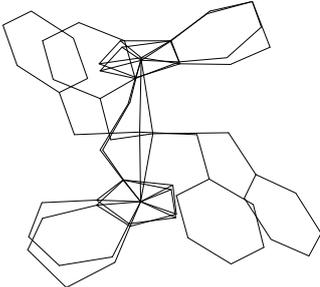
Die geometrischen Daten für das Tetramethylaluminat-Anion wurden aus Kristallstrukturdaten übernommen ($d(\text{Al-C}) = 1,99\text{-}2,02 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{C-Al-C}) = 107^\circ\text{-}112^\circ$). Das Aluminiumzentrum und die Kohlenstoffatome erhielten den Atomtyp CT und wurden in der Geometrieoptimierung nicht berücksichtigt. Die Wasserstoffatome der AlCH_3 -Gruppen wurden mit dem Rest der Struktur optimiert.

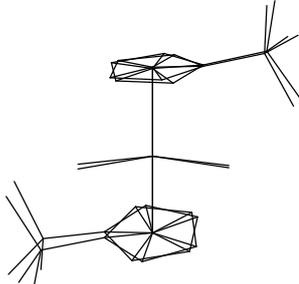
4.3 Vergleich experimenteller und berechneter Strukturen

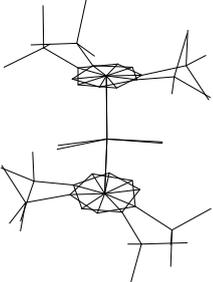
<i>rac-45</i>	Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,24
	Zr-Chlor	2,42
	Zr-C _{cp} min/max	2,47 - 2,62
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max	0,02 / 0,03
	Z _{cp} -Zr-Z _{cp}	131°
	C _{Ph,1} -Z _{cp,1} -Z _{cp,2} -C _{Ph,2}	-171°

meso-45		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,23 / 2,25	2,23 / 2,24
	Zr-Chlor	2,42 / 2,43	2,42 / 2,42
	Zr-C _{cp} min/max	2,48 - 2,62	2,48 - 2,60
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max		0,03 / 0,04
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	131°	130°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	34°	32°
50		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,23 / 2,24	2,24
	Zr-Chlor	2,41	2,42
	Zr-C _{cp} min/max	2,49 - 2,59	2,50 - 2,58
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max		0,02 / 0,03
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	132°	132°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	108°	110°
50B		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,26 / 2,27	2,26
	Zr-Chlor	2,26 / 2,32	2,29
	Zr-C _{cp} min/max	2,50 - 2,64	2,50 - 2,64
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max		0,02 / 0,03
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	132°	131°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	110°	116°
51		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,24 / 2,24	2,23 / 2,24
	Zr-Chlor	2,42 / 2,43	2,41 / 2,42
	Zr-C _{cp} min/max	2,47 - 2,63	2,48 - 2,60
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max		0,03 / 0,04
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	130°	130°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	32°	31°
52		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,23 / 2,24	2,24 / 2,24
	Zr-Chlor	2,41	2,41
	Zr-C _{cp} min/max	2,49 - 2,59	2,49 - 2,59
	$\Delta(\text{Zr-C})$ esd/max		0,03 / 0,06
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	131°	130°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	124°	-178°

53		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,23 / 2,24	2,22 / 2,22
	Zr-Chlor	2,29 / 2,30	2,28 / 2,29
	Zr-C _{cp} min/max	2,48 - 2,64	2,42 - 2,61
	Δ(Zr-C) esd/max		0,04 / 0,07
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	130°	132°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	117° 113°	109° 111°

54		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,22	2,21 / 2,22
	Zr-Chlor	2,31	2,28
	Zr-C _{cp} min/max	2,45 - 2,60	2,40 - 2,64
	Δ(Zr-C) esd/max		0,05/0,08
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	125°	129°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	68°	64°

(^t BuC ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,22	2,22
	Zr-Chlor	2,46	2,42
	Zr-C _{cp} min/max	2,47 - 2,58	2,44 - 2,60
	Δ(Zr-C) esd/max		0,02 / 0,03
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	129°	131°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	175°	161°

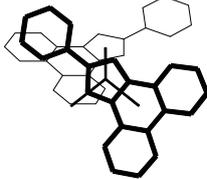
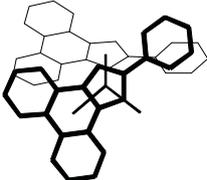
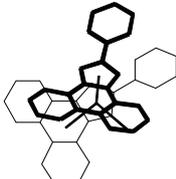
(^t Bu ₂ C ₅ H ₃) ₂ ZrCl ₂		Kristallstruktur	Rechnung
	Zr-Centroid	2,25	2,24
	Zr-Chlor	2,44	2,41
	Zr-C _{cp} min/max	2,47 - 2,62	2,47 - 2,61
	Δ(Zr-C) esd/max		0,02 / 0,03
	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	130°	133°
	C _{Ph,1} -Z _{Cp,1} -Z _{Cp,2} -C _{Ph,2}	29°	87°

4.4 Strukturelle Daten berechneter Komplexe

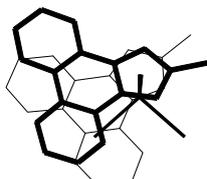
Z_{Cp} steht für den Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings, bzw. des koordinierten Fünfrings der Indenyl- oder Cyclopenta[1]phenanthrenliganden. Die „Burger-Verzerrung“ ist die

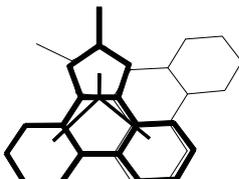
Abweichung der Winkelhalbierenden des $ZrCl_2$ -, bzw. $ZrBn_2$ -Fragments von der durch das Zirkonzentrum und die Schwerpunkte der Cyclopentadienylnringe aufgespannten Ebene, also die Rotation des ZrX_2 -Fragments in der äquatorialen Ebene aus der idealen tetraedrischen Koordination.^{335,336}

4.4.1 Bis(Phenylcyclopenta[*l*]phenanthren)zirkondichlorid, 50

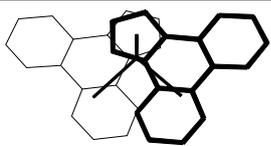
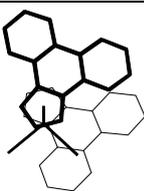
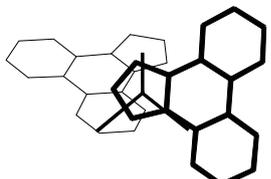
Rotamer A		Rotamer B	
	52°/52°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	96°/96°
	-10°/-10°	Torsionsw. Phenylsubs.	3°/3°
	131°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	131°
	0	Burger-Verzerrung	0
Rotamer C		Rotamer D	
	-54°/98°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	169°/-57°
	11/-2	Torsionsw. Phenylsubs.	-6°/34°
	130°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	133°
	1°	Burger-Verzerrung	0,4°
Übergangszustand F		Übergangszustand E	
	-6°/55°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	138°/65°
	-10°/-34°	Torsionsw. Phenylsubs.	-5°/-27°
	133°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	132,5°
	2,5°	Burger-Verzerrung	0,4°

4.4.2 Bis(Methylcyclopenta[*l*]phenanthren)zirkondichlorid, 49.

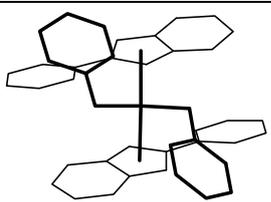
Rotamer A		Rotamer B	
	54°/54°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	83°/83°
	132°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	131°
	-	Burger-Verzerrung	-
	22,48	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	23,69
Rotamer C		Rotamer D	
	-48°/77°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	-65°/170°
	131°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	133°
	1,3°	Burger-Verzerrung	0,7°
	24,04	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	24,12

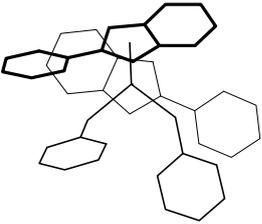
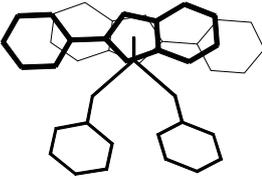
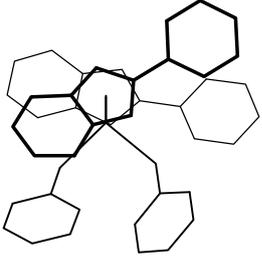
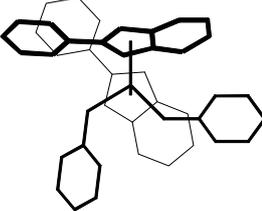
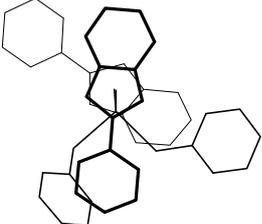
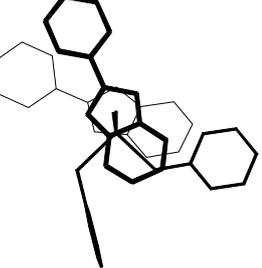
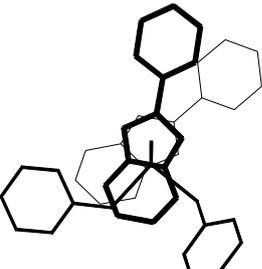
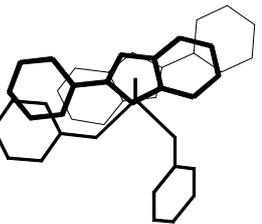
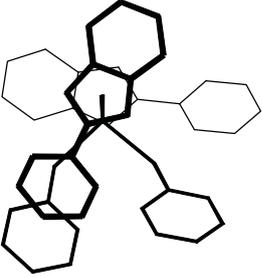
Übergangszustand F		Übergangszustand E	
	2°/60°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	137°/70°
	133°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	133°
	0,6°	Burger-Verzerrung	0,8°
	29,2	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	27,4

4.4.3 Dicyclopenta[*l*]phenanthrenzirkondichlorid, 48

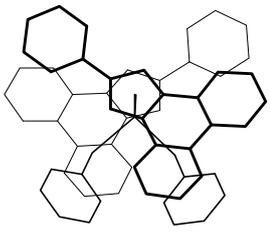
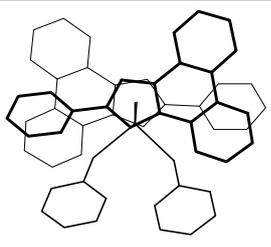
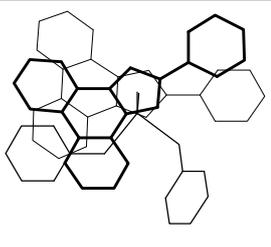
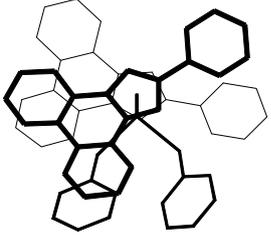
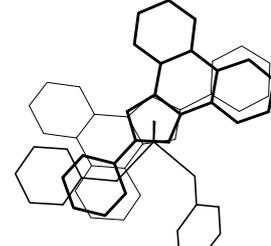
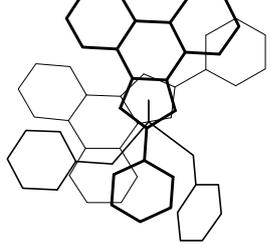
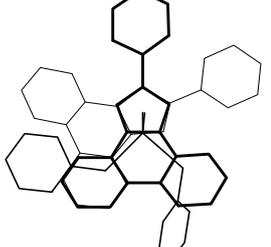
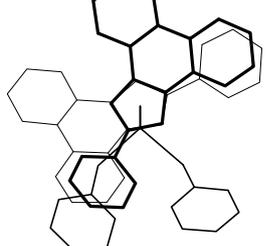
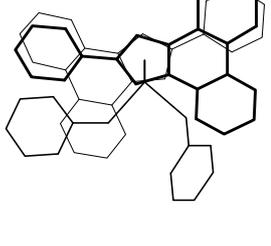
Rotamer A		Rotamer B	
	52°/52°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	92°/-49°
	130°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	131°
	-	Burger-Verzerrung	2°
	25,3	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	23,9
Rotamer C		Rotamer D	
	158°/-49°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	40°/5°
	132°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	131°
	1,1°	Burger-Verzerrung	0,6°
	23,3	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	26,9
Übergangszustand F			
	25°/50°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	
	131°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	
	0,5	Burger-Verzerrung	
	25,8	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	

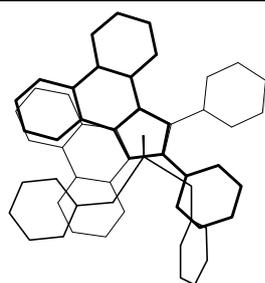
4.4.4 Bis(Phenylindenyl)zirkondibenzyl, 45B

Rotamer A ₁		Rotamer A ₂	
	55°/60°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	46°/42°
	-12°/-11°	Torsionsw. Phenylsubs.	8°/-25°
	-48°/-37°	$Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$	63°/-54°
	129°	$Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$	132°
	0,2°	Burger-Verzerrung	2,5°
	14,6	$E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	18,5

Rotamer B₁			Rotamer B₂	
	115°/115°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	-96°/-94°	
	18°/18°	Torsionsw. Phenylsubs.	-2°/1°	
	-56°/-56°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}	-54°/-53°	
	131°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	130°	
	-	Burger-Verzerrung	-0,4°	
	18,7	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	18,8	
Rotamer C₁			Rotamer C₂	
	101°/-57°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	92°/-40°	
	-2°/10°	Torsionsw. Phenylsu.	-3°/5°	
	-165°/-178°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}	-160°/72°	
	130°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	133°	
	0,9°	Burger-Verzerrung	5°	
	16,24	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	20,8	
Rotamer D			Übergangszustand E₁	
	172°/-51°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	63°/-19°	
	-6°/29°	Torsionsw. Phenylsubs.	-21°/-10°	
	-165°/87°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}	-95°/76°	
	134°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	133°	
	-3°	Burger-Verzerrung	3°	
	19,55	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	22,26	
Übergangszustand E₂			Übergangszustand F₁	
	-10°/47°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	100°/64°	
	-17°/-37°	Torsionsw. Phenylsubs.	-11°/-19°	
	65°/-45°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}	81°/-63°	
	133°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}	132°	
	-2,6°	Burger-Verzerrung	0,1°	
	22,19	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	25,2	
Übergangszustand F₂				
	157°/101°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2		
	-12°/18°	Torsionsw. Phenylsubs.		
	-59°/-40°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}		
	132°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}		
	0,3	Burger-Verzerrung		
	23,4	E _{Hyperchem} [kcal/mol]		

4.4.5 Bis(Phenylcyclopenta[*l*]phenanthren)zirkondibenzyl, 50B

Rotamer A₁			Rotamer A₂	
	58°/43° -7°/5° -62°/72° 131° 3,5° 29,82	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2 Torsionsw. Phenylsubs. $Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$ $Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ Burger-Verzerrung $E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	54°/54° -11°/-11° -38°/-38° 131° - 31,02	
Rotamer B			Rotamer C₁	
	102°/93° 20°/12° -46°/-50° 132° 0,2° 33,34	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2 Torsionsw. Phenylsubs. $Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$ $Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ Burger-Verzerrung $E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	91°/-55° -2°/7° -157°/71° 132° 6° 31,36	
Rotamer C₂			Rotamer D₁	
	102°/-56° 1°/11° -165°/-169° 131° 1,2° 31,29	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2 Torsionsw. Phenylsub. $Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$ $Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ Burger-Verzerrung $E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	144°/61° -13°/-23° 70°/-64° 133° 3,5° 32,18	
Rotamer D₂			Übergangszustand E	
	177°/61° 1°/-24° 70°/-65° 134° 3,6° 32,1	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2 Torsionsw. Phenylsub. $Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$ $Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ Burger-Verzerrung $E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	63°/0° -8°/-14° -91°/74° 134° 3,4 37,76°	
Übergangszustand F₁			Übergangszustand F₂	
	157°/64° -11°/-29° -55°/-38° 134° 0,1° 40,94	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2 Torsionsw. Phenylsub. $Z_{Cp}-Zr-CH_2-C_{Ar}$ $Z_{Cp}-Zr-Z_{Cp}$ Burger-Verzerrung $E_{Hyperchem}$ [kcal/mol]	90°/63° 2°/-29° 87°/-60° 131° 3,7° 40,87	

Übergangszustand F₃

-137°/66°	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2
12°/-2°	Torsionsw. Phenylsub.
86°/-89°	Z _{Cp} -Zr-CH ₂ -C _{Ar}
134°	Z _{Cp} -Zr-Z _{Cp}
6°	Burger-Verzerrung
41,25	E _{Hyperchem} [kcal/mol]

4.4.6 Bis(phenylcyclopenta[*l*]phenanthryl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)

Rotamer	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	Rotamer	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	E _{Hyperchem} [kcal/mol]
A ₁	50°/56°	28,33	C ₄	-58°/101°	28,81
A ₂	-56°/-50°	27,97	E ₁₄	-7°/57°	35,67
C ₁	53°/-96°	29,91	F ₁₁	65°/132	34,73
C ₂	98°/-53°	29,95	F ₁₃	165°/66°	33,49
C ₃	-101°/58°	29,17	F ₂₄	-62°/-165°	34,16

4.4.7 Bis(phenyl-Indenyl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)

Rotamer	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	E _{Hyperchem} [kcal/mol]	Rotamer	Torsionswinkel Φ_1/Φ_2	E _{Hyperchem} [kcal/mol]
A ₁	59° / 63°	13,52	C ₄	-64°/102°	13,26
A ₂	-63°/-56°	13,39	E ₁₄	2° / 87°	19,53
C ₁	69°/-109°	14,74	F ₁₃	-134°/79°	17,37
C ₂	109°/-69°	15,14	F ₂₄	-90°/-160°	18,15
C ₃	-102°/64°	13,45			

VII. Zusammenfassung

Als erstes wurde die Verdrängung des Anions $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ aus *inner-sphere* Ionenpaaren durch neutrale Lewis Basen untersucht (Kapitel II). Sowohl die Gleichgewichtslage als auch die Kinetik der Substitutionsreaktion mit Dibutylether konnten für eine Reihe von verschieden substituierten Zirkonocenkomplexen bestimmt werden. Während sich die Gleichgewichtskonstanten zwischen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**6a**) und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{ZrMe}^+\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**12a**) nur um einen Faktor von 5 unterscheiden, ist die Geschwindigkeitskonstante der Substitution für **6a** um einen Faktor von 120.000 größer als für **12a**. Unabhängig von der Natur der Lewis-Base wurden folgende Eigenschaften der Substitutionsreaktion festgestellt :

- In einem *outer-sphere* Ionenpaar bleibt das Anion an das durch die Lewis-Base koordinativ gesättigte Kation elektrostatisch gebunden. Die Ausbildung „freier“, solvatisierter Zirkonocenkationen wird nicht beobachtet.
- In allen Fällen wird ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung für den Austausch beobachtet, d. h. erster Ordnung jeweils in Zirkonocen- und Lewis-Basen-Konzentration.
- Die Verdrängung des Anions verläuft regioselektiv in der Weise, daß die Lewis-Base die selbe Koordinationsstelle besetzt, aus der das Anion austritt. Bei der Substitution findet kein Wechsel der Koordinationsseite der Methylgruppe statt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde für die Anionsubstitution ein assoziativer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem pentakoordinierte Zirkonocenkomplexe als Intermediate oder Übergangszustände der Substitutionsreaktion auftreten.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde die Zugänglichkeit pentakoordinierter Komplexe, ihre Reaktivität und die Übertragbarkeit dieses assoziativen Mechanismus auf Olefine untersucht (Kapitel III). Stabile pentakoordinierte Intermediate ergaben sich für einen Angriff von Olefinen (und auch Lewis-Basen wie Me_2O) in der zentralen Position zwischen Anion und Alkylgruppe; ein lateraler Angriff von der Methylseite ist energetisch ungünstiger. Die Bildungsenergien pentakoordinierter Intermediate bei der Reaktion mit Me_2O als Lewis-Base korrelieren für unterschiedliche Ligandstrukturen zufriedenstellend mit den experimentell bestimmten freien Aktivierungsenthalpien der Anionsubstitution mit Dibutylether. Der Ersatz der Zirkon-gebundenen Methylgruppe durch eine Ethylgruppe hat kaum Einfluß auf die berechnete Stabilität pentakoordinierter Olefinkomplexe. Bei zunehmender Substitution des Ligandgerüsts ist die Ausbildung eines pentakoordinierten Komplexes für Propen als Lewis-Base ungünstiger als für Ethen: Hieraus kann eine geringere Geschwindigkeit der Reaktion von Propen als von Ethen mit *inner-sphere* Ionenpaaren abgeleitet werden, obwohl die Bildung der Substitutionsprodukte mit *outer-sphere*-gebundenem Anion für Propen energetisch günstiger ist als für Ethen. Außer der Substitution des Anions kann, vom *inner-sphere* Ionenpaar ausgehend, auch eine Einschiebung des Olefins in die Zirkon-Alkyl-Bindung oder eine Wasserstoffübertragungsreaktion entweder auf das Zirkonzentrum oder auf ein koordiniertes Olefin erfolgen. Die niedrigste Aktivierungsenergie wurde für die Olefininsertion berechnet. Wasserstoffübertragungsreaktionen hingegen erwiesen sich als energetisch deutlich ungünstiger. Das Auftreten dieser Nebenreaktionen bei der Substitution des Anions erscheint daher unwahrscheinlich.

Gebrochen-rationale Reaktionsordnungen in der Monomerkonzentration, die in Polymerisationsexperimenten immer wieder gefunden werden, sind nach den Ergebnissen kinetischer Simulationen (Kapitel IV) nur erklärbar, wenn angenommen wird, daß polymerisationsinaktive Spezies auftreten, die durch ein Monomerteilchen reaktiviert werden müssen. Ein Beispiel hierfür sind die in Kapitel II und III untersuchten *inner-sphere* Ionenpaare. Wenn die maximale Ordnung in der Monomerkonzentration in den gebrochen-rationale Geschwindigkeitsgesetzen von 2 auf 3 erhöht wird, verbessert sich die Übereinstimmung mit den

experimentellen Daten signifikant. Diese Erhöhung der formalen Reaktionsordnung ist damit erklärbar, daß - zusätzlich zum Auftreten einer desaktivierten Spezies - ein zweites Olefin am Insertionsmechanismus beteiligt ist. Ein solches zusätzliches Monomerteilchen kann entweder an einem bimolekularen Übergangszustand der Insertion beteiligt sein, einen Bisolefin-komplex als Reaktionsintermediat ausbilden oder ein reaktives Intermediat abfangen.

Eine zufriedenstellende Übereinstimmung der in den Simulationen erhaltenen Reaktions- und Aktivierungsenergien mit Ergebnissen von experimentellen und *molecular-modeling* Studien wurde allerdings nur erhalten, wenn zusätzlich zu einem Olefin-freien, polymerisations-inaktiven, Komplex ein weiterer inaktiver Komplex postuliert wurde, der ein Olefin koordiniert enthält. Beispiele für solche Komplexe sind die in Kapitel II postulierten und in Kapitel III rechnerisch charakterisierten pentakoordinierten Intermediate. Für die Bildung eines pentakoordinierten Intermediats und eines *outer-sphere* Komplexes bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ mit Ethen wurden vergleichbare Reaktionsenergien von $\Delta E = 5 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Während pentakoordinierte, kationische Komplexe mit zwei koordinierten Lewis-Basen kristallographisch und spektroskopisch beobachtet worden sind, gibt es bisher keinen experimentellen Nachweis für die Existenz pentakoordinierter Komplexe mit einem koordiniertem Anion.

Die Kombination der in den Kapiteln II-IV erhaltenen Ergebnisse ergibt folgendes Bild für den Polymerisationsmechanismus:

- Ionenpaare mit einem koordinierten Anion oder mit einem koordinierten TMA-Molekül sind unter Polymerisationsbedingungen vermutlich die thermodynamisch stabilsten Spezies. Offenbar wird nur bei einem kleinen Prozentsatz des Katalysators das Anion durch ein Olefin verdrängt. In den so gebildeten *outer-sphere* Ionenpaaren mit einem koordinierten Olefin bleibt das Anion elektrostatisch gebunden, blockiert aber keine Koordinationsstelle, so daß die Insertionsreaktion nach dem für die kationischen Komplexe ermittelten Mechanismus abläuft.
- In Konkurrenz zur Anionsubstitution kann eine Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung erfolgen, ohne daß das Anion dissoziiert. Diese ist energetisch jedoch ungünstiger als die Bildung eines Olefin-Komplexes mit *outer-sphere*-gebundenem Anion und anschließende Insertion.

- Die Ergebnisse in Kapitel II deuten darauf hin, daß die Verdrängung des Anions langsamer ist als die Olefininsertion. Dies schließt eine Rekoordination des Anions nach jedem Insertionsschritt aus.
- Polymerkettenlängen, die mit verschiedenen Komplexen erhaltenen wurden, korrelieren mit der Geschwindigkeit, mit der das Anion in analogen Lewis-Basen-koodinierten Komplexen rekoordiniert, mit. Dies deutet darauf hin, daß das Anion am Mechanismus des Kettenabbruchs beteiligt ist. Ein Wasserstofftransfer von der Alkylkette eines *inner-sphere* Ionenpaars auf ein Olefin oder auf das Metallzentrum ist nach den Ergebnissen von Kapitel III unwahrscheinlich. Kettentransferreaktionen finden daher vermutlich in den *outer-sphere* Ionenpaaren statt, wobei die Lewis-Basizität des Anions die darauf folgende assoziative Verdrängung des Polyolefins im Vergleich zur Reinsertion in die Zirkon-Hydrid-Bindung begünstigt.

Der Mechanismus der Rotationsisomerisierung unverbrückter Zirkonocenkomplexe konnte mittels eines eigens für diese Komplexe entwickelten Kraftfelds in Kapitel V aufgeklärt werden. Die berechneten Rotationsbarrieren von Zirkonocendichlorid- und -dibenzylkomplexen stimmen mit experimentell erhaltenen Aktivierungsenthalpien gut überein. Zwischen den Isotaktizitäten der Polymere, die mit verschiedenen Zirkonocendichloridkomplexen erhalten wurden, und den für diese Komplexe berechneten Rotationsbarrieren wurde ein qualitativer Zusammenhang gefunden. Die Einflüsse verschiedener Substituenten am Ligandgerüst konnten quantifiziert und systematisiert werden.

VIII. Literaturverzeichnis

- 1 Theopold, K. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 15.
- 2 Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- 3 Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, H.; Kaminsky, W.; Merk, A.; Mottweiler, R.; Pein, J. S. H.; Vollmer, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- 4 Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J. u. W. R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- 5 Sinn, H. u. K. W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *19*, 99.
- 6 Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.-H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
- 7 Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1253.
- 8 Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- 9 Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- 10 Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- 11 Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- 12 Möhring, P. C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- 13 Aulbach, M.; Küber, F. *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
- 14 Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- 15 Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- 16 Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- 17 Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- 18 Bochmann, M. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206.
- 19 Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1435.
- 20 Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V. R.; Kleinschmidt, R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457.
- 21 Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
- 22 Navaro, O. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 1047.
- 23 Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- 24 Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823.
- 25 Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- 26 Breslow, D. S. Pat. Appl. 537039, 1955.
- 27 Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Paris)* **1957**, *39*, 2975.
- 28 Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- 29 Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
- 30 Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120.
- 31 Long, W. P.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953.
- 32 Natta, G.; Mazzanti, G. *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86.
- 33 Sinn, H.; Patat, F. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 805.
- 34 Reichert, K. H.; Schubert, E. *Makromol. Chem.* **1969**, *123*, 58.
- 35 Reichert, K. H.; Berthold, J.; Dornow, V. *Makromol. Chem.* **1969**, *121*, 258.
- 36 Meyer, K.; Reichert, K. H. *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 175.
- 37 Reichert, K. H. *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *13*, 177.
- 38 Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 764.
- 39 Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. *Kolloid. Z. Z. Polym.* **1968**, *228*, 43.
- 40 Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 339.
- 41 Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. *Polymerization*; Verlag Chemie: Weinheim, **1969**.

- 42 Zefirova, A. K.; Shilov, A. E. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, 136, 599.
- 43 Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. *J. Polym. Sci., Part C* **1967**, 16, 2333.
- 44 Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 107, 1718.
- 45 Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- 46 Bochmann, M.; Wilson, L. M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1610.
- 47 Bochmann, M.; Wilson, L. M.; H. M. B.; Short, R. L. *Organometallics* **1987**, 6, 2556.
- 48 Parkin, G.; Bunel, E.; Burger, B. J.; Trimmer, M. S.; van Asselt, A.; Bercaw, J. E. *J. Mol. Cat.* **1987**, 41, 21.
- 49 Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566.
- 50 Laverty, D. T.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79, 869.
- 51 Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- 52 Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- 53 Krauledat, H.; Brintzinger, H.-H. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1459.
- 54 Piers, W. E.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9406.
- 55 Burger, B. J.; Cotter, W. D.; Coughlin, E. B.; Chacon, S. T.; Hajela, S.; Herzog, T. A.; Köhn, R. O.; Mitchel, J. P.; Piers, W. E.; Shapiro, P. J.; Bercaw, J. E. In *Ziegler Catalysts*; R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer: Berlin, **1995**; 317.
- 56 Coughlin, E. B.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7606.
- 57 Leclerc, M. K.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1651.
- 58 Leclerc, M. K.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9024.
- 59 Cossee, P. *Tetrah. Lett.* **1960**, 17, 12.
- 60 Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- 61 Cossee, P.; Arlman, E. J. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- 62 Green, M. L. H. *Pure Appl. Chem.* **1972**, 30, 373.
- 63 Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604.
- 64 Castonguay, L. A.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5832.
- 65 Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2359.
- 66 M. H. Prosenc; C. Janiak; H. H. Brintzinger *Organometallics* **1992**, 11, 4036.
- 67 Janiak, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 63.
- 68 Axe, F. U.; Coffin, J. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2567.
- 69 Meier, R. J.; van Dormaele, G. H. J.; Iarlori, S.; Buda, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7274.
- 70 Weiss, H.; Ehrig, M.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4919.
- 71 Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, 13, 2252.
- 72 Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, 13, 432.
- 73 Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12793.
- 74 Woo, T. K.; Ziegler, T. In *Ziegler Catalysts*; R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; 291.
- 75 Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1995**, 14, 746.
- 76 Cruz, V.; Martínez-Salazar, J. *Polymer* **1996**, 37, 1663.
- 77 Margl, P.; Lohrenz, J. C. W.; Ziegler, T.; Blöchl, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4434.
- 78 Støvneng, J. A.; Rytter, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 277.
- 79 Thorshaug, K.; Støvneng, J. A.; Rytter, E.; Ystenes, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 7149.
- 80 Moscardi, G.; Piemontesi, F.; Resconi, L. *Organometallics* **1999**, 18, 5264.
- 81 Prosenc, M.-H.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1999**, Chapter 3; 223.
- 82 Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Krüger, C.; Noe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7594.
- 83 Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y.-H.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 628.
- 84 Erker, G.; Temme, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4004.
- 85 Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Wingbermühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590.
- 86 Krüger, C.; Lutz, F.; Nolte, M.; Erker, G.; Aulbach, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 79.
- 87 Erker, G.; Mollenkopf, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, 173.
- 88 Erker, G.; Mollenkopf, C.; Grehl, M.; Schonecker, B. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2341.
- 89 Erker, G.; Fritze, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 199.
- 90 Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- 91 Erker, G.; Korek, U.; Petrenz, R.; Rheingold, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 215.
- 92 Hagihara, H.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2439.

- 93 Naga, N.; Mizunuma, K. *Polymer* **1998**, *39*, 2703.
- 94 Zambelli, A.; Ammendola, P.; Grassi, A.; Longo, P.; Proto, A. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2703.
- 95 Zambelli, A.; Longo, P.; Ammendola, P.; Grassi, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 731.
- 96 Zambelli, A.; Ammendola, P. In *Catalytic Polymerization of Olefins, Studies in Surface Science and Catalysis*; T. Keii, K. Soga, Eds.; Elsevier: New-York, **1986**; 329.
- 97 Zambelli, A.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1982**, *15*, 831.
- 98 Zambelli, A.; Pellicchia, C. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 1.
- 99 Zambelli, A.; Pellicchia, C.; Oliva, L. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 297.
- 100 Longo, P.; Grassi, A.; Pellicchia, C.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1015.
- 101 Sacchi, M. C.; Barsties, E.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Brintzinger, H.-H.; Stehling, U. *Macromolecules* **1997**, 1267.
- 102 Sacchi, M. C.; Barsties, E.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Brintzinger, H.-H.; Stehling, U. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3955.
- 103 Dahlmann, M.; Erker, G.; Nissinen, M.; Fröhlich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820.
- 104 van der Leek, Y.; Angermund, K.; Reffke, M.; Kleinschmid, R.; Goretzki, R.; Fink, G. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 585.
- 105 Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784.
- 106 Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687.
- 107 Cavallo, L.; Guerra, G.; Oliva, L.; Vacatello, M.; Corradini, P. *P. Polym. Commun.* **1989**, *30*, 16.
- 108 Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 766.
- 109 Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; W. Kaminsky, H. Sinn, Eds.; Springer: Berlin, **1988**; 337.
- 110 Corradini, P.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Villani, V. *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 173.
- 111 Venditto, V.; Guerra, G.; Corradini, P., F. R. *Polymer* **1990**, *31*, 530.
- 112 Cavallo, L.; Corradini, P.; Guerra, G.; Vacatello, M. *Polymer* **1991**, *32*, 1329.
- 113 Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Chirality* **1991**, *3*, 299.
- 114 Corradini, P.; Guerra, G. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 239.
- 115 Corradini, P.; Busico, V.; Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Venditto, V. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 433.
- 116 Guerra, G.; Cavallo, L.; Vacatello, M.; Venditto, V.; Corradini, P. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 237.
- 117 Hart, J. R.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6159.
- 118 Guerra, G.; Cavallo, L.; Moscardi, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2988.
- 119 Koga, N.; Yoshida, T.; Morokuma, K. In *Ziegler Catalysts*; G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; 275.
- 120 Corradini, P.; Guerra, G.; Cavallo, L. In *Metallocene Catalysts*; W. Kaminsky, J. Scheirs, Eds.; Wiley: New York, **1999**; Vol. 2; 3.
- 121 Ewen, J. A. *J. Mol. Cat.* **1998**, *128*, 103.
- 122 Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, *267*, 217.
- 123 Schnell, D.; Fink, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *39*, 131.
- 124 Fink, G.; Rottler, R. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 25.
- 125 Fink, G.; Rottler, R.; Kreiter, C. G. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *96*, 1.
- 126 Fink, G.; Zoller, W. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3265.
- 127 Fink, G.; Schnell, D. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 15.
- 128 Fink, G.; Schnell, D. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 31.
- 129 Fink, G.; Fenzel, W.; Mynott, R. *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 158.
- 130 Mynott, R.; Fink, G.; Fenzl, W. *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1.
- 131 Eisch, J. J.; Piotrowski, A. M.; Brownstein, S. K.; Gabe, E. J.; Lee, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219.
- 132 Eisch, J. J.; Bolelawski, M. P.; Piotrowski, A. M. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; W. Kaminsky, H. Sinn, Eds.; Springer: Berlin, **1988**; 371.
- 133 Eisch, J. J.; Caldwell, K. R.; Werner, S.; Krüger, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 3417.
- 134 Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Zheng, G.-X. *Organometallics* **1993**, *12*, 3856.
- 135 Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Gurtzgen, S.; Rieger, R.; Uzick, W. In *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*; K. Soga, M. Terano, Eds.; Elsevier: Tokyo, **1994**; 221.
- 136 Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Shi, X.; Wu, S.-C. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 221.
- 137 Fischer, D. *Dissertation, Universität Freiburg*, **1992**.
- 138 Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 15.

- 139 Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 21.
- 140 Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 97.
- 141 Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J. C.; Modder, J. F.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7538.
- 142 Carvill, A.; Tritto, I.; Locatelle, P.; Sacchi, M. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7056.
- 143 Margl, P. M.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 4997.
- 144 Lieber, S.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **2000**, *19*, 377.
- 145 Camurati, I.; Fait, A.; Piemontesi, F.; Resconi, L.; Tartarini, S. .
- 146 Jeske, G.; Lauke, H.; Schock, L. E.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103.
- 147 Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- 148 Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 362.
- 149 Richardson, D. E.; Alameddin, G. N.; Ryan, M. F.; Hayes, T.; Eyler, J. R.; Siedle, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11244.
- 150 Horton, A. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2675.
- 151 Resconi, L. *J. Mol. Cat.* **1999**, *146*, 147.
- 152 Resconi, L. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 421.
- 153 Resconi, L. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1999**, *146*, 167.
- 154 Lieber, S. *Dissertation, Universität Konstanz*; C. Müller: Konstanz, **1999**.
- 155 Kaminsky, W.; Steiger, R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- 156 Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- 157 Khrushch, N. E.; Dyachkovskii, F. S.; Marin, V. P.; Bravaya, N. M. *Kinetics and Catalysis* **1997**, *38*, 350.
- 158 Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715.
- 159 Tritto, I.; Donetti, R.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1247.
- 160 Yang, X.; Stern, C. C.; Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- 161 Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, C1.
- 162 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 91.
- 163 Haselwander, T.; Beck, S.; Brintzinger, H.-H. In *40 Years Ziegler Catalysts*; R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1993**; 181.
- 164 Beck, S.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H.; Goretzki, R.; Herfert, N.; Fink, G. *J. Mol. Cat.* **1996**, *111*, 67.
- 165 Chen, Y. X.; Stern, C. L.; Yang, S. T.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (49), 12451.
- 166 Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Stehling, U.; Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Langhauser, F. *Journal Polymer Sci.* **1995**, *33*, 1305.
- 167 Fait, A.; Resconi, L.; Guerra, G.; Corradini, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2104.
- 168 Long, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5312.
- 169 Dyachkovskii, F. S. In *Coordination Polymerisation*; J. C. W. Chien, Ed.; Academic Press: New York, **1967**; 199.
- 170 Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Zheng, G.-X. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 109.
- 171 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol Chem.* **1992**, *193*, 773.
- 172 Longo, P.; Oliva, L.; Grassi, A.; Pellicchia, C. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2357.
- 173 Long, W. P.; Breslow, D. S. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- 174 Alelyunas, Y. W.; Jordan, R. F.; Echols, S. F.; Borkowsky, S. L.; Bradley, P. K. *Organometallics* **1991**, *10*, 1406.
- 175 Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bradley, P. K.; Baenziger, N. *Organometallics* **1989**, *8*, 2892.
- 176 Borkowsky, S. L.; Jordan, R. F.; Hinch, G. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 1268.
- 177 Jordan, R. F.; Bradley, P. K.; Baenziger, N. C.; LaPointe, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289.
- 178 Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Dasher, W. E. *Organometallics* **1987**, *6*, 1041.
- 179 Alelyunas, Y. W.; Guo, Z.; LaPointe, R. E.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1993**, *12*, 544.
- 180 Jordan, R. F.; Guram, A. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.
- 181 Taube, R.; Krukowa, L. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, C9.
- 182 Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Teuben, J. H. *J. Mol. Cat.* **1990**, *62*, 277.
- 183 Ringelberg, S. N.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6082.
- 184 Beck, S.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1998**, *128*, 41.
- 185 Jordan, R. F. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 285.
- 186 Hlatky, G. G.; Turner, H. W.; Eckman, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.
- 187 M. Bochmann, A. J. Jagger, J. C. Nichols *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780.

- 188 A. D. Horton, J. H. G. Frijns *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1152.
- 189 Yang, X.; Stern, C. C.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- 190 Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (22), 10015.
- 191 Ewen, J. A.; Elder, M. J. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 179.
- 192 Jia, L.; Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, 16, 842.
- 193 Li, L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1998**, 17, 3996.
- 194 Chen, Y.-X. E.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6287.
- 195 Bochmann, M.; Sarsfield, M. J. *Organometallics* **1998**, 17, 5908.
- 196 Gomez, R.; Green, M. L. H.; Haggitt, J. L. *Chem. Comm.* **1994**, 2607.
- 197 Gomez, R.; Green, M. L. H.; Haggitt, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 939.
- 198 Guzei, I. A.; Stockland Junior, R. A.; Jordan, R. F. *Acta Cryst., Sect. C* **2000**, 56, 635.
- 199 Bochmann, M.; Lancaster, S. J.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *Organometallics* **1994**, 13 (6), 2235.
- 200 Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E.; Biradha, K.; Desiraju, G. R. *Organometallics* **1997**, 16, 1846.
- 201 Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E.; Calhorda, M. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 462.
- 202 H. W. Turner Eur. Pat. Appl. 0,277,004 A1, 1988.
- 203 Turner, H. W.; Hlatky, G. G. Eur. Pat. Appl. 0,277,003, 1988.
- 204 Hlatky, G. G.; Upton, D. J.; Turner, H. W. PCT Int. Appl. 91/09882, 1991.
- 205 Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
- 206 Ewen, J. A.; Elder, M. J. Eur. Patent Appl. 0,427,637, 1991.
- 207 Giannetti, E.; Nicoletti, G.; Mazzochi, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1985**, 23, 2117.
- 208 Pasykiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, 9, 429.
- 209 Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L. *Macromolecules* **1990**, 23, 4489.
- 210 Siedle, A. R.; Newmark, R. A.; Lamanna, W. M.; Schroepfer, J. N. *Polyhedron* **1990**, 9, 301.
- 211 Tritto, I.; Sacci, M. C.; Locatelli, P.; Li, S. X. *Macromol. Chem. Phys.* **1990**, 197, 1543.
- 212 Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112.
- 213 Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 115.
- 214 Siedle, A. R.; Lamanna, W. M.; Newmark, R. A.; Stevens, J.; Richardson, D. E.; Ryan, M. *Macromol. Symp.* **1993**, 66, 215.
- 215 Sugano, T.; Matsubara, K.; Fujita, T.; Takahashi, T. *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 93.
- 216 Bliemeister, J.; Hagendorf, W.; Harder, A.; Heitman, B.; Schimmel, I.; Schmedt, E.; Schnuchel, E.; Sinn, H.; Tikwe, L.; von Thienen, N.; Urlass, K.; Winter, H.; Zarncke, O. In *Ziegler Catalysts*; G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer Verlag: Berlin, **1995**; 57.
- 217 Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6465.
- 218 Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 27.
- 219 Sinn, H.; Kaminsky, W.; Hoker, H. *Alumoxanes; Macromol. Symposia*; Hüthig & Wepf: Heidelberg, **1995**; Vol. 97.
- 220 Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E. *Polymer Reaction Engineering* **1995**, 3, 131.
- 221 Srinivasa Reddy, S.; Sivaram, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 309.
- 222 Tritto, I.; Sacci, M. C.; Locatelli, P.; Li, S. X. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1537.
- 223 Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3845.
- 224 Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1451.
- 225 Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. A.; Peel, P. H. *Organometallics* **1998**, 17, 1941.
- 226 Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Mladenov, C.; Pedoutour, J. N.; Peruch, F. *Polym. Int.* **1999**, 48, 257.
- 227 Eilertsen, J. L.; Rytter, E.; Ytenes, M. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*; W. Kaminsky, Ed.; Springer Verlag: Berlin, **1999**; 136.
- 228 Sinn, H.; Schimmel, I.; Ott, M.; von Thienen, N.; Harder, A.; Hagendorf, W.; Heitmann, B.; Haupt, E. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*; W. Kaminsky, Ed.; Springer Verlag: Berlin, **1999**; 105.
- 229 Talsi, E. P.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Babushkin, D. E.; Shubin, A. A.; Zakharov, V. A. *J. Mol. Cat.* **1999**, 139, 131.
- 230 Tritto, I.; Donetti, R.; Sacci, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 264.
- 231 Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 558.

- 232 Rytter, E.; Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Ott, M.; Stvneng, J. A.; Liu, J. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 23.
- 233 Wieser, U.; Brintzinger, H.-H. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 3.
- 234 Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I.; Panchenko, V. N. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 63.
- 235 Zurek, E.; Woo, T. K.; Firman, T. K.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361.
- 236 Zurek, E.; Woo, T. K.; Firman, T. K.; Ziegler, T. *Modeling Methylaluminoxane (MAO) In Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 109.
- 237 Zurek, E.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3279.
- 238 Deck, P. A.; Beswick, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772.
- 239 Wieser, U.; Brintzinger, H.-H. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 3.
- 240 Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Curtis, S.; Cheng, H. N. In *Catalytic Olefin Polymerization*; T. Keij, K. Soga, Eds.; Kodansha: Tokyo, **1990**; 439.
- 241 S. Hahn, G. Fink *Macromol. Rapid Comm.* **1997**, *18*, 117.
- 242 Rhodes, B.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 1931.
- 243 Giardello, M. A.; Eisen, M. S.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12114.
- 244 Giardello, M. A.; Eisen, M. S.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3326.
- 245 Pino, P.; Cioni, P.; Galimberti, M.; Wei, J.; Piccolrovazzi, N. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; W. Kaminsky, H. Sinn, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1988**; 269.
- 246 Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3239.
- 247 J. A. Ewen, M. J. E. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 179.
- 248 Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* **1994**, *32* (12), 2387.
- 249 Shiomura, T.; Kohno, M.; Inoue, N.; Yokote, Y.; Asanuma, T.; Sugimoto, R.; Kimura, S.; Abe, M. In *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*; K. Soga, M. Terano, Eds.; Elsevier: Tokyo, **1994**; 327.
- 250 Vizzini, J. C.; Chien, J. C. W.; Babu, G. N.; Newmark, R. A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2049.
- 251 Chen, X.-Y.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582.
- 252 Naga, N.; Mizunuma, K. *Macromol. Rapid Comm.* **1997**, *18*, 581.
- 253 Yano, A.; Kaneko, T.; Sato, M.; Akimoto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2127.
- 254 Sun, Y.; Metz, M. V.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1625.
- 255 Ewen, J. A. In *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*; K. Soga, M. Terano, Eds.; Elsevier: Tokyo, **1994**; 405.
- 256 Beck, S.; Geyer, A.; Brintzinger, H.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2477.
- 257 Beck, S.; Lieber, S.; Schaper, F.; Geyer, A.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1483.
- 258 Liu, Z.; Somsok, S.; White, C. B.; Rosaaen, K. A.; Landis, C. R. *persönliche Mitteilung*.
- 259 Temme, B.; Erker, G.; Karl, J.; Luftmann, H.; Fröhlich, R.; Kotila, S. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867.
- Karl, J.; Erker, G.; Fröhlich, R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 59. Ahlers, W.; Erker, G.; Fröhlich, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 889. Karl, J.; Dahlmann, M.; Erker, G.; Bergander, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643. Karl, J.; Erker, G. *J. Mol. Cat.* **1998**, *128*, 85. Dahlmann, M.; Erker, G.; Berander, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986.
- 260 Wu, Z.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867. Carpentier, J.-F.; Wu, Z.; Lee, C. W.; Strömberg, S.; Christopher, J. N.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7750.
- 261 Casey, C. P.; Carpenetti II, D. W.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9483.
- 262 Charles P. Casey and Donald W. Carpenetti II *Organometallics* **2000**, *19*, 3970.
- 263 Galakhov, M. V.; Heinz, G.; Royo, P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 17.
- 264 Beck, S. *Dissertation, Universität Konstanz*; Hartung-Gorre-Verlag: Konstanz, **1998**.
- 265 Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910.
- 266 Hlatky, G. G.; Eckman, R. R.; Turner, H. W. *Organometallics* **1992**, *11*, 1413.
- 267 Schmidbaur, H. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980.
- 268 Ittel, S. D.; Johnson, L. K. , B. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- 269 Döring, S.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O.; Bergander, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 2183.
- 270 Guo, Z. Y.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1424.
- 271 Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 111.

- 272 Spence, R. E. v. H. , P. D. J.; Piers, W. E.; MacDonald, M.-A. , Z. M. J.; Rettig, S. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1337.
- 273 Bosch, B. E.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Organometallics* **1997**, *16*, 5449.
- 274 Schubert, D. M.; Harwell, D. E.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 721.
- 275 Dahl, T. *Acta Cryst. C* **1985**, *41*, 931.
- 276 Ebina, A.; Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Comm.* **1999**, 233.
- 277 Bock, H.; Ziemer, K.; Nather, C.; Schodel, H.; Kleine, M.; Sievert, M. *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1538.
- 278 Tjaden, E. B.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1995**, *14*, 371.
- 279 Jordan, R. F.; Taylor, D. F.; Baenziger, N. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 1546.
- 280 Perrin, C. L.; Dwyer, T. J. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935.
- 281 Siedle, A. R. *Proc. Met. Con. 1993*; Catalyst Consultants Inc.: Spring House, PA, **1993**; 351.
- 282 Siedle, A. R.; Newmark, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 119.
- 283 Deck, P. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128.
- 284 Børve, K. J.; Jensen, V. R.; Karlsen, T.; Støvneng, J. A.; Swang, O. *J. Mol. Model.* **1997**, *3*, 193.
- 285 Wendt, O. F.; Bercaw, J. E. *pers. Mitteilung* **2001**.
- 286 Vanka, K.; Chan, M. S. W.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1841.
- 287 Fischer, D.; Mühlaupt, R. *Makromol. Chem.* **1994**, *195*, 1433.
- 288 Wester, T. S.; Johnsen, H.; Kittilsen, P.; Rytter, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1989.
- 289 Herfert, N. *Dissertation, MPI Mülheim*; Universität Düsseldorf, **1992**.
- 290 van der Leek, Y. *Dissertation*; Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf: Düsseldorf, **1996**.
- 291 Reffke, M. *Diplomarbeit, MPI Mülheim*, **1999**.
- 292 Kleinschmidt, R. *Dissertation, MPI Mülheim*; Wissenschaftsverlag: Aachen, **1999**.
- 293 Busico, V.; Cipullo, R.; Esposito, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (3), 116.
- 294 Spaleck, W.; Kuber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. P. *Organometallics* **1994**, *13*, 954.
- 295 Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brintzinger, H.-H.; Jüngling, S.; Mühlaupt, R.; Langhau- ser, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 964.
- 296 Karol, F. J.; Kao, S.-C.; Wasserman, E. P.; Brady, R. C. *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 797.
- 297 Suhm, J.; Schneider, M. J.; Mühlaupt, R. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1998**, *128*, 215.
- 298 Jensen, V. R.; Børve, K. J. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 947.
- 299 Tschinke, V.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1990**, *11*, 8051.
- 300 Klapötke, T. M.; Schulz, A. *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*; Spektrum, Akad. Verl.: Heidelberg, **1996**.
- 301 Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*; McGraw-Hill: New York, **1974**; Vol. 4.
- 302 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 303 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.
- 304 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053.
- 305 Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 306 Becke, A. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *23*, 1915.
- 307 Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 308 Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- 309 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- 310 Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244.
- 311 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- 312 Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Mol. Str. (Theochem)* **1999**, *461-462*, 121.
- 313 Das, P. K.; Dockter, D. W.; Fahey, D. R.; Lauffer, D. E.; Hawkins, G. D.; Li, J.; Zhu, T.; Cremer, C. J.; Truhlar, D. G.; Dapprich, S.; Froese, R. D. J.; Holthausen, M. C.; Liu, Z.; Mogi, K.; Vibroschchikov, S.; , D. G. M.; Morokuma, K. *Ethylene Polymerization by Zirconocene Catalysis In ransition State Modeling for Catalysis*; D. G. Truhlar, K. Morokuma, Eds.; ACS: Washington, D. C., **1999**; 208.
- 314 Fan, L.; Harrison, D.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2018.
- 315 Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91.
- 316 Deng, L.; Ziegler, T.; Woo, T. K.; Margl, P.; Fan, L. *Organometallics* **1998**, *17*, 3240.
- 317 Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5517.
- 318 Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 933.
- 319 Chan, M. S. W.; Vanka, K.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 4624.
- 320 Schmid, R.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 2756.
- 321 Chan, M. S. W.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 5182.
- 322 Vanka, K.; Ziegler, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 905.

- 323 Jolly, C. A.; Marynick, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968.
- 324 Bernardi, F.; Bottoni, A.; Miscione, G. P. *Organometallics* **1998**, *17*, 16.
- 325 Fujimoto, H.; Yamasaki, T.; Mitzutani, H.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6157.
- 326 Rappé, A. K.; Pietsch, M. A.; Wisner, D. C.; Hart, J. R.; Bormann-Rochotte, L. M.; Skiff, W. M. *Mol. Eng.* **1997**, *7*, 385.
- 327 Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5803.
- 328 Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1435.
- 329 Prosenč, M. H. *Berechnungen zur Zirkonocenanalyse, Dissertation*; Christian Müller Verlag: Universität Konstanz, Konstanz, **1998**.
- 330 Nifant'ev, I. E.; Ustynyuk, L. Y.; Laikov, D. N. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 72.
- 331 N. Koga, *pers. Mitteilung*.
- 332 Fusco, R.; Longo, L.; Masi, F.; Garbassi, F. *Macromol. Rapid Comm.* **1997**, *18*, 433.
- 333 Fusco, R.; Longo, L.; Proto, A.; Masi, F.; Garbassi, F. *Macromol. Rapid Comm.* **1998**, *19*, 257.
- 334 Lanza, G.; Fragalà, I. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8257.
- 335 Brintzinger, H.-H.; Prosenč, M.-H.; Schaper, F.; Weeber, A.; Wieser, U. *J. Mol. Structure* **1999**, *485-486*, 409.
- 336 Burger, P.; Diebold, J.; Gutmann, S.; Hund, H.-U.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **11**, 1992, 1319.
- 337 Yang, X. M.; Stern, C.; Marks, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375.
- 338 Alelyunas, Y. W.; Baenziger, N. C.; Bradley, P. K.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 148.
- 339 Bijpost, E. A.; Zuideveld, M. A.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 159.
- 340 Amorose, D. M.; Lee, R. A.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 2191.
- 341 Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- 342 Cavallo, L.; Guerra, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2729.
- 343 Prosenč, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3889.
- 344 Chien, J. C. W.; Yu, Z.; Marques, M. M.; Flores, J. C.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 319.
- 345 Pino, P.; Rotzinger, B.; von Achenbach, E. *Makromol. Chem., Suppl.* **1985**, *13*, 105.
- 346 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1359.
- 347 Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 157.
- 348 Fink, G.; Herfert, N.; Montag, P. In *Ziegler Catalysts*; R. Mülhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; 159.
- 349 Resconi, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.; Colonnese, M.; Rychlich, H.; Ziegler, R. *Macromolecules* **1995**, *28* (6667).
- 350 Hagihara, H.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromol. Rapid Comm.* **1999**, *20* (4), 200.
- 351 Ystenes, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 71.
- 352 Ystenes, M. *J. Catal.* **1991**, *129*, 383.
- 353 Oliva, L.; Pellicchia, C.; Cinquina, P.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1642.
- 354 Marques, M. M.; Costa, C.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Dias, A. R. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1997**, *62*, 9.
- 355 Muñoz-Escalona, A.; Ramos, J.; Cruz, V.; Martínez-Salazar, J. *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 571.
- 356 Burfield, D. R. *Polymer* **1984**, *25*, 1645 und darin zitierte Referenzen.
- 357 Lin, S.; Tagge, C. D.; Waymouth, R. M.; Nele, M.; Collins, S.; Pinto, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11275.
- 358 Schaper, F.; Brintzinger, H.-H.; Kleinschmidt, R.; van der Leek, Y.; Reffke, M.; Fink, G. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; R. Blom, F. Arild, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds.; Springer: Heidelberg, **2001**; 46.
- 359 Michalewicz, Z. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*; Springer-Verlag: Berlin, **1992**.
- 360 Michalewicz, Z. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*; Springer-Verlag: Berlin, **1992**.
- 361 Wieser, U. *persönliche Mitteilung*.
- 362 Karl, J.; Erker, G. *J. Mol. Cat.* **1998**, *128*, 85.
- 363 Karl, J.; Dahlmann, M.; Erker, G.; Bergander, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643.
- 364 Diamond, G. M.; Rodewald, S.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- 365 Kim, I.; Jordan, R. F. *Macromolecules* **1996**, *29*, 489.
- 366 Zhang, X.; Zhu, Q.; Guzei, I. A.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8093.
- 367 Christopher, J. N.; Diamond, G. M.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1996**, *15*, 4038.

- 368 Christopher, J. N.; Diamond, G. M.; Petersen, J. L.; Young Jr., V. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 3044.
- 369 Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 4045.
- 370 Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 4030.
- 371 Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024.
- 372 Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; Priermeier, T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2025.
- 373 Herrmann, W. A.; Eppinger, J.; Spiegler, M.; Runte, O.; Anwander, R. *Organometallics* **16**, *1997*, 1813.
- 374 Vogel, A.; Priermeier, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *46*, 297.
- 375 Erickson, M. S.; Fronczek, F. R.; McLaughlin, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *451*, 75.
- 376 Reinmuth, A. *Dissertation, Universität Konstanz*, **1992**.
- 377 Diebold, J. *Dissertation, Universität Konstanz*, **1994**.
- 378 Damrau, R. *Dissertation, Universität Konstanz*.
- 379 Damrau, R.; Royo, E.; Obert, S.; Schaper, F.; Weeber, A.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5258
- 380 Ringwald, M. *Dissertation, Universität Konstanz*; Christian Müller Verlag: Konstanz, **2000**.
- 381 Damrau, H. R. H.; Proscenc, M.-H.; Rief, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 331.
- 382 Resconi, L.; Piemontesi, F. C. I., D.; Sironi, A.; Moret, M.; Rychlicki, H.; Zeigler, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 5046.
- 383 Hüttenhofer, M. *Synthese und Reaktionsverhalten von 8-Sila-4-stanna-tetrahydro-s-indacenen*, *Dissertation, Universität Konstanz*; GCA-Verlag: Herdecke, **1998**.
- 384 Hüttenhofer, M.; Proscenc, M.-H.; Rief, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4816.
- 385 Hüttenhofer, M.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *38*, 2208.
- 386 Hüttenhofer, M.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H.; Süling, C. Europäisches Patentamt München 197 30 880, 1998.
- 387 Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V. *Organometallics* **1997**, *16* (4), 713.
- 388 Wild, F. R. W. P.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- 389 Kaminsky, W.; Schauwienold, A. M.; Freidanck, F. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *112*, 37.
- 390 Collins, S.; Hong, Y.; Taylor, N. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2695.
- 391 Collins, S.; Hong, Y.; Tamachandran, R.; Taylor, N. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2349.
- 392 Wiesenfeld, H.; Reinmuth, A.; Barsties, E.; Evertz, K.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359.
- 393 Schmidt, K.; Reinmuth, A.; Rief, U.; Diebold, J.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 1724.
- 394 Mansel, S.; Rief, U.; Proscenc, M.-H.; Kirsten R.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 225.
- 395 Könemann, M.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Kotila, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 2900.
- 396 Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- 397 Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Harlan, C. J.; Jones, R. L.; Alwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 469.
- 398 Ewen, J. A.; Elder, M. J. In *Ziegler Catalysts*; R. Mühlhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; 99.
- 399 Ewen, J. A. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 181.
- 400 Fierro, R.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2817.
- 401 Chen, Y.-X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 1.
- 402 Kleinschmidt, R.; Reffke, M.; Fink, G. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 284.
- 403 Razavi, A.; Vereecke, D.; Peters, L.; Den Dauw, K.; Nafpliotis, L.; Atwood, J. L. In *Ziegler Catalysts*; R. Mühlhaupt, G. Fink, H.-H. Brintzinger, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; 111.
- 404 Obora, Y.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; Nickias, P. N. *Organometallics* **1997**, *16*, 2503.
- 405 Miyake, S.; Okumara, Y.; Inazawa, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3074.
- 406 Deng, H.; Winkelbach, H.; Taeji, K.; Kaminsky, W. S. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6371.
- 407 Kaminsky, W.; Rabe, O.; Schauwienold, A.-M.; Schupfner, G. U.; Hanss, J.; Kopf, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 181.
- 408 Spaleck, W.; Küber, F.; Bachmann, B.; Fritze, C.; Winter, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 279.
- 409 Rieger, B.; Jany, G.; Fawzi, R.; Steimann, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 647.
- 410 Yoon, S. C.; Han, T. K.; Woo, B. W.; Song, H.; Woo, S. I.; Park, J. T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 81.
- 411 Thomas, E. J.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 1439.

- 412 Veghini, D.; Henling, L. M.; Burkhardt, T. J.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 564.
- 413 Kaminsky, W.; Werner, R. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1999**; 170.
- 414 Erker, G.; Aulbach, M.; Krüger, C.; Werner, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 1.
- 415 Erker, G.; Aulbach, M.; Wingbermhühle, D.; Krüger, C.; Werner, S. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 755.
- 416 Fritze, C.; Knickmeyer, M.; Erker, G.; Zaegel, F.; Gauthereon, B.; Meunier, P.; Paquette, L. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 5446.
- 417 Knickmeyer, M.; Erker, G.; Fox, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9623.
- 418 Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7529.
- 419 Patsidis, K.; Alt, H. G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 31.
- 420 Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 51.
- 421 Foster, P.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4951.
- 422 Hu, Y.; Krejchi, M. T.; Shah, C. D.; Myers, C. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6908.
- 423 Carlson, E. D.; Krejchi, M. T.; Shah, C. D.; Terakawa, T.; Waymouth, R. M.; Fuller, G. G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5343.
- 424 Hu, Y.; Carlson, E. D.; Fuller, G. G.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3334.
- 425 Reisch, M. S. *C&EN* **1996**, *August*, 10.
- 426 Maier, R. D. *Kunststoffe* **1999**, *89*, 120.
- 427 Cowie, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2 ed.; Blackie Academic & Professional: Glasgow, **1996**.
- 428 Lieber, S.; Brintzinger, H.-H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192.
- 429 Maciejewski Petoff, J. L.; Agoston, T.; Lal, T. K.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11316.
- 430 Kravchenko, R.; Masood, A.; Waymouth, R. M.; Myers, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2039.
- 431 Busico, V.; Cipullo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329.
- 432 Busico, V.; Cipullo, R.; Caporaso, L.; Angelini, G.; Segre, A. L. *J. Mol. Cat.* **1998**, *128*, 53.
- 433 Bruce, M. D.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2707.
- 434 Hauptmann, E.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11586.
- 435 Kravchenko, R.; Masood, A. W. R. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 3635.
- 436 Maciejewski Petoff, J. L.; Bruce, M. D.; Waymouth, R. M.; Masood, A.; Lal, T. K.; Quan, R. W.; Behrend, S. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5909.
- 437 Witte, P.; Lal, T. K.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 4147.
- 438 Tagge, C. D.; Kravchenko, R. L.; Lal, T. K.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 380.
- 439 Bruce, M. D.; Coates, G. W.; Hauptmann, E.; Waymouth, R. M.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11174.
- 440 Schneider, N. *Dissertation, Universität Konstanz*; Papierflieger: Clausthal-Zellerfeld, **1997**.
- 441 Schneider, N.; Schaper, F.; Schmidt, K.; Kirsten, R.; Geyer, A.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3597.
- 442 Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W. *A. Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373.
- 443 Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W. *A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1647.
- 444 Spaleck, W.; Antberg, M.; Dolle, V.; Klein, R.; Rohrmann, J.; Winter, A. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 499.
- 445 Hay, B. P. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 177.
- 446 Comba, P.; Hambley, T. *Molecular modeling of inorganic compounds*; VCH: Weinheim, **1995**.
- 447 Comba, P. *Comm. Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 133.
- 448 Comba, P.; Hambley, T. W.; Okon, N. *MOMEC, a molecular modeling package for inorganic compounds*; Altenhoff & Schmitz: Dortmund, **1995**.
- 449 Bernhard, P. V.; Comba, P. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2638.
- 450 Prosen, M.-H. *Diplomarbeit, Universität Konstanz*; Konstanz, **1993**.
- 451 Höweler, U.; Mohr, R.; Knickmeier, M.; Erker, G. *Organometallics* **1994**, *13*, 2380.
- 452 Doman, T. N.; Landis, C. L.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7264.
- 453 Doman, T. N.; Hollis, T. K.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1352.
- 454 Piccolrovazzi, N.; Pino, P.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.
- 455 Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Baenziger, N.; Hinch, G. H. *Organometallics* **1990**, *9*, 1539.
- 456 Howie, R. A.; McQuillan, G. P.; Thompson, D. W.; Lock, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213.
- 457 Bohme, U.; Langhof, H. *Z. Kristallogr.* **1993**, *206*, 281.

- 458 Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M. J.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- 459 Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- 460 Cavallo, L.; Guerra, G.; Corradini, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 463.
- 461 Pietsch, M. A.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10908.
- 462 Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A. , I.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- 463 Chipot, C.; Jaffe, R.; Maigret, B.; Pearlman, D. A.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11217.
- 464 Colette, J. W.; Tullock, C. W.; MacDonald, R. N.; Buck, W. H.; Su, A. C. L.; Harrell, J. R.; Mülhaupt, R.; Anderson, B. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3851.
- 465 Colette, J. W.; Buck, W. H.; Ferguson, R. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3858.
- 466 Tullock, C. W.; Mülhaupt, R.; Ittel, S. D. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 19.
- 467 Chien, J. C. W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M. D.; Wedler, W.; Winter, H. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3447.
- 468 Chien, J. C. W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci., Part A* **1999**, *37*, 2439.
- 469 Przybyla, C.; Fink, G. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 77.
- 470 Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1963**, *1*, 3183.
- 471 Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1065.
- 472 Inoue, Y.; Itabashi, Y.; Chûjô, R.; Doi, Y. *Polymer* **1984**, *28*, 1640.
- 473 Cheng, H. N.; Babu, G. N.; Newmark, R. A.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6980.
- 474 Babu, G. N.; Newmark, R. A.; Cheng, H. N.; Llinas, G. H.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7400.
- 475 Gauthier, W. J.; Collins, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3779.
- 476 Busico, V.; Corradini, P.; De Biasio, R.; Landriani, L.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4521.
- 477 Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; Landriani, L.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887.
- 478 Mansel, S.; Pérez, E.; Benavente, R.; Pereña, J. M.; Bello, A.; Röhl, W.; Kirsten, R.; Beck, S.; Brintzinger, H.-H. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1292.
- 479 Foster, P.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 171.
- 480 Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V. R.; Kleinschmidt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 91.
- 481 Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233.
- 482 Ewen, J. A. In *Catalytic Polymerization of Olefins, Studies in Surface Science and Catalysis*; T. Keii, K. Soga, Eds.; Elsevier: New-York, **1986**; 271.
- 483 Dang, V. A.; Yu, L.-C.; Balboni, D.; Dall'occo, T.; Resconi, L.; Mercandelli, P.; Moret, M.; Sironi, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3781.
- 484 Schneider, N.; Huttenloch, M. E.; Stehling, U.; Kirsten, R.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3413.
- 485 Huttenloch, M. E. *persönliche Mitteilung*.
- 486 Huttenloch, M. E. *Dissertation Universität Konstanz*; Papierflieger: Clausthal-Zellerfeld, **1997**.
- 487 Heyn, B.; Hippler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D. *Anorganische Synthesechemie - ein Integriertes Praktikum*; Springer-Verlag: Berlin, **1986**; 84.
- 488 Schwemlein, H.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 69.
- 489 Hüsgen, N. *Dissertation, Universität Konstanz*; C. Müller: Konstanz, **1998**.
- 490 Klouras, N.; Köpf, H. *Monatsh. Chemie* **1981**, *112*, 887.
- 491 Bajgur, C. S.; Tikannen, W. R.; Petersen, J. L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539.
- 492 Samuel, E.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156.
- 493 Rausch, M. D.; Moriarty, K. J.; Atwood, J. L.; Hunter, W. J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 39.
- 494 Pohlmann, J. L. W.; Brinckmann, F. E.; Tesi, G.; Donadio, R. E. *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20b*, 1.
- 495 Pohlmann, J. L. W.; Brinckmann *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20b*, 5.
- 496 Hypercube, Inc. *Hyperchem 5.01*, USA, **1996**.
- 497 Wavefunction Inc. *Spartan 4.1*: Irvine, USA, **1996**.
- 498 Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- 499 Baker, J. *OPTIMIZE*; PQS: Fayetteville, USA.
- 500 Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- 501 Häser, M.; Ahlrichs, R. *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 104.
- 502 Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- 503 Eichkorn, K.; Weigand, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- 504 Klamt, A.; Schürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE ANGABEN

* 13. Mai 1968 in Hameln, Deutschland

ledig

e-mail : mail@FrankSchaper.de, Frank@Schaper.com

internet : <http://www.FrankSchaper.de>

SCHULAUSSBILDUNG

06/1987 Abitur, Gymnasium Ebingen, Gesamtnote 1,2

MILITÄRDIENSTZEIT

07/1987 – 06/1989 Luftwaffe, Ausbilder in der Rekrutengrundausbildung

HOCHSCHULAUSSBILDUNG

10/1989 - Chemiestudium an der Universität Konstanz

09/1992-08/1993 Auslandsaufenthalt an der Universität Joseph Fourier,
Grenoble, Frankreich

12/1995 Diplom in Chemie (Gesamtnote: 1,3). Thema der Diplo-
marbeit „Spektroskopische Untersuchungen an
Chromocen-Carbonyl-Komplexen“ in der Arbeits-
gruppe von Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Universität
Konstanz

01/1996-05/2002 Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-H.
Brintzinger, Universität Konstanz (summa cum laude)

STIPENDIEN

09/1992-08/1993 Erasmus-Stipendium

07/1996-06/1998 Landesgraduiertenstipendium des Landes
Baden-Württemberg

09/2002-06/2003 DFG-PostDoc Stipendium

AKTIVITÄTEN IN DER LEHRE

- Leitung von Übungsseminaren zur Allgemeinen und Analytischen Chemie
- Datenbank-Recherche von Kristallstrukturen
- Betreuung von Mitarbeiterpraktikanten in der metallorganischen Chemie
- Teilnahme an Workshops und Seminaren zur Hochschuldidaktik: „Didaktik für Hochschulassistenten“ and der ETH Zürich sowie „Didaktik und Rethorik für Naturwissenschaftler“, „Active Learning“, „Lehren und Lernen“, „Studierende prüfen“ an der Universität Konstanz

FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE

- Synthese Wasser- und Luft-empfindlicher Substanzen
- Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie
- Bestimmung von Reaktionskinetiken und Mechanismen
- *Ab initio*- und Kraftfeldberechnungen

SPRACH- UND COMPUTERKENNTNISSE

- Muttersprache Deutsch, gute Kenntnisse in Englisch, Grundkenntnisse in Französisch
- Sehr gute Kenntnisse und routinemäßiger Umgang mit verschiedenen wissenschaftlichen, Grafik- und Textverarbeitungsprogrammen
- Systemadministration von Windows und Linux-Workstations
- Umgang mit Multi-Prozessor-Plattformen und Queuing-Systemen
- Grundkenntnisse in Pascal, Fortran und Shell-Programmiersprachen

SONSTIGE INTERESSEN

- Langjährige Mitarbeit in der Fachschaft Chemie der Universität Konstanz. Studentisches Mitglied in der Studienkommission und im Fakultätsrat.
- Mitglied des „Kulturladen Konstanz e.V.“
- Wintersport (alpin und Tourenski)
- Bergwandern
- Science-Fiction und Fantasy „Literatur“

Konstanz, Mai 2002

PUBLIKATIONSLISTE

1. *Dimethylsilyl-bridged permethyl-chromocene carbonyl complexes - Syntheses, crystal structures and interconversion reactions.*
F. Schaper, M. Rentzsch, M.-H. Prosenc, U. Rief, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger *J. Organometal. Chem.* **1997**, 534, 67-79.
2. *Chain growth in zirconocene-catalyzed olefin polymerization - DFT studies on possible reaction paths and the influence of a second olefin ligand.*
M.-H. Prosenc, F. Schaper, H.-H. Brintzinger in "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization" W. Kaminsky (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **1999**, 223-232.
3. *Zirconocene Complexes with Cyclopenta[*h*]phenanthrene Ligands: Syntheses, Structural Dynamics, and Properties as Olefin Polymerization Catalysts.*
N. Schneider, F. Schaper, K. Schmidt, R. Kirsten, A. Geyer, H.-H. Brintzinger *Organometallics* **2000**, 19, 3597-3604.
4. *[{Me₄C₂(C₅H₄)₂}Zr(BH₄)₂], a bis(tetrahydroborate) complex of a bridged zirconocene.*
F. Schaper, H.-H. Brintzinger *Acta Cryst. C* **2000**, C56, e78.
5. *Higher-order kinetics in propene polymerizations by zirconocene catalysts. Analysis of alternative reaction mechanisms via a genetic algorithm.*
F. Schaper, H.-H. Brintzinger, R. Kleinschmidt, Y. van der Leek, Mathias Reffke, G. Fink in "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization" R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **2001**, 46-62.
6. *Displacement of H₃CB(C₆F₅)₃⁻ Anions from Zirconocene Methyl Cations by Neutral Ligand Molecules - Equilibria, Kinetics and Mechanisms.*
F. Schaper, A. Geyer, H.-H. Brintzinger *Organometallics* **2002**, 21, 473-483.
7. *A tetrahydrothiophene adduct of tris(pentafluorophenyl)borane.*
F. Schaper, H.-H. Brintzinger *Acta Cryst. E* **2002**, e58, o77-o78.
8. *Effects of an Interannular Bridge on Spectral and Electronic Properties of Bis(cyclopentadienyl) and Bis(indenyl) Zirconium(IV) Complexes.*
U. Wieser, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, N. I. Makela, H. R. Knuuttila, M. Leskela *Organometallics* **2002**, 21, 541-545.

als kristallographischer Co-Autor:

9. *ansa-Metallocene derivatives XXXV. Substituted sila-stanna-tetrahydro-s-indacenes as cyclopentadienyl transfer agents in the synthesis of silanediyl-bridged zirconocene complexes.*
M. Hüttenhofer, M.-H. Prosenc, U. Rief, F. Schaper, H.-H. Brintzinger
Organometallics **1996**, 15, 4816-4822.
10. *ansa-Metallocene derivatives XL. ansa-Zirconocene Complexes with modified Benzindenyl Ligands - Synthesis, Crystal Structure and Properties as Propene Polymerization Catalysts.*
N. Schneider, M. E. Huttenloch, U. Stehling, R. Kirsten, F. Schaper, H.-H. Brintzinger
Organometallics **1997**, 16, 3413-3420.
11. *Variation in the Mode of Coordination of Aryl Sulfonates to Zirconocene in the Solid State.*
Nicola S. Hügen, Gerrit A. Luinstra, Frank Schaper, Katrin Schmidt
Inorganic Chemistry **1998**, 37(14), 3471-3474.
12. *Chiral ansa-Magnesocenes Complexes - Syntheses, Crystal Structures and Structural Dynamics in Solution (ansa-Metallocene derivatives XLI).*
H. R. H. Damrau, M.-H. Prosenc, U. Rief, F. Schaper, H.-H. Brintzinger
J. Organomet. Chem. **1998**, 553, 335-343.
13. *Über ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen ansa-Metallcoenkomplexen.*
M. Hüttenhofer, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, DE 197 30 880, **1998**.
14. *Synthesis of an ansa-Zirconocene via a Novel S_4 -Symmetric Spiro-bis(silastannaindacene) Compound (ansa-Metallocene derivatives XLII).*
M. Hüttenhofer, F. Schaper, H.-H. Brintzinger
Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 38, 2268-2270.
15. *Alternative force-field models for ansa-zirconocene complexes - vibrational and structural studies on Me_2Si -bridged and tert-butyl-substituted representatives.*
H.-H. Brintzinger, M.-H. Prosenc, F. Schaper, A. Weeber, U. Wieser
J. Mol. Structure **1999**, 485-486, 409-415.
16. *Anion exchange in alkyl-zirconocene borate ion pairs. Are solvated alkyl-zirconocene cations relevant intermediates?*
S. Beck, S. Lieber, F. Schaper, A. Geyer, H.-H. Brintzinger
J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 1483-1489.
17. *Racemo-Selective Synthesis of ansa-Zirconocene Derivates from Zirconium Biphenolate Complexes.*
H.-R. H. Damrau, E. Royo, S. Obert, F. Schaper, A. Weeber, H.-H. Brintzinger
Organometallics **2001**, 20, 5258-5265.

18. *8-Sila-4-stanna-s-tetrahydroindacenes as Synthons for Me₂Si-Bridged Zirconocenes: Formation from Biscyclopentadienyl Silanes by Reaction with Aminostannanes.*
M. Hüttenhofer, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, submitted.
19. *Cationic Siloxyaluminium Alkyl Complexes - Syntheses, Structures and Reactions Related to Activation of Zirconocene Catalysts on Silica Surfaces.*
O. Wrobel, F. Schaper, U. Wieser, H. Gregorius, H.-H. Brintzinger, *manuscript in preparation.*
20. *Private Communications to the Cambridge Structural Database (CSD)*
C. Gernert, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD nos. 80302-180306 & QIRJAC, 2002.*
G. Werne, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD nos. 80307-180309, 2002.*
N. S. Hüsgen, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD nos. 180310-180312, 2002.*
N. Huber, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD no. 180313, 2002.*
P. H. P. Brinkmann, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD nos. 80318 & 180319, 2002.*
S. Welte, F. Schaper, G. A. Luinstra *CCSD no. 80320, 2002.*
M. Ringwald, F. Schaper, H.-H. Brintzinger *CCSD no. 80659, 2002.*
H. R. H. Damrau, F. Schaper, H.-H. Brintzinger *CCSD no. 80820 & 180821, 2002.*

