

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| ALLGEMEINER TEIL | 8 |
| 1. Synthese von Eisen-Komplexen mit ω-alkenylsubstituierten 2,6-Diiminopyridin-Liganden | 8 |
| 1.1 Allgemeines..... | 8 |
| 1.2 Synthese von Anilinen und Pyridinen mit ω -Alkenylsubstituenten..... | 9 |
| 1.2.1 Synthese von ω -alkenylsubstituierten Anilinen über 2-Alkoxy- methylaniline..... | 9 |
| 1.2.2 Synthese von ω -alkenylsubstituierten Anilinen über Aza-Claisen- Umlagerung..... | 14 |
| 1.2.3 Minisci-Reaktionen zur Synthese ω -alkenylsubstituierter Diacylpyridine | 16 |
| 1.2.4 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 1 – 21 | 17 |
| 1.3 Synthese von 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen..... | 23 |
| 1.3.1 Synthese von 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen aus 2,6-Diacylpyridinen und ω -alkenylsubstituierten oder alkylsubstituierten Anilinen..... | 23 |
| 1.3.2 Einführung von ω -Alkenylsubstituenten an der Iminomethylgruppe von 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen..... | 26 |
| 1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 22 – 50 | 28 |
| 1.4 Synthese und Charakterisierung der 2,6-Diiminopyridin-Eisen- Komplexe..... | 40 |
| 1.4.1 Synthese von 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen..... | 40 |
| 1.4.2 Spektroskopische Charakterisierung der 2,6-Diiminopyridin-Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe..... | 44 |
| 2. Versuche zur Synthese zweikerniger Komplexe nach dem Donor- Akzeptor-Prinzip | 55 |
| 2.1 Allgemeines..... | 55 |
| 2.2 Synthese von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen..... | 56 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.2.1 | Synthese von 2,6-Diacylpyrazinen..... | 56 |
| 2.2.2 | Synthese von 2,6-Diiminopyrazin-Verbindungen..... | 57 |
| 2.2.3 | Spektroskopische Charakterisierung der Pyrazin- Verbindungen 93 – 99 | 58 |
| 2.2.4 | Synthese von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen..... | 63 |
| 2.2.5 | Charakterisierung von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen..... | 64 |
| 2.3 | Synthese und Charakterisierung boranylsubstituierter Metallocen-Komplexe..... | 66 |
| 2.4 | Reaktionen von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen mit borverbrückten Metallocen-Komplexen..... | 69 |
| 3. | Synthese mehrkerniger Komplexe über Sonogashira- Kupplungsreaktionen..... | 70 |
| 3.1 | Allgemeines..... | 70 |
| 3.2 | Synthese halogen- oder alkinylsubstituierter Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen..... | 73 |
| 3.2.1 | Synthese unverbrückter Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl- Derivate..... | 73 |
| 3.2.2 | Synthese alkinylsubstituierter verbrückter Ligandvorstufen..... | 76 |
| 3.2.3 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 110 – 124 | 78 |
| 3.3 | Synthese von halogen- oder alkinylsubstituierten 2,6-Diiminopyridin- Verbindungen sowie deren Eisen-Komplexen..... | 84 |
| 3.3.1 | Synthese von 4-Iod-2,6-dimethylanilin..... | 84 |
| 3.3.2 | Synthese halogener Pyridin-Verbindungen..... | 86 |
| 3.3.3 | Synthese der 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen..... | 87 |
| 3.3.4 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 125 – 136 | 88 |
| 3.3.5 | Synthese von Eisen-Komplexen mit halogensubstituierten 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen..... | 92 |
| 3.3.6 | Spektroskopische Charakterisierung der Eisen-Komplexe 137 – 142 | 93 |
| 3.4 | Synthese von halogen- oder alkinylsubstituierten Phenoxyimin- Verbindungen und ihrer Zirconium-Komplexe (FI-Komplexe)..... | 94 |
| 3.4.1 | Synthese substituierter Salicylaldehyde..... | 95 |
| 3.4.2 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 143 – 147 | 96 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.4.3 | Synthese von Phenoxyimin-Verbindungen..... | 97 |
| 3.4.4 | Spektroskopische Charakterisierung der Phenoxyimin- Verbindungen 148 – 174 | 100 |
| 3.4.5 | Synthese von Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen..... | 108 |
| 3.4.6 | Spektroskopische Charakterisierung der Phenoxyimin- Zirconium-Komplexe 175 – 201 | 112 |
| 3.4.7 | Synthese von Iminophenolato-Zirconium-Komplexen..... | 115 |
| 3.4.8 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 202 und 203 .. | 116 |
| 3.5 | Sonogashira-Reaktionen zur Verknüpfung der Ligandsysteme..... | 117 |
| 3.5.1 | Kupplungsreaktionen von 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen mit alkinyl- substituierten Inden- oder Fluoren-Derivaten..... | 117 |
| 3.5.2 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 204 – 207 | 119 |
| 3.5.3 | Versuche zur Synthese mehrkerniger Komplexe aus den Kupplungsprodukten 205 – 207 | 120 |
| 3.5.4 | Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 208 – 210 | 122 |
| 3.5.5 | Kupplungsreaktionen von Phenoxyimin-Verbindungen mit alkinyl- substituierten Inden- oder Fluoren-Derivaten..... | 123 |
| 3.5.6 | Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 211 – 223 | 128 |
| 3.5.7 | Synthese von Zirconium-Komplexen aus den unverbrückten Sonogashira-Kupplungsprodukten 211 – 215 | 139 |
| 3.5.8 | Synthese dreikerniger Zirconium-Komplexe aus den verbrückten Ligandvorstufen 216 – 223 | 141 |
| 3.5.9 | Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 224 – 236 | 144 |
| 4. | Polymerisationsversuche und Polymeranalytik..... | 145 |
| 4.1 | Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen..... | 145 |
| 4.2 | Ethenoligomerisation mit 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen..... | 153 |
| 4.3 | Versuche zur Selbstimmobilisierung ω -alkenylsubstituierter 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexe..... | 157 |
| 4.4 | Untersuchungen zur Oligomerisation von Ethen mit 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen bei niedrigem Ethendruck..... | 158 |
| 4.5 | Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit 2,6-Diimino- | |

| | | |
|-----------|---|------------|
| | pyrazin-Eisen-Komplexen und borhaltigen Metallocen-Komplexen..... | 160 |
| 4.6 | Ergebnisse der homogenen Ethenpolymerisation mit einkernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen..... | 162 |
| 4.7 | Ergebnisse der Ethenpolymerisation für den Iminphenolato- Zirconium-Komplex 203 | 167 |
| 4.8 | Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit dreikernigen Zirconium-Komplexen..... | 168 |
| 5. | Diskussion der Ergebnisse | 170 |
| 5.1 | Vergleich der Aktivitäten und Produkteigenschaften von ω -alkenylsubsti- tuierten bzw. alkylsubstituierten 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen.... | 170 |
| 5.2 | Bildung von Olefinen mit ungerader Zahl an Kohlenstoffatomen..... | 176 |
| 5.3 | Inaktivität der 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexe mit heteroatom- substituierten Liganden..... | 178 |
| 5.4 | 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexe mit halogen- oder alkynyl- substituierten Ligandsystemen..... | 179 |
| 5.5 | Inaktivität von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen in der Ethenpolymerisation..... | 183 |
| 5.6 | Vergleich der Eigenschaften einkerniger iodsubstituierter Phenoxyimin- Zirconium-Komplexe in der homogenen Ethenpolymerisation..... | 184 |
| 5.7 | Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe mit terminalen Alkynylsubstituenten.. | 188 |
| 5.8 | Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe mit Fluorenyl- oder Indenyl- substituenten..... | 190 |
| 5.9 | Vergleich der Aktivitäten der dreikernigen Zirconium-Komplexe 229 – 236 sowie der Polymereigenschaften der erhaltenen Polyethylene..... | 192 |
| | EXPERIMENTELLER TEIL | 203 |
| 1. | Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangskemikalien | 203 |
| 1.1 | Allgemeine Arbeitstechniken..... | 203 |
| 1.2 | Lösungsmittel..... | 203 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1.3 | Ausgangskemikalien..... | 203 |
| | | |
| 2. | Physikalisch-chemische Meßmethoden..... | 204 |
| 2.1 | NMR-Spektroskopie..... | 204 |
| 2.2 | Massenspektrometrie..... | 204 |
| 2.3 | GC/MS..... | 204 |
| 2.4 | Gaschromatographie..... | 205 |
| 2.5 | Gelpermeationschromatographie (GPC)..... | 205 |
| 2.6 | Elementaranalyse..... | 205 |
| | | |
| 3. | Synthesevorschriften..... | 206 |
| 3.1 | Synthese von 2-Nitrobenzylmethylether (1) und 2-Methoxymethylanilin (2)..... | 206 |
| 3.2 | Synthese der 2-Alkoxyethylaniline 3 – 5 | 206 |
| 3.3 | Synthese der ω -alkenylsubstituierten Aniline 6 – 11 | 207 |
| 3.4 | Synthese von 2-Nitrostyrol (12) und 2-Vinylanilin (13)..... | 207 |
| 3.5 | Synthese der N-allylierten Aniline 14 – 17 | 207 |
| 3.6 | Synthese der Aniline 18 und 19 über Aza-Claisen-Reaktionen..... | 208 |
| 3.7 | Synthese der 4-alkylsubstituierten Pyridine 20 und 21 | 208 |
| 3.8 | Synthese der 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen 22 – 26 | 208 |
| 3.9 | Synthese der 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen 27 - 43 und 132 – 136 | 209 |
| 3.10 | Synthese der allylierten 2,6-Diiminopyridin-Verbindungen 44 – 50 | 209 |
| 3.11 | Allgemeine Synthesevorschrift für die 2,6-Diiminopyridin-Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe 51 – 93 und 137 – 142 | 209 |
| 3.12 | Synthese der 2,6-Diacylpyrazine 94 und 95 | 212 |
| 3.13 | Synthese der 2,6-Diiminopyrazin-Verbindungen 96 – 99 | 212 |
| 3.14 | Synthese der Diiminopyrazin-Eisen-Komplexe 100 – 103 | 212 |
| 3.15 | Synthese von Trimethylsilylcyclopentadien (104) und 1-Trimethylsilylinden (106)..... | 213 |
| 3.16 | Synthese der borverbrückten Ligandvorstufen 105 und 107 | 213 |
| 3.17 | Synthese der borverbrückten Zirconocen-Komplexe 108 und 109 | 213 |
| 3.18 | Synthese der substituierten Indene 110 – 113 | 214 |
| 3.19 | Synthese von 1-(4-Ethynylbenzyl)-inden (115) und 2-Ethynylfluoren (118)..... | 214 |

| | | |
|-----------------------------------|--|------------|
| 3.20 | Synthese von 5-Hexin-2-on (119)..... | 214 |
| 3.21 | Synthese der Fulvene 120 und 121 | 215 |
| 3.22 | Synthese der verbrückten Ligandvorstufen 122 – 124 | 215 |
| 3.23 | Synthese von 4-Iod-2,6-dimethylanilin (125)..... | 215 |
| 3.24 | Synthese von 4-Ethynyl-2,6-dimethylanilin (127)..... | 216 |
| 3.25 | Synthese von Chelidonsäure (128) und Chelidamsäure (129)..... | 216 |
| 3.26 | Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (130)..... | 216 |
| 3.27 | Synthese von 2,6-Diacetyl-4-brompyridin (131)..... | 217 |
| 3.28 | Synthese der 3-substituierten Salicylaldehyde 143 – 146 | 217 |
| 3.29 | Synthese von 3-tert-Butyl-5-iod-salicylaldehyd (147)..... | 218 |
| 3.30 | Synthese der Phenoxyimin-Verbindungen 148 – 152, 155 – 161, 163 – 168, 170 – 174 und 202 | 218 |
| 3.31 | Synthese der Phenoxyimin-Verbindungen 153, 154, 162 und 169 | 218 |
| 3.32 | Synthese der Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe 175 – 201 und 203 sowie 224 – 228 | 219 |
| 3.33 | Synthese der indenyl- oder fluorenylsubstituierten Diiminopyridin-Verbindungen 204 – 207 | 220 |
| 3.34 | Synthese der Eisen(II)-Komplexe 208 – 210 | 221 |
| 3.35 | Synthese der indenyl- oder fluorenylsubstituierten Phenoxyimin-Verbindungen 211 – 223 | 221 |
| 3.36 | Synthese der dreikernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexe 229 – 236 | 221 |
| 3.37 | Arbeitsvorschrift für die Vorpolymerisation und die Oligomerisation von Ethen mit 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen im Schlenkrohr..... | 222 |
| 3.38 | Polymerisation von Ethen mit 2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexen im 1-Liter-Autoklaven..... | 223 |
| 3.39 | Polymerisation von Ethen mit einkernigen oder mehrkernigen Phenoxyimin-Zirconium-Komplexen im 1-Liter-Autoklaven..... | 224 |
| ZUSAMMENFASSUNG | | 225 |
| SUMMARY | | 233 |
| LITERATURVERZEICHNIS | | 241 |