

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 alkynylsubstituierter Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Verbindungen.....	73
3.2.1	Synthese unverbrückter Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl- Derivate.....	73
3.2.2	Synthese alkynylsubstituierter verbrückter Ligandvorstufen.....	76
3.2.3	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 110 – 124	78
3.3	Synthese von halogen- oder alkynylsubstituierten 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 alkynylsubstituierten Phenoxyimin- Verbindungen und ihrer Zirkonium-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 alkynyl- 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 alkynyl- 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 Iminophenolato-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 -alkenylsubstituierten 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 heteroatomsubstituierten Liganden.....	178
5.4	2,6-Diiminopyridin-Eisen-Komplexe mit halogen- oder alkynylsubstituierten Ligandsystemen.....	179
5.5	Inaktivität von 2,6-Diiminopyrazin-Eisen-Komplexen in der Ethenpolymerisation.....	183
5.6	Vergleich der Eigenschaften einkerniger iods substituierter 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 Indenylsubstituenten.....	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 Ausgangschemikalien	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-Alkoxymethylaniline 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 (<u>119</u>).....	214
3.21	Synthese der Fulvene <u>120</u> und <u>121</u>	215
3.22	Synthese der verbrückten Ligandvorstufen <u>122 – 124</u>	215
3.23	Synthese von 4-Iod-2,6-dimethylanilin (<u>125</u>).....	215
3.24	Synthese von 4-Ethynyl-2,6-dimethylanilin (<u>127</u>).....	216
3.25	Synthese von Chelidonsäure (<u>128</u>) und Chelidamsäure (<u>129</u>).....	216
3.26	Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (<u>130</u>).....	216
3.27	Synthese von 2,6-Diacetyl-4-brompyridin (<u>131</u>).....	217
3.28	Synthese der 3-substituierten Salicylaldehyde <u>143 – 146</u>	217
3.29	Synthese von 3-tert-Butyl-5-iod-salicylaldehyd (<u>147</u>).....	218
3.30	Synthese der Phenoxyimin-Verbindungen <u>148 – 152</u> , <u>155 – 161</u> , <u>163 – 168</u> , <u>170 – 174</u> und <u>202</u>	218
3.31	Synthese der Phenoxyimin-Verbindungen <u>153</u> , <u>154</u> , <u>162</u> und <u>169</u>	218
3.32	Synthese der Phenoxyimin-Zirkonium-Komplexe <u>175 – 201</u> und <u>203</u> sowie <u>224 – 228</u>	219
3.33	Synthese der indenyl- oder fluorenylsubstituierten Diiminopyridin- Verbindungen <u>204 – 207</u>	220
3.34	Synthese der Eisen(II)-Komplexe <u>208 – 210</u>	221
3.35	Synthese der indenyl- oder fluorenylsubstituierten Phenoxyimin- Verbindungen <u>211 – 223</u>	221
3.36	Synthese der dreikernigen Phenoxyimin-Zirkonium- Komplexe <u>229 – 236</u>	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-Zirkonium-Komplexen im 1-Liter-Autoklaven.....	224
ZUSAMMENFASSUNG		225
SUMMARY		233
LITERATURVERZEICHNIS		241