

**Dipl.-Ing. Heidrun Wöfler**  
Institut für Apparatebau, Mechanische  
Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik  
E-Mail: woelfler@sbox.tugraz.at  
Tel.: 0316 873 7989



# Metalloce-Katalysatoren der Gruppe 4 : Synthese, Anwendung und Molecular Modelling

## Group 4 Metallocenes: Synthesis, Application and Computational Modelling

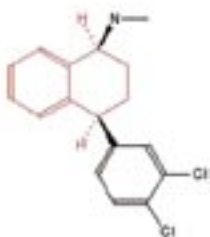
„Wer sich Steine zurechtlegen kann, über die er stolpert, hat Erfolg in den Naturwissenschaften“. Frei nach diesem Zitat von Erwin Chargaff habe ich mich nach der Reifeprüfung entschlossen, hier an der TU Graz Technische Chemie zu studieren. Da mein Interesse dabei von Anfang an aber auch den verfahrenstechnischen Gebieten galt, habe ich im zweiten Studienabschnitt den Zweig Chemieingenieurwesen gewählt, die Chemie dabei aber nie ganz hinter mir gelassen. Mit Metallocenen der Gruppe 4 beschäftige ich mich seit meiner Diplomarbeit, die ich durch die Vermittlung von Prof. Raupenstrauch vom Institut für Apparatebau, Mechanische Verfahrenstechnik und Feuerungstechnik bei Prof. Johannes Khinast am Department of Chemical and Biochemical Engineering, Rutgers The State University of New Jersey machen durfte. Die erfolgreiche Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe rund um Prof. Khinast setzt sich nun während meiner Dissertation im Bereich der Metallocen-Katalyse fort.

Metallocene, auch „Sandwich-Verbindungen“ genannt, sind Substanzen, die ein Metallatom zwischen zwei aromatischen Ringsystemen besitzen. Zu den wohl bekanntesten Vertretern dieser Gruppe gehören die Ferrocene, die ein Eisenatom von zwei aromatischen Fünfringen umgeben aufweisen. Die Substituenten an den Ringsystemen können generell in zahlreichen Modifikationen variiert werden, wodurch die Eigenschaften des Komplexes erheblich beeinflusst werden. Metallocene haben ein sehr facettenreiches Anwendungsgebiet, die meisten werden als Katalysatoren oder als Katalysator-Vorstufen verwendet.

Mein Arbeitsgebiet beinhaltet Metallocene der Gruppe 4, also Verbindungen mit den Übergangsmetallen Titan, Zirkonium oder Hafnium, die als besonders aktive und selektive Katalysatoren bekannt sind. Im Speziellen beschäftige ich mich mit der Untersuchung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung von prochiralen Iminen mit Hilfe eines chiralen Titanocen Katalysators. Die dabei produzierten chiralen Amine sind wichtige Zwischenstufen in der Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen, die in Pharmazeutika (z.B. Sertralin (Gladem®, Zoloft®), siehe Abb. 1), Herbiziden (z.B. (S)-Metolachlor, aktiver Bestandteil im Herbizid Dual Magnum® mit einer Produktion von > 10 000 t/a) und vielen anderen industriellen Produkten vorkommen.



Abb. 1: Die chemische Struktur des Antidepressivums Sertralin (Gladem®, Zoloft®)



Bei der Hydrosilylierung addiert ein Si-H Element entlang einer Doppelbindung wie C=C, C=O oder, wie im Falle der Imine, C=N. Nach der Entfernung der Silylgruppe enthält man die entsprechende hydrierte Verbindung. Da im Gegensatz zur Hydrierung mit Wasserstoff bei der Hydrosilylierung

die Silan-Gruppe als Wasserstoff-Donor fungiert, ist diese Methode sicherer und einfacher in der Durchführung.

Metallocene der Gruppe 4 werden neben der Hydrosilylierung und Hydrierung auch für die Polymerisation verwendet, wo sie eine echte Konkurrenz zu den Ziegler-Natta Systemen darstellen. Die meisten der

in diesem Zusammenhang verwendeten Katalysatoren liegen während der Reaktion gelöst vor, d.h. es mangelt ihnen an den Vorteilen heterogener Verbindungen. Die einfache Entfernung und Rückgewinnung des Katalysators, um ein Verschleppen der Metallkomponente zu vermeiden, als auch die Möglichkeit der kontinuierlichen Prozessführung sind Eigenschaften, die besonders in der pharmazeutischen Reaktionstechnik angestrebt werden. Ein weiteres Arbeitsgebiet der Mitarbeiter von Prof. Khinast ist deshalb die Entwicklung von Synthesemethoden für Metallocen-Liganden, die eine funktionelle Gruppe am Ringgerüst aufweisen. Diese Verbindungen können als solche für katalytische Reaktionen verwendet oder an heterogene Träger gebunden werden. Meine Aufgabe wird es sein, die Leistung dieser neuen Katalysatoren zu erforschen.

Molecular Modelling Methoden haben sich in diesem Zusammenhang als ein sehr nützliches Werkzeug für das „Katalysatordesign“ erwiesen. Mit Hilfe der DFT (Dichte Funktional Theorie) Methode werden die Einflüsse der Substituenten am Metall und der Ringliganden auf die Geometrie und die molekulare elektronische Struktur untersucht, um damit auf die Reaktivität der Verbindungen und auch auf mögliche Reaktionszwischenstufen zurück zuschließen. Die Ergebnisse einer DFT Studie für einen Titanocen-Katalysator sind in Abb. 2 dargestellt.

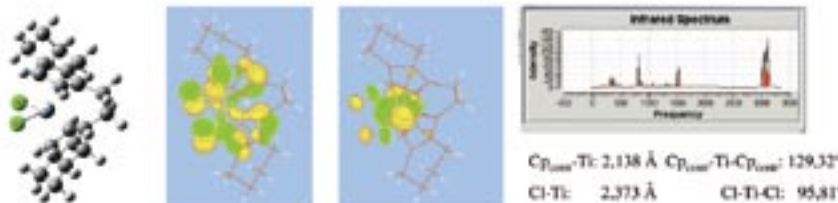


Abb. 2: Ergebnisse der DFT Studie für Ethylen-1,2-bis ( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) titandichlorid als Beispiel eines Metallocen-Katalysators der Gruppe 4: Struktur, HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), IR Spektrum und einige geometrische Parameter (Cpcentr=Zentrum des Cyclopentadienylringes)

## Group 4 Metallocenes: Synthesis, Application and Computational Modelling

*Metallocenes, also known as "sandwich compounds", are substances with a metal atom surrounded by two aromatic rings. The substituents on the rings can be varied in numerous ways, leading to modifications, which influence the properties of the complexes.*

*My research area includes Group 4 metallocenes, which contain titanium, zirconium and hafnium. Particularly, I'm investigating reaction kinetics and mechanistic pathways of the hydrosilylation of prochiral imines using a chiral titanocene catalyst. The reactions yield chiral amines, which are important intermediates in pharmaceutical and agrochemical industry. Hydrosilylations involve silanes as hydrogen donors and are therefore easier to handle than reactions using hydrogen gas.*

*Further applications of Group 4 metallocenes are polymerizations, where they compete against the popular Ziegler-Natta systems. Since the metallocene-catalysts are often homogeneous, they lack the advantages of heterogeneous catalysts. Therefore, one research objective is the development of new ligands containing functional groups for immobilization.*

*Molecular modelling methods, particularly DFT methods, are used to analyse the geometries and the electronic structures of these compounds to get more information about the reactivities and about intermediates in the reaction pathways.*