



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Organometallic Chemistry 684 (2003) 91–104

Journal
of Organometallic
Chemistrywww.elsevier.com/locate/jorgchem

CH-Aktivierungsreaktionen an substituierten Zirconocenkomplexen und deren Verwendung in der katalytischen Ethylenpolymerisation[☆]

Andrea I. Licht, Helmut G. Alt*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 5 November 2002; eingegangen in revidierter Form am 28 April 2003; akzeptiert am 23 Mai 2003

Abstract

Zirconocene dichloride complexes with substituents containing aliphatic end groups at the aromatic ligands react with two equivalents of *n*-butyllithium to give metallacyclic zirconocene complexes via aliphatic CH-activation reactions. As well as ω -alkenyl substituted zirconocene dichloride complexes with terminal aliphatic groups as zirconocene dichloride complexes with purely aliphatic substituents are suitable for the synthesis of such metallacycles. In combination with methylalumoxane (MAO), these metallacycles are excellent catalysts for ethylene polymerization. Their activities can be three and a half times higher than the activities of the corresponding zirconocene dichloride educts. The catalyst **25**/MAO is able to produce 2640 kg PE g⁻¹ Zr h (60 °C, pentane solution, 10 bar ethylene pressure).

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Zirconocendichloridkomplexe, die am aromatischen Liganden Substituenten mit aliphatischen Endgruppen besitzen, reagieren mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium über eine CH-Aktivierungsreaktion zu metallacyclischen Zirconocenkomplexen. Sowohl ω -alkenyl-substituierte Zirconocendichloridkomplexe mit aliphatischen Endgruppen, als auch Zirconocenkomplexe mit rein aliphatischen Substituenten eignen sich zur Synthese von Metallacyclen. Nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) stellen diese Metallacyclen hervorragende Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation dar und zeigen eine Aktivität, die bis zu dreieinhalbmal so hoch sein kann wie die der entsprechenden Zirconocendichlorid-Ausgangsverbindungen. Der Katalysator **25**/MAO produziert 2640 kg PE/g Zr·h (60 °C, Pentanlösung, 10 bar Ethylenruck).

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Metallacycles; Zirconocene complexes; Cyclization; Catalysis; Ethylene polymerization

1. Einführung

Zirconocendichloridkomplexe können mit Cokatalysatoren, wie z.B. Methylaluminoxan (MAO), aktiviert werden und eignen sich dann vorzüglich als Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen [1–15].

Modifizierte Metallocenkomplexe, wie z.B. Metallacyclen, die durch Umsetzung von Metallocendichlorid-

komplexen mit geeigneten Reagenzien erzeugt werden können, wurden jedoch in weit geringerem Maße untersucht. Dabei bieten diese einen einfachen Zugang zu Katalysatorsystemen, die sehr attraktive Polymerisationseigenschaften besitzen, wie z.B. die Selbstimmobilisierung [16–18]. Zudem enthalten sie keine Halogenkomponenten, die letztlich die thermische Wiederverwertbarkeit der erzeugten Polymere negativ beeinträchtigen. Wir berichteten bereits über eine effiziente Methode zur Synthese derartiger Metallacyclen [19], die über einen Substituenten eine Bindung zum Zentralmetall eingehen. Die bisher dargestellten Metallacyclen wurden dabei ausschließlich durch Reaktion von alkenyl- [19] bzw. phenylalkylsubstituierten [20] Zirconocen-

[☆] Herrn Professor Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 85. Geburtstag (10.11.03) gewidmet.

* Corresponding author. Tel.: +49-921-552555; fax: +49-921-552157.

E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt).

dichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium dargestellt. In beiden Fällen besitzen die Substituenten π -Elektronen, die eine Wechselwirkung mit dem aktivierten Zirconium während des Reaktionsverlaufes eingehen können. Umsetzungen von alkylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen fehlten bislang völlig.

Es interessierte deshalb im Rahmen dieser Untersuchungen, wie Zirconocendichloridkomplexe mit aliphatischen Endgruppen am Substituenten bzw. mit rein aliphatischen Substituenten, mit *n*-Butyllithium reagieren und welchen Einfluss die Cyclometallierung auf das Polymerisationsverhalten des jeweiligen Katalysators nimmt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der substituierten Cyclopentadienderivate **1a, b–9a, b**

Flüssiger Ammoniak eignet sich besonders gut für die Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium [21] mit Alkenyl-, Alkyl- und Phenylalkylhalogenderivaten, da aufgrund der tiefen Reaktionstemperatur ausschließlich das monosubstituierte Produkt gebildet wird [22]. Eine Dimerisierung des entsprechenden Cyclopentadienylderivates wird durch diese milden Reaktionsbedingungen vermieden. Daher sind die Ausbeuten im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden [23] wesentlich höher.

Bei der Reaktion entstehen zwei Isomere **a** und **b**, die sich in der Lage der Doppelbindungen im Cyclopentadienring unterscheiden.

Mit Hilfe dieser Synthesemethode wurden folgende Cyclopentadienderivate hergestellt (Abb. 1 und 2).

2.2. Synthese der unverbrückten, symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Metallocendichloridkomplexe **10–24**

Unverbrückte, symmetrisch substituierte Metallocendichloridkomplexe sind schon seit längerem bekannt [24–29]. Ihre Synthese erfolgt durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des entsprechend substituierten Cyclopentadienylanions mit einem Äquivalent Zirconiumtetrachlorid in Diethylether. Unsymmetrische Metallocendichloridkomplexe werden in analoger Weise durch Reaktion eines Äquivalents des monolithierten Liganden mit einem Äquivalent Indenylzirconiumtrichlorid dargestellt [30].

Folgende unverbrückte Metallocendichloridkomplexe wurden auf diese Weise synthetisiert (s. Abb. 3 und 4).

2.3. Synthese von metallacyclischen Zirconocenkomplexen

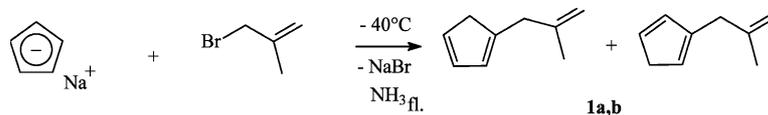
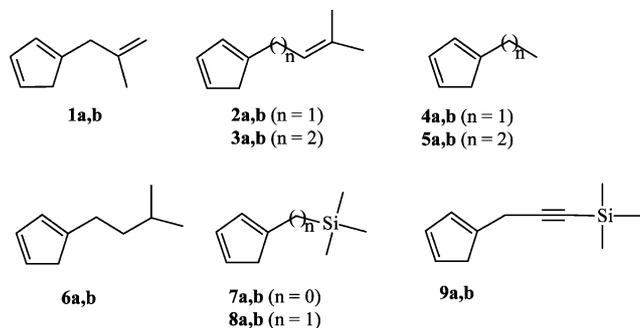
Als Metallacyclen werden in dieser Arbeit Metallocenkomplexe bezeichnet, die einen Substituenten am π -Liganden tragen, der eine σ -Bindung zum Zentralmetall eingeht (Abb. 1–6).

Die Synthese beruht auf der Reaktion von substituierten Zirconocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium. Intermediär entsteht bei dieser Reaktion ein Zirconocendibutylkomplex, der in Lösung bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) einige Minuten stabil ist und dessen unsubstituierte Stammverbindung spektroskopisch charakterisiert wurde [33,34]. Der Dibutylkomplex eliminiert infolge einer β -H-Verschiebung *n*-Butan [35,36] und es kommt zur Bildung eines reaktiven (η^2 -Buten)komplexes. Bei der Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium konnte das intermediär auftretende " $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{H}_8$ " mit Hilfe von Trimethylphosphan abgefangen und charakterisiert werden [37–39]. Die Bildung eines metallacyclischen Zirconocenkomplexes erfolgt dann auf Grund einer aliphatischen CH-Aktivierungsreaktion an einer der endständigen Methylgruppen unter gleichzeitiger intramolekularer Wasserstoffübertragung auf den η^2 -Butenliganden.

Folgende metallacyclischen Zirconocenkomplexe wurden synthetisiert (s. Abb. 6).

Bei den bisher behandelten, substituierten Zirconocendichloridkomplexen reagieren die zugehörigen η^2 -Buten-Zirconocenintermediate ausschließlich unter aliphatischer CH-Aktivierung und Cyclometallierung zu metallacyclischen Zirconocenkomplexen. Die endständige Methylbindung dieser Metallocenkomplexe scheint aufgrund ihrer sterischen Position besonders gut für diese Reaktion geeignet zu sein.

Der Zirconocendichloridkomplex **20** hat einen 2-Methylallylsubstituenten, der neben einer terminalen Methylgruppe noch eine terminale Doppelbindung besitzt. Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zeigt dieser keine aliphatische CH-Aktivierungsreaktion, sondern es werden zwei weitere, konkurrierende Reaktionsabläufe beobachtet. So wird nicht ein aliphatischer Wasserstoff der terminalen Methylgruppe aktiviert, sondern es kommt auf Grund einer [2+2+2] Cycloaddition zur Bildung des Metallacyclus **31a** mit Zirconacyclopentanstruktur (40%; siehe Abb. 7). Aufgrund einer konkurrierenden, CH-Aktivierungsreaktion an der olefinischen Doppelbindung und Wasserstoffübertragung zum η^2 -Butenliganden wird zu 60% der Metallacyclus **31b** gebildet. Diese beiden Reaktionstypen konnten wir schon bei früheren Untersuchungen an ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium beobachten [19].

Abb. 1. Synthese von 2-Methyl-allyl-1,3-cyclopentadien; Isomere **1a,b**.Abb. 2. Übersicht über die Cyclopentadienderivate **1a,b–9a,b** (abgebildet ist jeweils nur ein Isomer; NMR-Daten in [Tabelle 4](#)).

Aus sterischer Sicht besteht kein Grund, weshalb bei der CH-Aktivierungsreaktion zur Bildung des Metallacyclus **31b** der olefinische Wasserstoff gegenüber dem aliphatischen Wasserstoff der Methylgruppe bevorzugt sein sollte. Ursache für die partiell auftretende, olefinische CH-Aktivierung könnte eine Bindungsschwächung durch die intermediäre Koordination der Doppelbindung an das Zentralmetall sein, da aus energetischer Sicht die Dissoziationsenergie der olefinischen CH-Bindung (469 kJ mol^{-1} [40]) höher ist als die der aliphatischen CH-Bindung (423 kJ mol^{-1} [40]).

2.4. Spektroskopische Charakterisierung des Metallacyclus **30**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** ([Abb. 8](#)) ergeben die vier Protonen des Benzorings im aromatischen Bereich des Indenylliganden Multipletts bei $\delta = 7.25$ und 6.87 ppm. Die Protonen des Indenylfünfringes sind als Multipletts bei $\delta = 5.86$ und 5.80 und als Tripletts bei 5.49 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz) zu finden, während die

vier Cyclopentadienylprotonen Resonanzsignale bei $\delta = 5.91$, 5.49 , 4.91 und 4.76 ppm liefern.

Die beiden Protonen des Methylenspacers sind diastereotop und ergeben zwei Dubletts bei $\delta = 1.92$ und 1.75 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 21.8 Hz. Die beiden siliciumgebundenen Methylgruppen erscheinen als Singulets bei $\delta = 0.00$ und -0.09 ppm.

Die aliphatischen Resonanzsignale des Butylliganden sind als Multiplett bei $\delta = 1.22$ (4H) und als Tripletts bei 0.91 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz) zu finden. Die zum Zentralmetall gebundenen Methylengruppen des Butylliganden und der metallacyclischen Einheit sind als hochfeldverschobene Multipletts im Bereich von $\delta = 0.11$ bis -0.19 (H^{9a} , $\text{H}^{10a,b}$) und als Dublett bei -1.42 ppm (H^{9b} ; $^3J(\text{H,H}) = 11.0$ Hz) detektierbar.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Metallacyclus **30** ([Abb. 9](#)) zeigen die drei quartären Kohlenstoffatome Resonanzsignale bei $\delta = 136.7$, 124.6 und 124.4 ppm. Die tertiären Kohlenstoffsignale des Benzorings des Indenylliganden ergeben Resonanzsignale bei $\delta = 124.9$, 124.8 , 124.3 und 124.0 ppm. Den tertiären Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylliganden entsprechen die Signale bei $\delta = 113.8$, 109.4 , 99.4 und 97.7 ppm und den tertiären Kohlenstoffatomen des Indenylliganden die Signale bei $\delta = 112.7$, 105.4 und 104.7 ppm.

Die tieffeldverschobenen Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der direkt am Zentralmetall gebundenen Methylengruppen sind bei $\delta = 54.5$, und 53.9 ppm zu finden. Die restlichen aliphatischen Resonanzsignale der beiden Methylengruppen und der Methylgruppe des Butylliganden erscheinen bei $\delta = 36.2$, 30.2 und 14.2 ppm.

Das Resonanzsignal des Methylenspacers tritt bei $\delta = 19.0$ ppm auf, während die beiden siliciumgebundenen

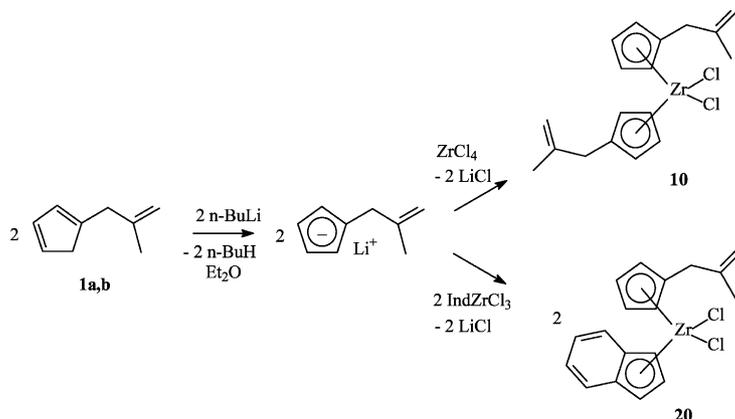


Abb. 3. Synthese von symmetrisch bzw. unsymmetrisch, substituierten Zirconocendichlorid-komplexen.

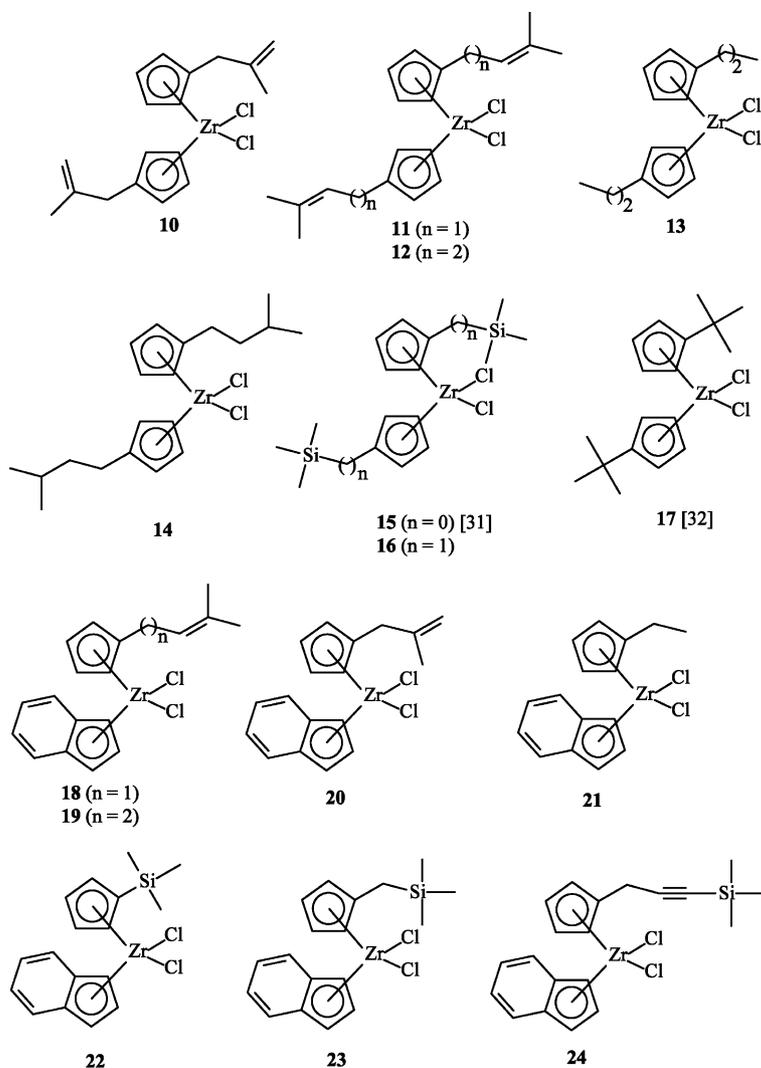


Abb. 4. Übersicht über die Metallocendichloridkomplexe 10–24 (NMR-Daten in Tabelle 5).

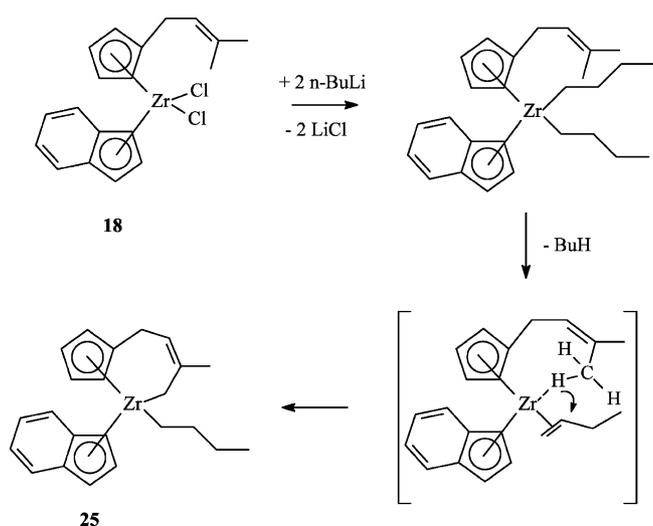


Abb. 5. Aliphatische CH-Aktivierung beim 3,3-dimethylallylsubstituierten Zirconocen-komplex 18 (NMR-Daten in Tabelle 6).

Methylgruppen bei $\delta = 4.7$ und 1.8 ppm detektierbar sind.

2.5. Polymerisation von Ethylen

Die dargestellten Metallocenkomplexe sind als Vorstufen für die homogene Polymerisation von Ethylen geeignet. Die Aktivierung erfolgte durch Zugabe eines 3000-fachen, molaren Überschusses an Methylaluminonoxan (MAO), wobei die Bildung des aktiven Katalysators an der Farbänderung zu erkennen war.

Die Polymerisationsaktivitäten der aktivierten Metallocenkomplexe, das Zahlenmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_n , das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w und der Polydispersitätsindex \bar{D} der erhaltenen Polymeren sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

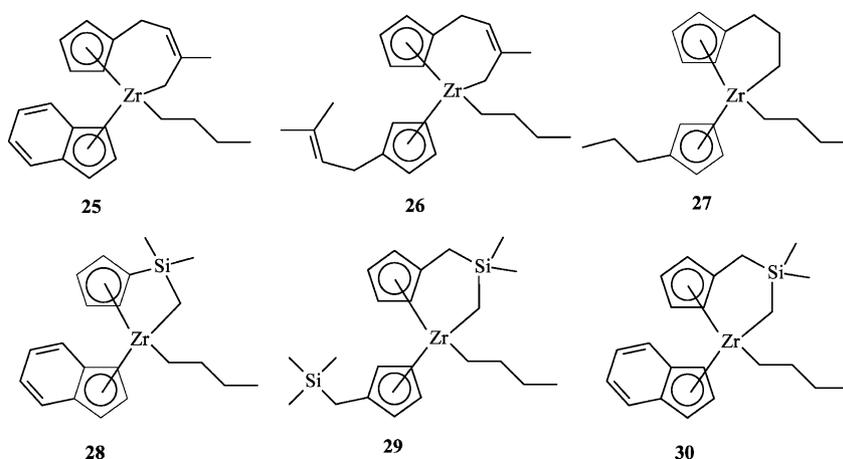


Abb. 6. Übersicht über die Metallacyclen **26–30**, welche durch aliphatische CH-Aktivierung entstehen (NMR-Daten in Tabelle 6).

2.5.1. Einfluss von methylfunktionalisierten Substituenten auf das Polymerisationsverhalten der substituierten Metallocendichloridkomplexe **11**, **16**, **18** und **23** und der abgeleiteten Metallacyclen **25**, **26**, **29** und **30**

Die Polymerisationsaktivitäten der dimethylallylsubstituierten Metallocendichloridkomplexe **11** und **18** und der entsprechenden Metallacyclen **25** und **26**, sowie der trimethylsilylmethylsubstituierten Analoga **16** und **23** bzw. **29** und **30** werden in Abb. 10 verglichen. In allen Fällen weisen die Metallacyclen viel höhere Polymerisationsaktivitäten auf als die entsprechenden Metallocendichlorid-Ausgangskomplexe.

Ein Grund hierfür könnte darin zu suchen sein, dass nach der Aktivierung der Metallocendichloridkomplexe mit MAO, der ehemalige Chloroligand nun als Substituent am MAO-Gerüst vorliegt (vgl. [41]) und als Lewis-Base den eigentlichen Katalysator, das jeweilige Zirconoceniummethylkation, eine Lewis-Säure, teilweise für die Olefinanlagerung blockiert. Ähnliche Befunde sind von anderen Metallocenkatalysatoren bekannt, bei denen vor der Aktivierung ebenfalls Chloroliganden

gegen Alkylgruppen ausgetauscht werden [41]. Als weiteres Argument könnte die starre Metallacyclusstruktur in Betracht gezogen werden, die sich aus sterischen Gründen positiv auf die Olefinkoordination und die anschließende -insertion auswirkt. Bei den Zirconocendichloridkomplexen **10–12**, **14** und **16**, die monosubstituierte Cyclopentadienylliganden tragen, zeigen die Derivate mit Alkenylsubstituenten die höchsten Aktivitäten. Ein plausibler Grund ist nicht zu erkennen. Alkylsubstituenten mit einer Trimethylsilylendgruppe (**16**) wirken sich günstiger auf die Polymerisationsaktivität aus als terminale Isopropylreste (**14**). Eine zusätzliche Aktivitätssteigerung kann erzielt werden, wenn ein Cyclopentadienylligand gegen einen Indenylliganden ausgetauscht wird. Dieser Befund geht konform mit Betrachtungen an anderen Metallocenkomplexen [1] und scheint aufgrund des verbesserten "ring-slippage"-Verhaltens [7] der Indenylliganden gegenüber den Cyclopentadienylliganden allgemein gültig zu sein. In diesem Zusammenhang wären von Zirconocenkatalysatoren mit Fluorenylliganden die höchsten Aktivitäten zu

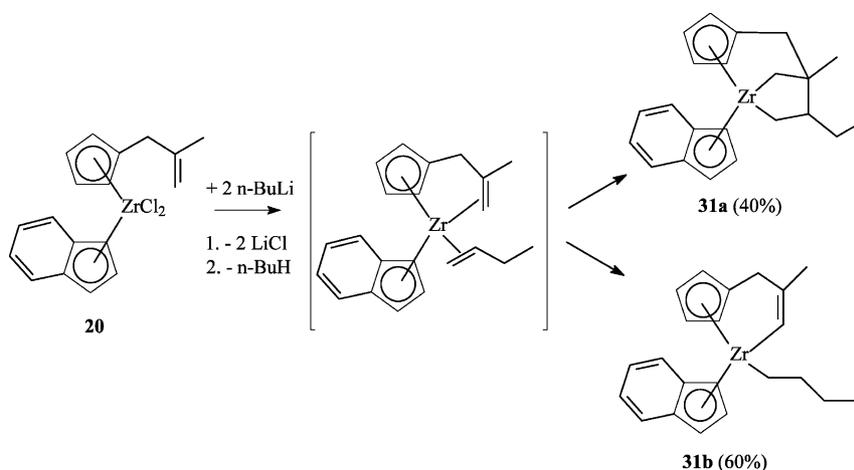


Abb. 7. Vorgeschlagenes Reaktionsschema zur Bildung der Metallacyclen **31a,b** (NMR-Daten in Tabelle 6).

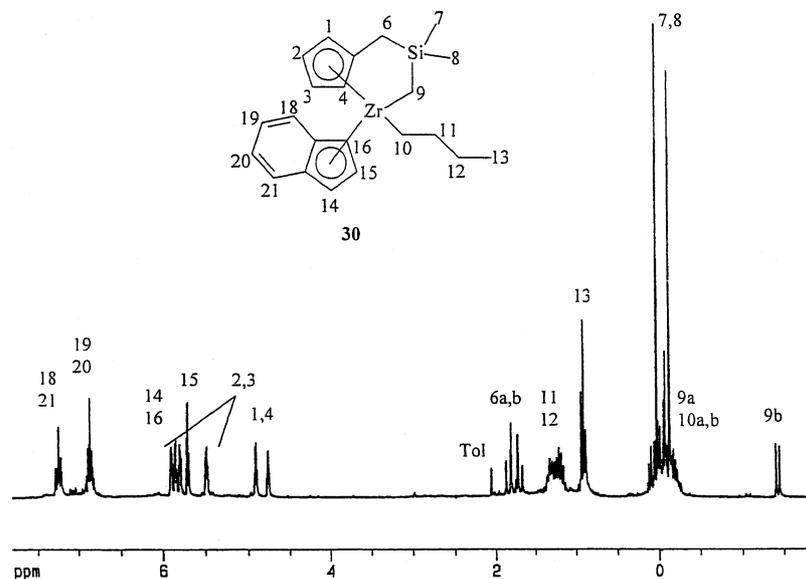


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **30** (in C_6D_6 , 25°C); Tol, Toluol.

erwarten, aber nur dann, wenn entsprechende ansa-Komplexe vorliegen, da sonst der Fluorenylligand zu leicht eliminiert wird.

Die Molekulargewichte \bar{M}_n der Polyethylene, die mit den Metallocendichloridkomplexen **11**, **16**, **18** und **23** und den abgeleiteten Metallacyclen **25**, **26**, **29** und **30** erzeugt wurden, werden in Abb. 11 verglichen. Im Gegensatz zu den Aktivitäten dieser Metallocenkomplexe haben die mit den Metallacyclen **25**, **26**, **29** und **30**

erzeugten Polyethylene ein geringeres Molekulargewicht als die der zugehörigen Metallocendichloridkomplexe **11**, **16**, **18** und **23**. Die Aktivitätssteigerung, welche durch die Cyclometallierung verursacht wird, geht also einher mit einer Erhöhung der Kettenabbruchwahrscheinlichkeit bei der Polymerisation. Die erhöhten Polydispersitäten, die bei der Anwendung der Katalysatoren **19/MAO**, **22/MAO** und **28/MAO** beobachtet werden, könnten durch die Bildung unterschiedlicher

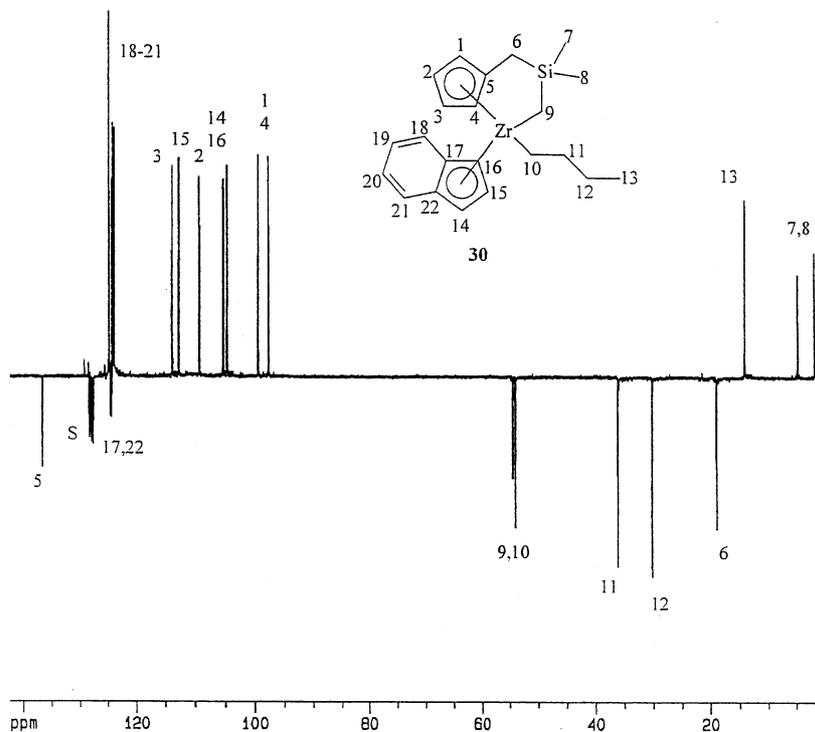


Abb. 9. J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **30** (in C_6D_6 , 25°C); S, Solvens Benzol- d_6 .

Tabelle 1

Übersicht über die homogenen Ethylenpolymerisationen^a und die polymer-analytischen Ergebnisse

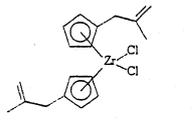
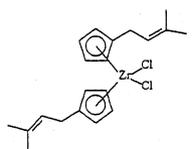
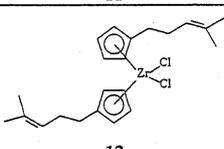
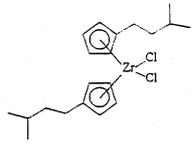
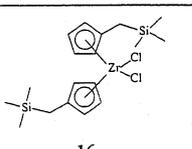
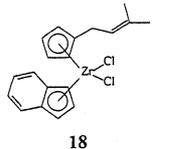
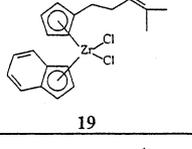
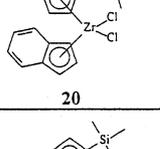
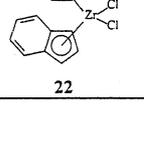
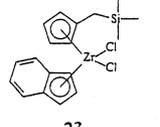
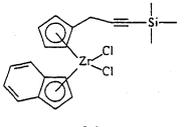
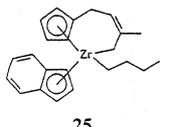
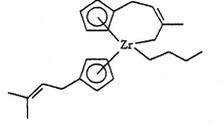
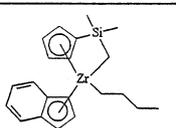
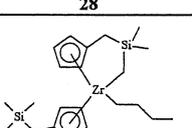
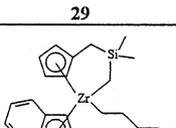
Katalysatorvorstufe	Aktivität ^{b)} $\left[\frac{\text{g PE}}{\text{g Zr}\cdot\text{h}} \right]$	HT-GPC	
		\overline{M}_n [kg/mol]	\overline{M}_w [kg/mol]
		\overline{D}^c	
	1451800	228 892	3.9
	702000	335 1064	3.2
	1676500	292 1757	6.0
	450500	426 2117	5.0
	981400	420 1230	2.9
	746200	401 992	2.5
	1474000	220 3031	13.8
	1631000	n.b.	
	436720	244 4687	19.2

Tabelle 1

	612500	321 3097	9.6
	725000	262 1787	6.8
	2640300	164 1563	9.5
	1420000	238 686	2.9
	745300	229 5021	21.9
	1852000	270 1298	4.8
	1790700	206 1459	7.1

^{a)} $T_p = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylen druck.^{b)} $[M]/[Al] = 1:3000$.^{c)} $\overline{D} = \overline{M}_w : \overline{M}_n$

n.b. = nicht bestimmt

Aktivitätszentren beim Polymerisationsprozess zu Stande kommen.

3. Experimenteller Teil

3.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer Bruker ARX 250 und Bruker DRX 500 zur Verfügung. Die metallorganischen Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in den ^1H -NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für CHCl_3 , $\delta = 7.15$ ppm für Benzol) und in den ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für CDCl_3-d_1 , $\delta =$

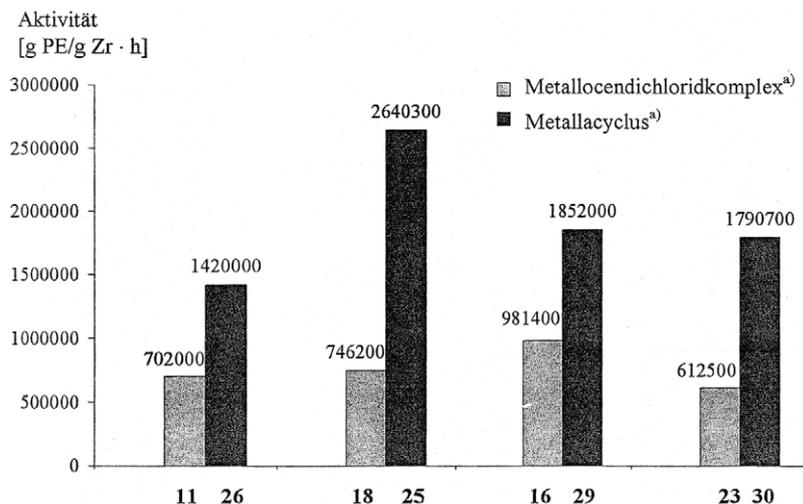


Abb. 10. Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der substituierten Metallocenkomplexe **11**, **16**, **18** und **23** mit den Aktivitäten der entsprechenden Metallacyclen **25**, **26**, **29** und **30**. (a) Homogene Polymerisation in *n*-Pentan bei 60 °C nach Aktivierung mit MAO (Zr:Al = 1:3000).

128.0 ppm für Benzol-*d*₆). Für ²⁹Si-NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$ ppm) als externer Standard verwendet.

3.2. Massenspektrometrie

Routinemessungen erfolgten an einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlaß, Elektronenstoßionisation 70 eV).

3.3. Gaschromatographie

Organische Verbindungen wurden mit Hilfe des Gaschromatographen Carlo-Erba HRGC mit Flammenionisationsdetektor analysiert. Die J & W Fused-Silica-Säule hatte eine Länge von 30 m, einen Durchmesser von 0.32 mm und eine Filmdicke von 0.25 μm . Als

Tabelle 2
GC-Daten der Verbindungen **1a,b**–**9a,b**

Verbindung	GC (min)
1a,b	4.34
2a,b	9.42
3a,b	12.20
4a,b	2.34
5a,b	4.10
6a,b	8.32
7a,b	4.70
8a,b	7.42
9a,b	13.82

Trärgas diente Helium. Es wurde folgendes Temperaturprogramm benutzt:

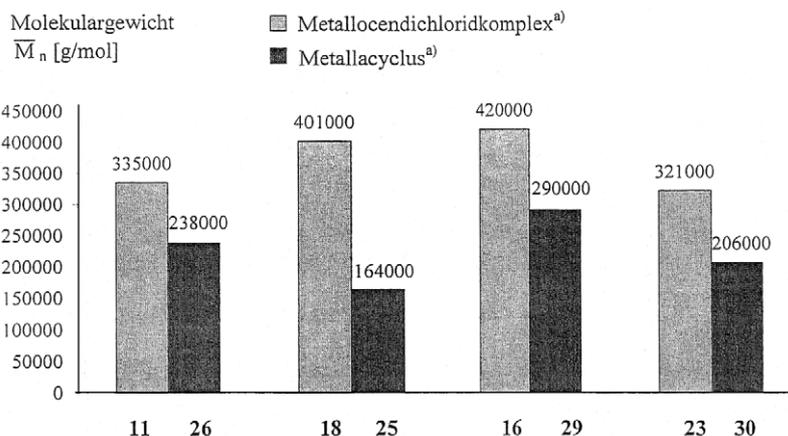


Abb. 11. Vergleich der Molekulargewichte der Polyethylene, die mit Hilfe der substituierten Metallocenkomplexe **11**, **16**, **18** und **23** bzw. mit den entsprechenden Metallacyclen **25**, **26**, **29** und **30** hergestellt wurden. (a) Homogene Polymerisation in *n*-Pentan bei 60 °C nach Aktivierung mit MAO (Zr:Al = 1:3000).

Tabelle 3
MS-Daten der Verbindungen 18–24

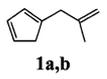
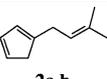
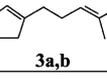
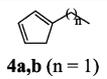
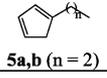
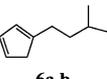
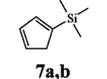
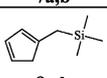
Verbindung	$[M^+]$ (<i>m/e</i>)
10	399
11	427
12	456
13	375
14	432
15	435
16	463
17	403
18	409
19	423
20	395
21	369
22	413
23	427
24	451

Startphase: 3 min bei 50 °C.
 Aufheizphase: 5 °C min⁻¹ (15 min).
 Plateauphase: 310 °C (15 min).

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für die substituierten Cyclopentadienderivate 1a,b–9a,b

Es wurden 15.0 g (170.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium in einem Schlenkrohr vorgelegt und 200 ml Ammoniak einkondensiert. Eine Lösung aus 100 ml *n*-Pentan und 120.0 mmol des entsprechenden Brom- oder Chlorderivates wurde innerhalb von 30 Minuten bei –78 °C zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden Rühren bei –78 °C wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei der Ammoniak verdampfte. Die verbleibende Suspension in *n*-Pentan

Tabelle 4
¹H^a-, ¹³C^b- und ²⁹Si^c-NMR-Daten der Ligandvorstufen 1a,b–9a,b

	¹ H-NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^{b)} ²⁹ Si-NMR ^{c)}
 1a,b	6.41 (m, 2H), 6.25 (m, 1H), 6.19 (m, 1H), 6.03 (m, 2H), 4.74 (m, 4H), 3.06 (m, 4H), 2.94 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.68 (s, 3H)	(C _q): 146.7, 144.8, 144.6, 144.0 (CH): 134.7, 133.4, 132.3, 131.1, 128.4, 127.6 (CH ₂): 111.5, 111.3, 43.1, 41.3, 39.7, 38.7 (CH ₃): 22.3, 22.0
 2a,b	6.41 (m, 2H), 6.24 (m, 1H), 6.11 (m, 1H), 5.98 (m, 2H), 5.29 (m, 2H), 3.07 (m, 4H), 2.92 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 1.73 (s, 6H), 1.67 (s, 3H), 1.65 (s, 3H)	(C _q): 148.2, 145.8, 131.1, 131.0 (CH): 134.7, 133.7, 132.5, 130.6, 126.4, 125.7, 122.7, 122.1 (CH ₂): 43.2, 41.1, 29.6, 28.8 (CH ₃): 25.7, 17.6
 3a,b	n.b.	n.b.
 4a,b (n = 1)	6.42 (m, 2H), 6.23 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 5.98 (m, 2H), 2.92 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 2.40 (m, 4H), 1.15 (m, 6H)	(C _q): 151.7, 149.1 (CH): 135.0, 133.8, 132.7, 130.5, 125.7, 125.0 (CH ₂): 43.3, 41.4, 24.1, 22.7 (CH ₃): 14.1, 13.4
 5a,b (n = 2)	n.b.	n.b.
 6a,b	6.37 (m, 2H), 6.22 (m, 1H), 6.10 (m, 1H), 5.94 (m, 2H), 2.88 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 2.33 (m, 4H), 1.52 (m, 2H), 1.43–1.37 (m, 4H), 0.88 (d, 12H) [6.5]	(C _q): 150.1, 147.4 (CH): 134.8, 133.4, 132.4, 130.2, 126.0, 125.4, 27.8 (CH ₂): 42.8, 42.1, 37.2, 36.8, 29.0, 27.8 (CH ₃): 22.5
 7a,b	n.b.	n.b.
 8a,b	6.30 (m, 2H), 6.02 (m, 1H), 5.88 (m, 1H), 5.70 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 2.74 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), -0.10 (s, 18H)	(C _q): 146.8, 143.4 (CH): 136.6, 133.4, 133.3, 128.8, 125.1, 124.0 (CH ₂): 45.7, 41.6, 21.8, 20.8 (CH ₃): -1.3 (Si): n.b.
 9a,b	6.29 (m, 2H), 6.25 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.07 (m, 2H), 3.19 (m, 2H), 3.15 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 2.72 (m, 2H), 0.04 (s, 18H)	(C _q): 142.9, 141.3, 104.7, 103.9 (CH): 134.3, 133.8, 132.4, 131.7, 128.5, 127.7 (CH ₂): 43.0, 42.6, 22.0, 21.1 (CH ₃): 0.3 (Si): -18.9, -18.3

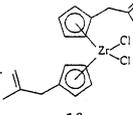
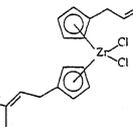
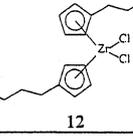
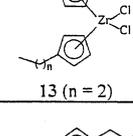
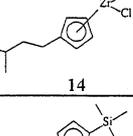
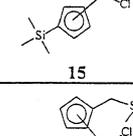
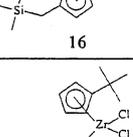
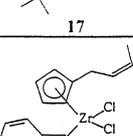
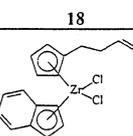
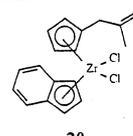
^a 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform (7.24).

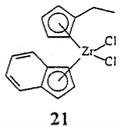
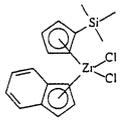
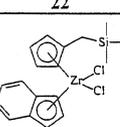
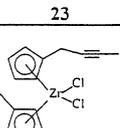
^b 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

^c 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. TMS_{ext.} (0.0).

Tabelle 5

 $^1\text{H}^{\text{a}}$, $^{13}\text{C}^{\text{b}}$ - und $^{29}\text{Si}^{\text{c}}$ -NMR-Daten der Metallocendichloridkomplexe **10–24**

	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)} ^{29}Si -NMR ^{c)}
 10	6.18 (m, 4H), 6.10 (m, 4H), 4.60 (m, 2H), 4.67 (m, 2H), 3.16 (s, 4H), 1.54 (s, 6H)	(C _q): 144.5, 131.7 (CH): 118.0, 112.1 (CH ₂): 111.6, 38.7 (CH ₃): 22.4
 11	6.29 (m, 4H), 6.20 (m, 4H), 5.23 (m, 2H), 3.33 (d, 4H) [7.4], 1.73 (s, 6H), 1.68 (s, 6H)	(C _q): 133.6, 132.9 (CH): 121.6, 116.1, 112.7 (CH ₂): 28.7 (CH ₃): 25.7, 17.9
 12	6.15 (m, 4H), 6.06 (m, 4H), 4.98 (m, 2H), 2.50 (t, 4H) [8.0], 2.08 (m, 4H), 1.53 (s, 3H), 1.38 (s, 3H)	(C _q): 134.4, 132.5 (CH): 123.2, 116.6, 112.4 (CH ₂): 30.3, 29.0 (CH ₃): 25.6, 17.6
 13 (n = 2)	6.15 (m, 4H), 6.06 (m, 4H), 2.45 (t, 4H) [7.9], 1.44 (m, 4H), 0.77 (t, 6H) [7.3]	(C _q): 134.8 (CH): 116.8, 112.3 (CH ₂): 32.2, 23.9 (CH ₃): 13.9
 14	6.15 (m, 4H), 6.06 (m, 4H), 2.49 (m, 4H), 1.51-1.25 (m, 6H), 0.76 (d, 12H) [5.1]	(C _q): 135.3 (CH): 116.4, 112.2 (CH ₂): 39.6, 28.0 (CH ₃): 27.6, 22.4
 15	6.52 (m, 4H), 6.35 (m, 4H), 1.15 (s, 18H)	(C _q): 126.5 (CH): 125.8, 116.0 (CH ₃): 0.0 (Si): n.b.
 16	6.10 (m, 4H), 5.83 (m, 4H), 1.93 (s, 4H), -0.17 (s, 18H)	(C _q): 149.0 (CH): 115.5, 112.4 (CH ₂): 22.0 (CH ₃): -1.7 (Si): 2.7
 17	6.49 (m, 4H), 6.30 (m, 4H), 1.28 (s, 18H)	(C _q): 130.7 (CH): 115.7, 112.3 (CH ₃): 31.2
 18	7.57 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 6.81 (t, 1H) [3.4], 6.41 (d, 2H) [3.4], 5.86 (m, 2H), 5.77 (m, 2H), 5.06 (m, 1H), 3.17 (d, 2H) [7.3], 1.62 (s, 3H), 1.55 (s, 3H)	(C _q): 134.3, 134.1 (CH): 126.1, 125.4, 123.9, 121.5, 116.8, 114.1, 102.7 (CH ₂): 28.6 (CH ₃): 25.7, 17.9
 19	7.54 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 6.78 (t, 1H) [3.4], 6.37 (d, 2H) [3.4], 5.83 (m, 2H), 5.72 (m, 2H), 4.93 (m, 1H), 2.41 (t, 2H) [7.2], 2.02 (m, 2H), 1.51 (s, 3H), 1.37 (s, 3H)	(C _q): 135.1, 132.5 (CH): 126.1, 125.4, 124.0, 123.1, 117.3, 113.7, 102.6 (CH ₂): 30.1, 28.8 (CH ₃): 25.6, 17.6
 20	7.55 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 6.79 (t, 1H) [3.4], 6.40 (d, 2H) [3.4], 5.87 (m, 2H), 5.74 (m, 2H), 4.57 (s, 1H), 4.41 (s, 1H), 3.05 (s, 2H), 1.52 (s, 3H)	(C _q): 144.5, 132.2, 126.5 (CH): 126.1, 125.5, 124.1, 118.5, 112.1, 102.8 (CH ₂): 111.6, 38.6 (CH ₃): 22.5

 21	7.54 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 6.78 (t, 1H) [3.3], 6.38 (d, 2H) [3.3], 5.83 (m, 2H), 5.74 (m, 2H), 2.49 (q, 2H) [7.6], 0.97 (t, 3H) [7.6]	(C _q): 137.6 (CH): 126.4, 125.8, 124.3, 116.9, 114.1, 103.0 (CH ₂): 23.3 (CH ₃): 14.4
 22	7.51 (m, 2H), 7.15 (m, 2H), 6.72 (t, 1H) [3.4], 6.39 (d, 2H) [3.4], 6.35 (m, 2H), 5.94 (m, 2H), 0.11 (s, 9H)	(C _q): 144.5, 126.4, 114.3 (CH): 126.3, 125.4, 124.6, 122.7, 117.8, 102.9 (CH ₃): -0.1 (Si): n.b.
 23	7.48 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.74 (t, 1H) [3.4], 6.32 (d, 2H) [3.4], 6.63 (m, 2H), 5.56 (m, 2H), 1.79 (s, 2H), 0.26 (s, 9H)	(C _q): 143.9, 134.6 (CH): 126.0, 125.4, 124.0, 116.4, 113.5, 102.5 (CH ₂): 21.7 (CH ₃): -1.9 (Si): 2.7
 24	7.54 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 6.82 (t, 1H) [3.4], 6.45 (d, 2H) [3.4], 6.05 (m, 2H), 5.70 (m, 2H), 3.45 (s, 2H), 0.07 (s, 9H)	(C _q): 128.1, 103.0, 87.0 (CH): 126.2, 125.4, 124.0, 116.2, 115.0, 103.1 (CH ₂): 21.2 (CH ₃): 0.1 (Si): -10.2

^{a)} 25°C, in Chloroform-d₁ δ [ppm] rel. Chloroform (7.24).

^{b)} 25°C, in Chloroform-d₁ δ [ppm] rel. Chloroform-d₁ (77.0).

^{c)} 25°C, in Chloroform-d₁ δ [ppm] rel. TMS_{ext} (0.0).

wurde über Natriumsulfat/Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Produkte fielen als farblose bis hellgelbe Öle an. Die Ausbeuten betragen zwischen 85–90%. Die Ligandvorstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 4) und Gaschromatographie (Tabelle 2) charakterisiert.

3.5. Allgemeine Synthesevorschrift für die symmetrischen Metallocendichloridkomplexe 10–17

20.0 mmol der entsprechenden Ligandvorstufe wurden in 150 ml Diethylether gelöst und bei –78 °C mit 12.6 ml (20.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch bei –78 °C mit 2.4 g (10.0 mmol) Zirconiumtetrachlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Natriumsulfat filtriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Die Ausbeuten lagen bei **10**: (3.04 g) 76%; **11**: (3.47 g) 81%; **12**: (3.84 g) 84%; **13**: (3.39 g) 90%; **14**: (3.55 g) 82%; **15**: (3.28 g) 75%; **16**: (3.62 g) 78%; **17**: (3.32 g) 82%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 5) und Massenspektrometrie (Tabelle 3) charakterisiert.

3.6. Allgemeine Synthesevorschrift für die gemischtsubstituierten Metallocendichlorid-komplexe 18–24

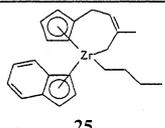
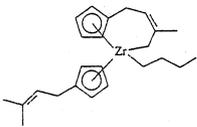
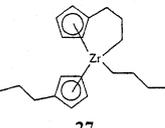
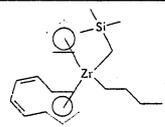
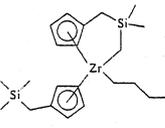
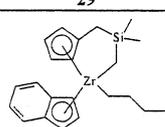
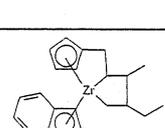
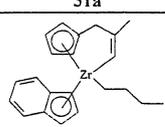
10.0 mmol der entsprechenden Ligandvorstufe wurden in 150 ml Diethylether gelöst, bei –78 °C mit 6.3 ml

(10.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt und die Reaktionsmischung sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch bei –78 °C mit 3.1 g (10.0 mmol) Indenylzirconiumtrichlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 50 ml eingedampft, die Suspension über Natriumsulfat filtriert und der Rückstand mit Methylchlorid extrahiert. Die Lösung wurde eingengt und bei –20 °C kristallisiert; die Ausbeuten der Metallocendichloridkomplexe lagen bei **18**: (2.87 g) 70%; **19**: (2.38 g) 56%; **20**: (2.62 g) 66%; **21**: (2.44 g) 66%; **22**: (3.32 g) 80%; **23**: (2.91 g) 68%; **24**: (2.63 g) 58%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 5) und Massenspektrometrie (Tabelle 3) charakterisiert.

3.7. Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallocenkomplexe 25–31a,b

3.0 mmol des entsprechenden Metallocendichloridkomplexes wurden in 50 ml Toluol gelöst und bei –78 °C mit 3.8 ml (6.0 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von sechs Stunden auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Metallocenkomplexe fielen als gelbe Öle oder Feststoffe mit folgenden Ausbeuten an: **25**: (0.84 g) 71%; **26**: (1.08 g) 87%; **27**: (1.00 g) 92%; **28**: (1.15 g) 96%; **29**: (1.07 g) 79%; **30**: (1.12 g) 90%; **31a,b**: (1.08 g) 94%. Gefunden

Tabelle 6
 $^1\text{H}^{\text{a}}$ -, $^{13}\text{C}^{\text{b}}$ - und $^{29}\text{Si}^{\text{c}}$ -NMR-Daten der Metallocenkomplexe **25–31a,b**

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a}}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b}}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c}}$
 25	7.31 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 6.31 (m, 1H), 5.88 (m, 1H), 5.79 (m, 2H), 5.67 (m, 1H), 5.45 (m, 1H), 4.91 (m, 1H), 4.78 (m, 1H), 2.95 (m, 1H), 2.93 (m, 1H), 1.81-0.70 (m, 12H), -0.09 (m, 1H), -0.27 (m, 1H)	(C _q): 147.6, 144.8 (CH): 124.7, 124.5, 124.4, 124.2, 121.6, 116.3, 113.5, 109.3, 107.9, 104.8, 99.2, 97.9 (CH ₂): 60.3, 56.8, 35.7, 30.2, 27.7 (CH ₃): 24.6, 14.1
 26	6.41 (m, 1H), 5.71 (m, 3H), 5.58 (m, 1H), 5.53 (m, 2H), 5.24 (m, 2H), 4.97 (m, 1H), 3.10 (m, 2H), 2.97 (m, 2H), 1.71-1.28 (m, 14H), 1.11 (m, 1H), 0.99 (t, 3H) [7.3], 0.51 (m, 1H), 0.70 (m, 1H)	(C _q): 148.2, 144.2, 131.8, 126.0 (CH): 123.2, 120.6, 116.1, 111.1, 110.5, 109.4, 108.0, 107.5, 106.2, 103.9 (CH ₂): 57.0, 53.4, 35.1, 29.7, 28.4, 27.6 (CH ₃): 25.5, 25.0, 17.6, 13.9
 27	6.43 (m, 1H), 5.61 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 5.49 (m, 1H), 5.53 (m, 1H), 5.12 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 4.72 (m, 1H), 2.75-2.00 (m, 7H), 1.73-0.71 (m, 13H), 0.01 (m, 2H)	(C _q): 127.6 (CH): 115.3, 110.9, 109.1, 109.0, 107.8, 106.9, 106.2, 102.4 (CH ₂): 56.9, 52.2, 40.9, 34.4, 31.9, 30.5, 29.7, 25.1 (CH ₃): 13.8
 28	7.42 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 6.42 (m, 1H), 6.07 (m, 1H), 6.04 (m, 1H), 5.97 (m, 1H), 5.88 (t, 1H) [3.3], 5.83 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 1.44 (m, 2H), 1.05 (m, 2H), 0.85 (m, 3H), 0.45-0.10 (m, 7H), -0.73 (m, 1H), -0.87 (d, 1H) [12.4], -3.12 (d, 1H) [12.4]	(C _q): 125.4, 124.8, 123.3 (CH): 125.5, 125.0, 124.4, 124.0, 119.1, 117.9, 116.2, 115.1, 114.4, 100.0, 98.7 (CH ₂): 52.7, 51.0, 30.8, 30.5 (CH ₃): 52.1, 45.1, 10.1 (Si): 1.9
 29	6.07 (m, 1H), 5.75 (m, 1H), 5.55 (m, 4H), 5.01 (m, 2H), 2.01 (d, 1H) [14.0], 1.89 (d, 1H) [14.0], 1.77 (s, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.29 (m, 2H), 1.09 (d, 1H) [10.9], 0.96 (t, 3H) [7.3], 0.39 (m, 2H), 0.14 (s, 3H), -0.04 (s, 9H), -0.09 (s, 3H), -1.06 (d, 1H) [10.9]	(C _q): 136.6, 125.4 (CH): 113.3, 110.5, 110.2, 109.8, 107.4, 106.1, 104.1, 103.8 (CH ₂): 50.9, 50.7, 36.0, 30.1, 21.0, 19.1 (CH ₃): 14.3, 4.9, 1.7, -1.5 (Si): n.b.
 30	7.25 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 5.91 (m, 1H), 5.86 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 5.49 (t, 1H) [3.3], 5.49 (m, 1H), 4.91 (m, 1H), 4.76 (m, 1H), 1.92 (d, 1H) [14.0], 1.75 (d, 1H) [14.0], 1.22 (m, 4H), 0.91 (t, 3H) [6.8], 0.11- -0.19 (m, 3H), 0.00 (s, 3H), -0.09 (s, 3H), -1.42 (d, 1H) [11.0]	(C _q): 136.7, 124.6, 124.4 (CH): 124.9, 124.8, 124.3, 124.0, 113.8, 112.7, 109.4, 105.4, 104.7, 99.4, 97.7 (CH ₂): 54.5, 53.9, 36.2, 30.2, 19.0 (CH ₃): 14.2, 4.7, 1.8 (Si): 19.8
 31a	7.45 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.08 (m, 4H), 5.25 (m, 3H), 2.78 (m, 2H), 2.34 (m, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.41 (m, 2H), 1.21-0.83 (m, 7H), 0.25 (m, 2H)	(C _q): 137.9, 130.7, 40.3 (CH): 125.0, 124.7, 124.2, 123.9, 114.1, 113.7, 112.3, 105.5, 105.4, 97.9, 97.0, 64.0 (CH ₂): 56.9, 40.1, 35.2, 30.1 (CH ₃): 36.9, 17.7
 31b	7.45 (m, 2H), 7.08 (m, 3H), 6.26 (m, 1H), 6.11 (m, 3H), 5.38 (m, 1H), 5.27 (m, 1H), 5.08 (m, 1H), 3.28 (d, 1H) [15.5], 3.22 (d, 1H) [15.5], 1.82 (m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.40 (m, 1H), 1.05 (m, 4H), -0.11 (m, 2H)	(C _q): 172.3, 140.3 (CH): 184.4, 124.8, 124.4, 124.1, 123.8, 117.3, 113.8, 109.0, 108.5, 104.6, 98.4, 97.4 (CH ₂): 64.0, 50.6, 45.8, 32.8 (CH ₃): 35.1, 17.7

^a 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. Benzol (7.15).

^b 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. Benzol-*d*₆ (128.0).

^c 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. TMS_{ext.} (0.0).

(kalkuliert): C₂₂H₃₀SiZr (**30**): C, 60.21 (63.86); H, 7.12 (7.31)%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 6) charakterisiert.

3.8. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Ligandvorstufen **1a,b–9a,b** und der Metallocenkomplexe **10–31a,b**

(Tabelle 4, Tabelle 5 und Tabelle 6).

3.9. Aktivierung der Metallocenkomplexe mit Methylaluminoxan (MAO)

10–15 mg Metallocenkomplex wurden mit MAO (30%ig in Toluol) aktiviert (Zr:Al = 1:3000). Eine 0.5–1.5 mg Metallocenkomplex entsprechende Katalysatorlösungsmenge wurde innerhalb einer Stunde zur Homopolymerisation verwendet.

3.10. Homopolymerisation von Ethylen

In einem 1 l Büchi-Laboraautoklaven wurden 500 ml *n*-Pentan vorgelegt, mit der Katalysatorlösung versetzt und der Autoklav auf 60 °C thermostatiert. Nach dem Erreichen der Innentemperatur von 50 °C wurde ein Ethylenruck (99,98% Ethylen) von 10 bar angelegt, eine Stunde bei 60 (±2) °C gerührt und anschließend die Reaktion durch Entspannen des Druckes im Reaktor beendet. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet.

3.11. Charakterisierung der Polyethylenproben

3.11.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

Die Polymerproben wurden mit Hilfe der DSC mit einem Gerät Pyris DSC 7 auf Phasenübergänge untersucht. Zur Messung wurden 5–12 mg getrocknetes Polymer in Standardaluminiumpfännchen (ø 7 mm) eingeschweißt und bei folgendem Temperaturprogramm mit Stickstoffkühlung gemessen: (1) Aufheizphase von 25 °C auf 200 °C (Heizrata 40 K min⁻¹), isotherme Phase (3 min), Abkühlphase 200 auf -40 °C (Kühlrate 20 K min⁻¹), (2) Aufheizphase von -40 °C auf 200 °C (Heizrata 20 K min⁻¹). Die Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden während der 2. Aufheizphase gemessen. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Smp.: 429.78 K); die Schmelzenthalpie von Indium ($H_m = 28.45 \text{ J g}^{-1}$) wurde zur Kalibrierung verwendet.

3.11.2. Hochtemperatur-

Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die Polyethylene wurden mit Hilfe des Instruments HT-GPC 150C der Firma Millipore Waters gemessen. Die Trennung erfolgte durch vier hintereinander geschaltete, mit vernetztem Polystyrol gefüllten Säulen. Der Porendurchmesser für die Füllkörper der einzelnen Säulen betrug 500, 1000, 10 000 und 100 000 Å. Die Detektion erfolgte refraktometrisch mit einem RI Waters 401 Refraktometer. Als Elutionsmittel wurde entgast 1,2,4-Trichlorbenzol (Flussrate 1 ml min⁻¹) verwendet. Die Polymerproben wurden in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Die Messungen wurden bei 150 °C durchgeführt. Die Eichung des Gerätes erfolgte mit Hilfe eines Polystyrol-Standards.

Anerkennung

Wir danken der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] H.G. Alt, A. Köppl, Chem. Rev. 100 (2000) 1205.
- [2] M. Bochmann, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 255.
- [3] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 107 (1995) 1255; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 1143.
- [4] M. Kaulbach, F. Küber, Chem. in unserer Zeit 28 (1994) 197.
- [5] W. Kaminsky, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1998) 1413.
- [6] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 507.
- [7] H.G. Alt, E. Samuel, Chem. Soc. Rev. 27 (1998) 3231.
- [8] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius, J. Organomet. Chem. 501 (1995) 101.
- [9] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6255.
- [10] J.A. Ewen, A. Razavi, Eur. Pat. Appl. EP. 351, 392 (17 January 1990), Chem. Abstr. 112 (1990) 199346.
- [11] W. Kaminsky, O. Rabe, A.-M. Schauwienold, G.U. Schupfer, J. Hanss, J. Kopf, J. Organomet. Chem. 497 (1995) 181.
- [12] J.A. Ewen, Macromol. Symp. 89 (1995) 181.
- [13] K. Patsidis, H.G. Alt, J. Organomet. Chem. 501 (1995) 31.
- [14] H.G. Alt, R. Zenk, J. Organomet. Chem. 512 (1996) 51.
- [15] G.S. Herrmann, H.G. Alt, M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 401 (1991) C5.
- [16] B. Peifer, W. Milius, H.G. Alt, J. Organomet. Chem. 553 (1998) 205.
- [17] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, J. Mol. Catal. 159 (2000) 273.
- [18] H.G. Alt, M. Jung, G. Kehr, J. Organomet. Chem. 562 (1998) 153.
- [19] A.I. Licht, H.G. Alt, J. Organomet. Chem. 648 (2002) 134.
- [20] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, J. Organomet. Chem. 599 (2000) 261.
- [21] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, Chem. Ber. 89 (1956) 434.
- [22] B. Peifer, Dissertation, Universität Bayreuth 1995.
- [23] G. Erker, R. Aul, Chem. Ber. 124 (1991) 1301.
- [24] K.C. Ott, E.M.J. DeBoer, R.H. Grubbs, Organometallics 3 (1984) 223.
- [25] P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, Organometallics 1 (1982) 793.
- [26] R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 293 (1985) 51.
- [27] W.C. Finch, E.V. Anslyn, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 2406.
- [28] P. Courtot, R. Pichon, J.Y. Salaun, L. Toupet, Can. J. Chem. 69 (1991) 661.
- [29] U. Thewalt, G. Schmid, J. Organomet. Chem. 412 (1991) 343.
- [30] C. Schmid, Dissertation, Universität Bayreuth, 1996.
- [31] A. Antinolo, M.F. Lappert, A. Singh, D.J.W. Winterborn, L.M. Engelhardt, C.L. Raston, A.H. White, A.J. Carty, N.J. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 1463.
- [32] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, J. Organomet. Chem. 303 (1986) 213.
- [33] E. Negishi, F.E. Cederbaum, T. Takahashi, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 2829.
- [34] E. Negishi, T. Takahashi, Acc. Chem. Res. 27 (1994) 124.
- [35] D.P. Lewis, R.J. Whitby, R.V.H. Jones, Tetrahedron 51 (1995) 4541.

- [36] M.R. Kesti, R.M. Waymouth, *Organometallics* 11 (1992) 1095.
- [37] E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3336.
- [38] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1035.
- [39] R. Goddard, P. Binger, S.R. Hall, P. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 998.
- [40] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, *Organische Chemie*, VCH Weinheim, New York, 2. Aufl., 1994, Anhang II, 1276.
- [41] C.E. Denner, H.G. Alt, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 1336.