

Alkyldenverbrückte dissymmetrische zweikernige Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation

Matthias Deppner, Ralf Burger, Helmut G. Alt *

Laboratorium für Anorganische Chemie der, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, NW I, Postfach 101251, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen am 27 August 2003; akzeptiert am 20 November 2003

Abstract

The synthesis is described of dissymmetric alkydene bridged dinuclear metallocene complexes of titanium, zirconium and hafnium and some of the corresponding mononuclear reference complexes. The influence of structural parameters on the polymerization behaviour of the MAO activated complexes is systematically investigated for homogeneous ethylene polymerization. The dinuclear catalysts show higher polymerization activities than a mixture consisting of analogous mononuclear reference catalysts. The polyethylenes obtained from dinuclear complexes have higher polydispersities than those that were produced with mononuclear complexes.

Zusammenfassung

Die Synthese von dissymmetrischen, alkyldenverbrückten Metallocenzweikernkomplexen der Metalle Titan, Zirconium und Hafnium sowie von einkernigen Referenzkomplexen wird beschrieben. Der Einfluss von Strukturparametern auf das Polymerisationsverhalten der mit MAO aktivierten Komplexe in der homogenen Ethylenpolymerisation wird systematisch untersucht. Die dinuklearen Katalysatoren zeigen höhere Ethylenpolymerisationsaktivitäten als eine Mischung der entsprechenden einkernigen Referenzkatalysatoren. Die von den Zweikernkomplexen erhaltenen Polymere weisen höhere Polydispersitäten auf als die der Einkernkomplexe.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Dinuclear metallocene complexes; Ethylene polymerization; Catalysis; Polymer properties

1. Einführung

Die Aktivierung von Metallocenkomplexen der Metalle Titan, Zirconium und Hafnium mit MAO liefert Polymerisationskatalysatoren für α -Olefine [1–9]. Diese homogenen Katalysatoren zeigen hohe Polymerisationsaktivitäten und ermöglichen es, die Eigenschaften der erzeugten Polymere, wie etwa das Molekulargewicht oder die Stereochemie, durch eine geeignete Auswahl des Ligandensystems zu steuern [10–16]. Inzwischen konnten industriell einsetzbare Metallocenkatalysatoren für die Darstellung verschiedener Polyolefine erhalten und große Fortschritte bei der

Aufklärung der Polymerisationsmechanismen gemacht werden [17,18].

Um die gegenseitige Beeinflussung zweier benachbarter Metallzentren zu untersuchen wurden dinukleare Metallocenkomplexe, die zwei über die π -Liganden verbrückte Einheiten enthalten, dargestellt [19,20]. Petersen und Royo synthetisierten eine Serie von zweikernigen Metallocenkomplexen wie etwa $[\text{Cl}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}\{\mu\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2)\text{C}_5\text{H}_4\}\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ und zeigten Struktureigenschaften dieser Komplexe auf [21–24]. Spaleck beschrieb dinukleare Metallocenkomplexe für die Darstellung von isotaktischem Polypropylen [25]. Zweikernige Metallocenkomplexe mit 2,2-Cyclopentadienyl-Indenyl-Propan und Cyclopentadienyl-indenyl-dimethylsilan als Ligandvorstufen wurden von Green auf ihr Ethylen- und Propylenpolymerisationspotential getestet [26,27]. Systematische Untersuchungen zu den

* Corresponding author. Tel.: +49-921-55-2555; fax: +49-921-55-2044.

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

Polymerisationseigenschaften dinuklearer polysiloxanverbrückter Katalysatoren wurden von Noh durchgeführt [28–34].

Im folgenden wird über die Synthese und Charakterisierung dissymmetrischer, alkylidenverbrückter Komplexe berichtet und der Einfluss verschiedener Strukturparameter auf die Polymerisationseigenschaften dieser zweikernigen Metallocenkomplexe diskutiert. Alle Komplexe wurden nach der Aktivierung mit MAO zur homogenen Ethylenpolymerisation eingesetzt. Zwei einkernige Referenzverbindungen, die sich aus der Struktur der dinuklearen Verbindungen ableiten, wurden ebenfalls dargestellt und für die homogene Ethylenpolymerisation verwendet. Von besonderem Interesse war die Frage, ob mit Hilfe dissymmetrischer, zweikerniger Metallocenkomplexe Polyethylene mit bimodalem oder zumindest breiterer Molmassenverteilung als mit einer Mischung vergleichbarer einkerniger Komplexe erhalten werden können, wodurch die Weiterverarbeitung und Formgebung der Polymere in Extrusions- und Spritzgußprozessen deutlich erleichtert würden [35,36].

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate 1–6

α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate können ebenso wie monoalkylaryl- bzw. monoalkylsubstituierte Indenderivate [37,38] durch “direkte Alkylierung” [39] von Indenyllithium [40] synthetisiert werden. Wird die Umsetzung in THF durchgeführt, so erhält man die disubstituierten 1,1- und 1,3-Indenderivate als Nebenprodukte. In Diethylether findet nur eine Erstsabstitution in Position 1 bzw. 3 des Indenylfünfringsystems statt. Man erhält bei der Reaktion mit einem geringen Überschuss an α , ω -Dibromalkanen und anschließender Reinigung durch Destillation die in Position 1 bromalkylsubstituierten Indenderivate **1–6** in etwa 70% iger Ausbeute (Abb. 1).

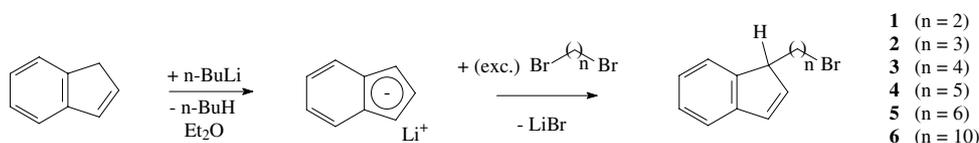


Abb. 1. Synthese der α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate **1–6** (NMR-Daten siehe 3.1).

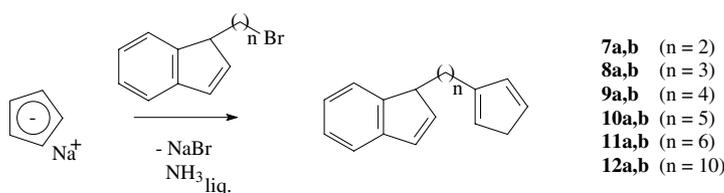


Abb. 2. Darstellung der α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkyligandvorstufen **7a,b–12a,b**; jeweils nur ein Isomer abgebildet (NMR-Daten siehe 3.2).

2.2. Synthese der α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkyligandvorstufen **7a,b–12a,b**

α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanderivate können durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium [41] mit α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivaten in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Es wird ausschließlich das monosubstituierte Produkt gebildet, wobei die tiefe Temperatur Nebenreaktionen [42] verhindert. Somit kann auf eine nachfolgende destillative Reinigung verzichtet werden. Es entstehen jeweils zwei Isomere, die sich durch die Lage der Doppelbindungen im Cyclopentadienylring unterscheiden (Abb. 2).

2.3. Synthese der alkylidenverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe **13–36** und der einkernigen Referenzkomplexe **37** und **38**

Die Darstellung der dissymmetrischen, dinuklearen Metallocenkomplexe erfolgte durch zweifache Deprotonierung der α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanderivate in Toluol und anschließende Reaktion mit geeigneten Halbsandwichkomplexen vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ ($\text{Ind}^{\#} = (\text{un})\text{subst. Indenyl}$) [43], CpTiCl_3 [44], $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$ [45] oder $\text{CpHfCl}_3 \cdot \text{DME}$ [45] (Abb. 3).

Folgende alkylidenverbrückte, zweikernige (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe wurden auf diese Weise dargestellt (Abb. 4).

Um auf Vergleichsdaten für die Polymerisationseigenschaften der vorgestellten dinuklearen Metallocenkomplexverbindungen zurückgreifen zu können, wurden die einkernigen Metallocenkomplexe **37** und **38** dargestellt, die als baugleiche Fragmente im zweikernigen Metallocenkomplex **18** enthalten sind. Die Synthese (Abb. 5) erfolgte durch Umsetzung des jeweiligen Halbsandwichkomplexes mit einem Äquivalent der deprotonierten Ligandvorstufe [43].

Analog wurde der Metallocendichloridkomplex **38** dargestellt (Abb. 6).

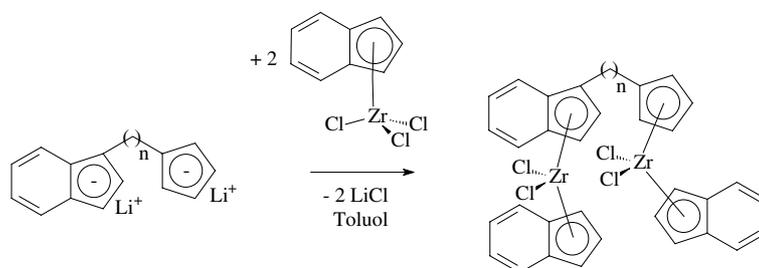
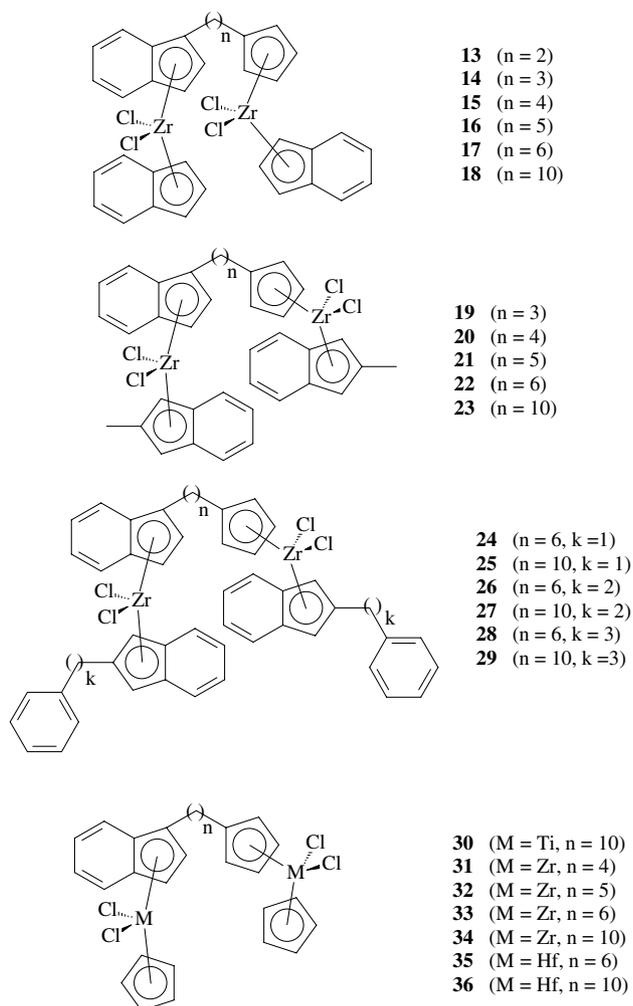
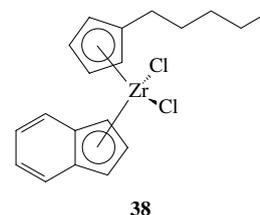


Abb. 3. Darstellung der zweikernigen (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe.

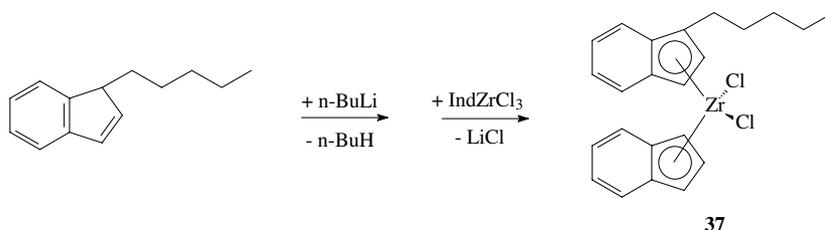
Abb. 4. Übersicht über die dinuklearen Metallocenkomplexe **13–36** (NMR-Daten in Tabelle 2).Abb. 6. Metalocendichloridkomplex **38** (NMR-Daten in Tabelle 3).

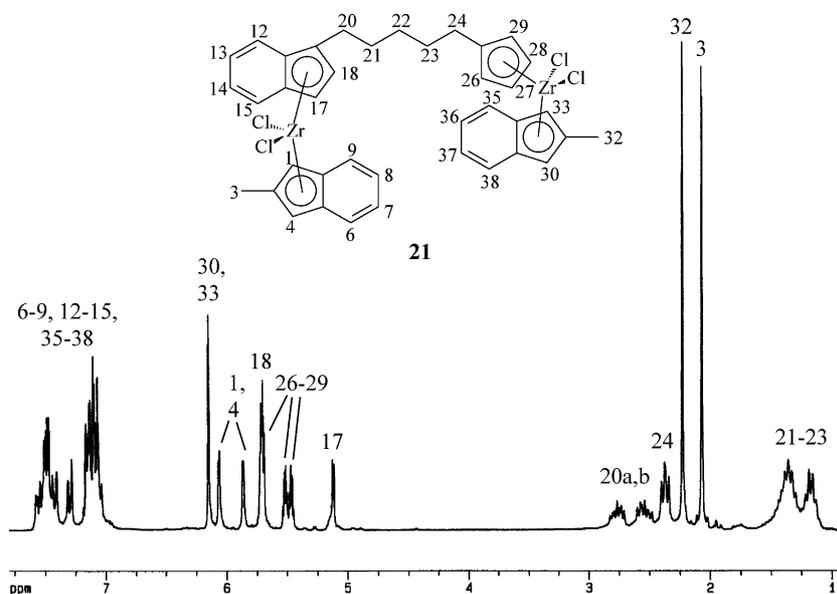
2.4. Spektroskopische Charakterisierung des dinuklearen Komplexes **21**

Im folgenden werden beispielhaft die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren des zweikernigen Metallocenkomplexes **21** vorgestellt.

Die Zuordnung der Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte zusätzlich durch $2\text{D}^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Cosy45 NMR-Experimente und $2\text{D}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente.

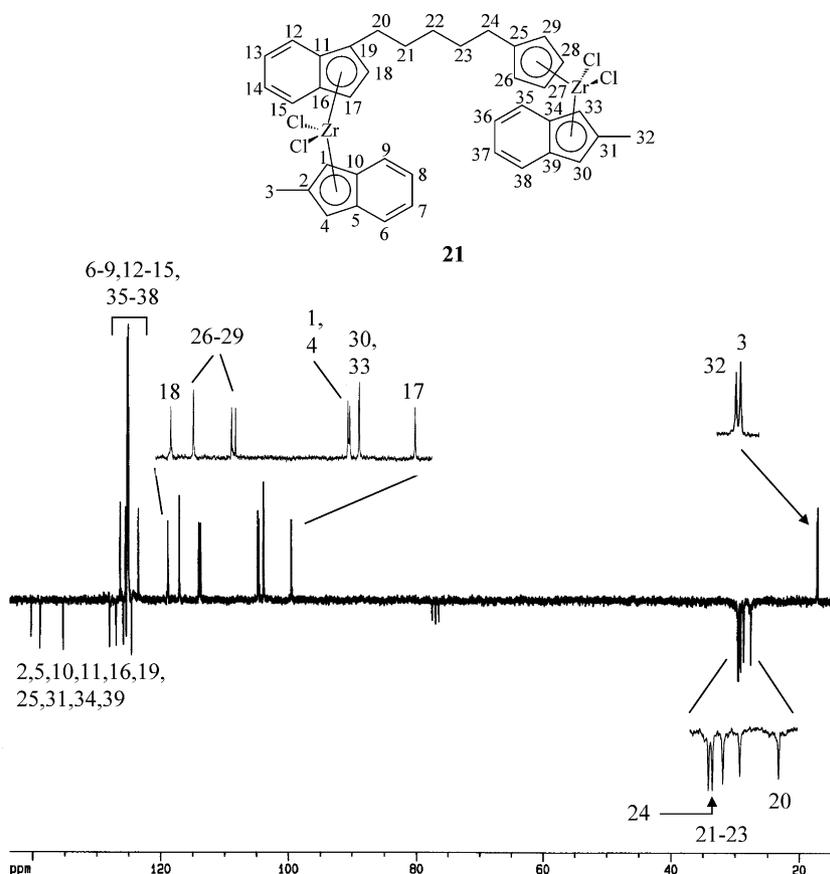
Abb. 7 zeigt das ^1H NMR-Spektrum von **21**. Die aromatischen Protonen der Indenylsechsringe ergeben im Spektrum drei Multipletts bei $\delta = 7.64\text{--}7.38$, $7.33\text{--}7.27$ und $7.17\text{--}7.03$ ppm. Dem Singulett bei $\delta = 6.15$ ppm und den beiden Dubletts bei $\delta = 6.06$ ($^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz) und 5.86 ppm ($^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz) sind die Protonen der methylsubstituierten Indenylfünfringe zuzuordnen. Die Protonen des Cyclopentadienylrings finden sich im Spektrum als Multipletts bei $\delta = 5.73\text{--}5.69$, $5.54\text{--}5.50$ und $5.48\text{--}5.45$ ppm wieder. Als zwei Dubletts bei $\delta = 5.70$ ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz) und 5.12 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.9$ Hz) sind die Protonen des alkyldenverbrückten Indenylfünfrings erkennbar. Die fünf Methylengruppen des C_5 -Spacers zwischen dem

Abb. 5. Darstellung des einkernigen Referenzkomplexes **37** (NMR-Daten in Tabelle 3).

Abb. 7. ^1H NMR-Spektrum von **21** (in CDCl_3 , 25 °C).

Indenyl- und dem Cyclopentadienylring sind als Multipletts bei $\delta = 2.79\text{--}2.70$, $2.60\text{--}2.51\text{ppm}$ ($\text{H}^{20\text{a}}$ und $\text{H}^{20\text{b}}$), als Tripletts bei 2.38 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7\text{ Hz}$) und als Multiplett bei $1.47\text{--}1.13\text{ ppm}$ sichtbar. Die beiden Methylgruppen der Indenylliganden erscheinen als Singulets bei $\delta = 2.22$ und 2.07 ppm .

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **21** (Abb. 8) zeigen die quartären Kohlenstoffatome Resonanzsignale bei $\delta = 140.4$, 138.7 , 135.1 , 128.0 , 126.8 , 125.8 , 125.5 , 125.4 und 124.5 ppm . Die tertiären Kohlenstoffresonanzsignale der Indenylsechsrings sind bei $\delta = 126.3$, 125.5 , 125.3 , 125.2 , 125.1 , 125.0 , 124.9 und 123.5 ppm , die des Cyclo-

Abb. 8. J -mod. ^{13}C NMR-Spektrum von **21** (in CDCl_3 , 25 °C).

pentadienylliganden bei $\delta = 117.1$, 114.0 und 113.7 ppm und die der methylsubstituierten Indenylfünfringe bei $\delta = 104.8$, 104.6 und 103.9 ppm zu finden. Den Resonanzsignalen bei $\delta = 118.8$ und 99.5 ppm sind die tertiären Kohlenstoffatome des alkylidenverbückten

Indenylfünfringsystems zuzuordnen. Den fünf CH_2 -Spacer-Gruppen zwischen dem Indenyl- und Cyclopentadienylliganden entsprechen die Resonanzsignale bei $\delta = 29.8$, 29.5, 29.2, 28.8 und 27.7 ppm und den zwei Methylgruppen die Resonanzsignale bei $\delta = 17.3$ und 17.2 ppm.

Tabelle 1
Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen^a und der polymeranalytischen Ergebnisse (HT-GPC)

Katalysatorvorstufe	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)}\cdot\text{h}}\right]$	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D [\bar{M}_w/\bar{M}_n]	Katalysatorvorstufe	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)}\cdot\text{h}}\right]$	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D [\bar{M}_w/\bar{M}_n]
13	285.1	190 4690 24.7	26	556.0	530 2171 4.1
14	383.5	96 3950 41.4	27	609.9	202 2418 12.0
15	390.0	331 1398 4.2	28	266.0	472 1769 3.7
16	630.8	508 2386 4.7	29	340.0	263 1884 7.2
17	1390.0	349 1224 3.5	30	18.0	n.b. ^c
18^b	449.0	443 11950 26.9	31	1007.5	150 1026 6.8
18	2100.0	225 3600 16.0	32	997.7	98 1369 13.9
18^c	2215.0	140 1186 8.5	33	854.7	211 2464 11.7
18^d	476.6	199 6678 33.5	34	1393.9	n.b. ^c
19	703.4	239 4010 16.8	35	46.1	n.b. ^c
20	384.3	159 3216 20.3	36	48.0	n.b. ^c
21	321.9	238 2847 12.0	37 + 38^b	610.5	238 2374 10.0
22	201.3	523 3150 6.0	37 + 38	737.8	200 1281 6.4
23	486.4	179 3134 17.5	37 + 38^c	1383.6	186 1331 7.1
24	517.5	217 855 4.0	37 + 38^d	584.2	181 1653 9.1
25	549.6	86 2046 23.8			

^a $T_P = 60$ °C; Lösungsmittel: 500 ml *n*-Pentan; 10 bar Ethylen druck; $[M]/[Al] = 1:3000$; $t_P = 1$ h.

^b $T_P = 20$ °C.

^c $T_P = 80$ °C.

^d $T_P = 20$ °C für die ersten 45 min der Polymerisation und anschließender Erhöhung auf $T_P = 80$ °C; $t_{P(\text{ges})} = 1$ h.

^e n.b. = nicht bestimmt.

2.5. Homogene Polymerisation von Ethylen

Die homogenen Ethylenpolymerisationen wurden nach dem Slurry-Verfahren [46] in *n*-Pentan bei 10 bar Ethylen- und einer Temperatur von 60 °C eine Stunde lang durchgeführt.

Zur Aktivierung wurden der jeweilige Metallocenkomplex in Toluol gelöst und mit einem 3000-fachen molaren Überschuß an MAO versetzt. Eine Farbänderung oder Farbtintensivierung zeigte die Bildung des aktiven Katalysators an.

Der vollständige Datensatz zu den Ergebnissen der homogenen Ethylenpolymerisation ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

2.5.1. Einfluss der Spacerkettenlänge auf die Polymerisationsaktivität dinuklearer Komplexe mit unterschiedlichen, unverbrückten π -Liganden

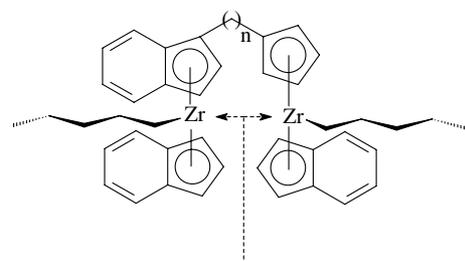
Bei dinuklearen Metallocenkomplexen spielt der Abstand der beiden Polymerisationszentren eine sehr wichtige Rolle [20,25,28]. Abb. 9 zeigt den Zusammenhang zwischen der Zahl der Methylenspacergruppen und der Polymerisationsaktivität der zweikernigen Metallocenkomplexe **15–18**.

Bei den Komplexen mit unverbrückten Indenylliganden (**15–18**) haben wenige Methylenspacergruppen, also ein kleiner Abstand der polymerisationsaktiven Zentren, eine niedrige Polymerisationsaktivität zur Folge. Ein größerer Abstand bewirkt höhere Aktivitäten

bei der Ethylenpolymerisation, wobei die Aktivität bei zehn Methylengruppen ein Maximum von 2100 kg(PE)/g(Zr)·h für die Metallocenkomplexe **15–18** erreicht. Weniger deutlich tritt der Effekt der Aktivitätsverringern bei geringerem Abstand der Metallzentren bei den Komplexen **31–34** mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden auf (Abb. 9). Die starke Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Spacerkettenlänge wird somit hauptsächlich durch die sterische Behinderung der aktiven Zentren durch die im Vergleich mit Cyclopentadienylliganden stärker raumerfüllenden Indenylliganden verursacht (Abb. 10).

2.5.2. Einfluss von Substituenten an den unverbrückten Indenylliganden auf die Polymerisationsaktivität zweikerniger Metallocenkomplexe

Die Aktivität eines Metallocenkomplexes wird zugleich von sterischen und elektronischen Faktoren be-



sterische Behinderung der freien Koordinationsstelle

Abb. 10. Sterische Behinderung der aktiven Katalysatorzentren.

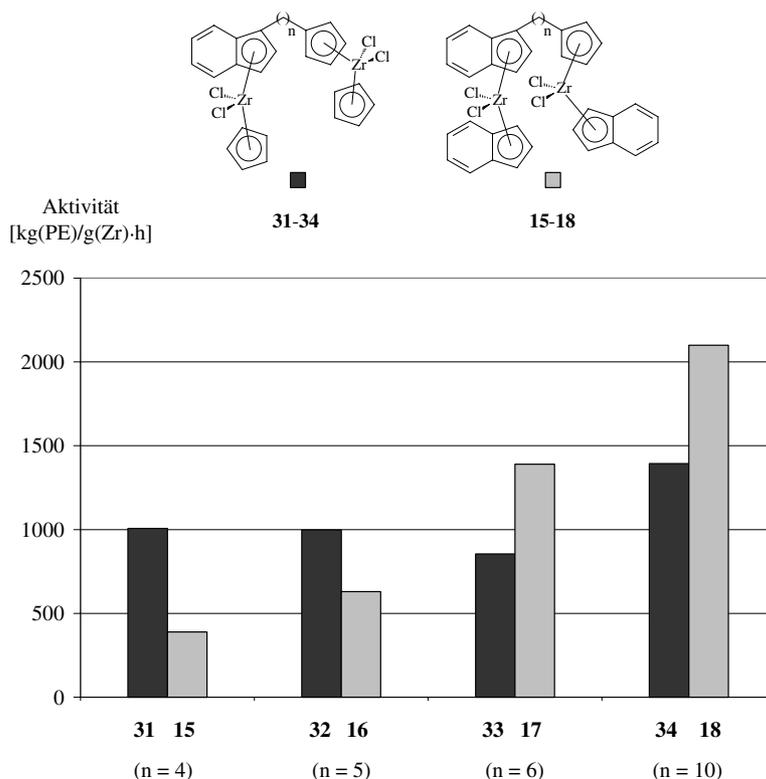


Abb. 9. Einfluss der Spacerkettenlänge *n* auf die Ethylenpolymerisationsaktivität der Komplexe **15–18**/MAO und **31–34**/MAO.

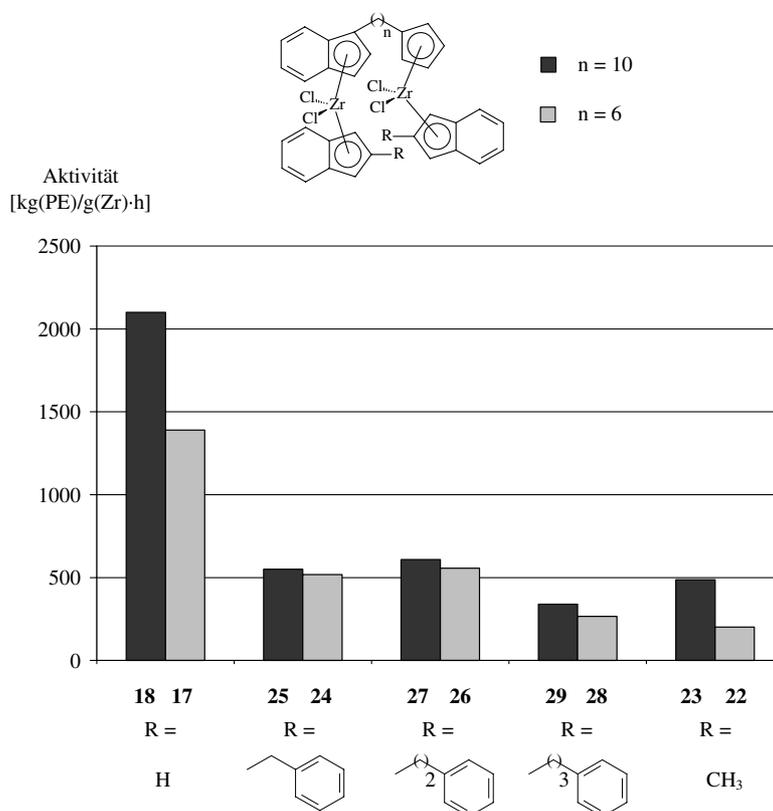


Abb. 11. Einfluss von Substituenten in Position 2 der unverbrückten Indenylliganden auf die Polymerisationsaktivität für Ethylen.

einflusst, welche von der Art und Position der Substituenten am Liganden abhängen [8,47].

In Abb. 11 werden die Aktivitäten der unsubstituierten, dissymmetrischen Zweikernkomplexe **17** und **18** mit den jeweiligen in 2-Position der unverbrückten Indenylliganden benzyl- (**24**, **25**), ethylphenyl- (**26**, **27**), propylphenyl- (**28**, **29**) und methylsubstituierten (**22**, **23**), dissymmetrischen Zweikernkomplexe verglichen.

Alkyl- und Alkylarylsubstituenten in 2-Position der unverbrückten Indenylliganden verringern die Polymerisationsaktivität für Ethylen deutlich. Die sterische Behinderung der aktiven Zentren nimmt offensichtlich durch Substitution in Position 2 der unverbrückten Indenylliganden stark zu (Abb. 12).

2.5.3. Steuerung der Katalysator- und Polymereigenschaften durch die Polymerisationstemperatur

Der Polydispersitätsindex hat großen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften von Polymeren [36,48,49]. Einkernige, homogene Katalysatorsysteme auf Metalocenbasis, die im Gegensatz zu heterogenen Ziegler-Systemen definierte molekulare Spezies ("single-site"-Katalysatoren) darstellen, erzeugen Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung [48], was zu Schwierigkeiten beim Extrudieren, Spritzgießen usw. führt. Dies setzt die Attraktivität solcher Katalysatorsysteme für den industriellen Einsatz in bestimmten Anwendungsbereichen deutlich herab.

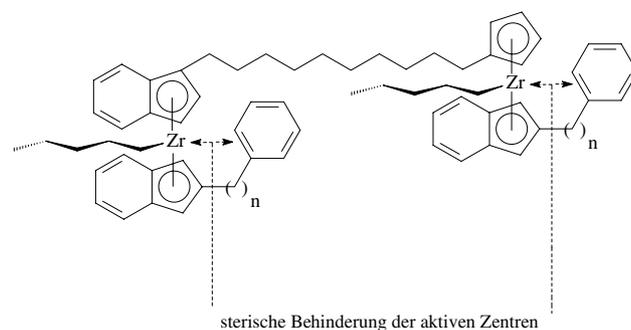


Abb. 12. Sterischer Einfluss von Substituenten in Position 2 der unverbrückten Indenylliganden auf die aktiven Katalysatorzentren.

Im allgemeinen können durch Variation der Polymerisationsbedingungen wie z.B. des Monomerendrucks, der Polymerisationstemperatur, der Cokatalysatorkonzentration usw. die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilungen beeinflusst werden [50–55].

In Abb. 13 sind die Molekulargewichtsverteilungen der Polyethylene, die mit Hilfe des zweikernigen Metallocenkomplexes **18** sowie mit einer 1:1 molaren Mischung der einkernigen Referenzkomplexe **37** und **38** bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen erzeugt wurden, dargestellt. Die Polymerisationstemperaturen betragen 20, 60 und 80 °C, außerdem wurde zusätzlich die Temperatur nach 45 Minuten Polymerisationsdauer von 20 auf 80 °C erhöht.

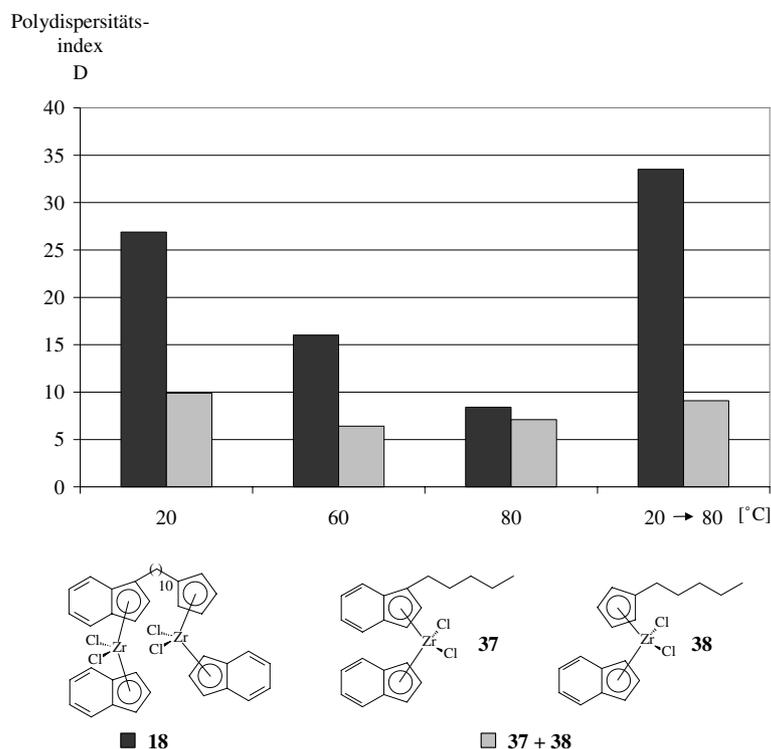


Abb. 13. Vergleich der Molekulargewichtsverteilungsbreite der Polyethylene, die mit Hilfe des Metallocenkomplexes **18** und einer 1:1 molaren Mischung von **37** und **38** bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen dargestellt wurden.

Bei allen Temperaturen ist der Polydispersitätsindex der Polyethylene, die mit dem zweikernigen Metallocenkomplex **18** erhalten wurden, deutlich größer als bei den Polymeren, die mit der 1:1 molaren Mischung von **37** und **38** erhalten wurden. Mit dem "dual-site"-Metallocenkatalysator **18**/MAO kann die Polydispersität und damit die Verarbeitungseigenschaft der Polymere in einem deutlich größeren Bereich variiert werden als mit einer Mischung vergleichbarer einkerniger Komplexe.

Bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation handelt es sich um einen exothermen Prozess. Deshalb sind für die Industrie im allgemeinen erst Polymerisationstemperaturen ab ca. 50 bis 60 °C sinnvoll, um teure Kühlkreisläufe zu vermeiden. In diesem Temperaturbereich weisen Polymere, die mit "single-site"-Metallocenkatalysatoren dargestellt werden eine enge Molekulargewichtsverteilung [56–58] auf. Wie das Beispiel des dissymmetrischen Zweikernkomplexes **18** zeigt, ermöglicht der Einsatz geeigneter "dual-site"-Metallocenkatalysatoren auch bei industrierelevanten Polymerisationstemperaturen die Darstellung von Polymeren mit hohem Polydispersitätsindex. Das mit Hilfe von **18** bei 60 °C dargestellte Polyethylen hat einen mehr als doppelt so hohen Polydispersitätsindex, als das mit der Mischung der einkernigen Komplexe **37** und **38** erzeugte Polymer.

Eine Änderung der Polymerisationstemperatur von 20 auf 80 °C während der Polymerisation bewirkt eine

Verbreiterung der Molmassenverteilung des mit dem dinuklearen Metallocenkomplex **18** erzeugten Polyethylens. Bei niedriger Polymerisationstemperatur werden vorwiegend höhermolekulare Anteile, bei höherer Temperatur infolge Übertragungs- und Abbruchreaktionen niedermolekulare Anteile gebildet. Um die Beeinflussung der Molmassenverteilung durch die Veränderung der Polymerisationstemperatur zu verdeutlichen, sind die HT-Gelpermeations-Chromatogramme der mit dem dinuklearen Komplex **18**/MAO bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Polyethylene in Abb. 14 wiedergegeben. Die Molekulargewichtsverteilung des durch Veränderung der Polymerisationstemperatur erhaltenen Polyethylens resultiert aus höhermolekularen Anteilen des bei 20 °C gebildeten Polyethylens und aus niedermolekularen Anteilen des bei 80 °C gebildeten Polymers.

Die Molmassenverteilung der mit Hilfe der 1:1 molaren Mischung der einkernigen Komplexe **37** und **38** erhaltenen Polyethylene wird durch die Veränderung der Polymerisationstemperatur während der Polymerisation hingegen weniger beeinflusst (Abb. 13).

Möglicherweise ist in zweikernigen Metallocenkomplexen die Zugänglichkeit der Metallzentren für intermolekulare Polymerkettenaustauschreaktionen [59] geringer als bei einer Mischung von einkernigen Metallocenkomplexen, was die geringere Polydispersität der mit Hilfe einer Mischung von einkernigen Kompl-

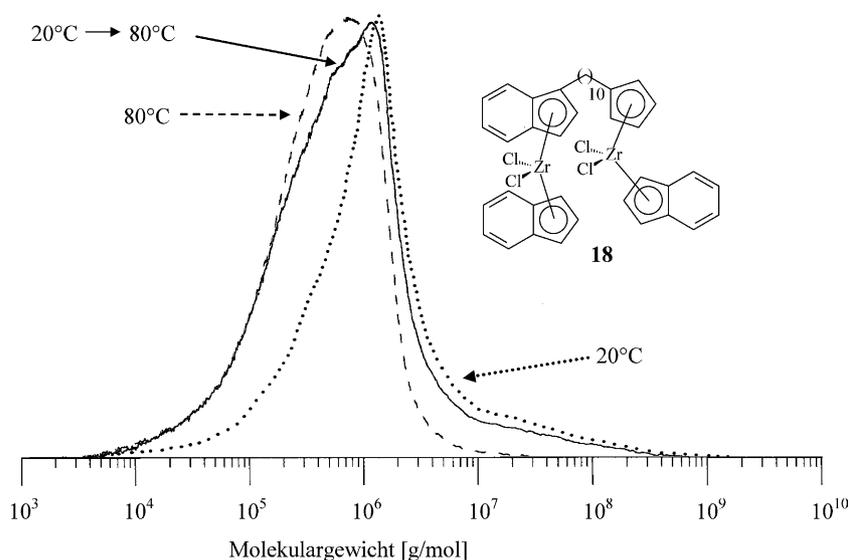


Abb. 14. HT-GPC-Diagramme der mit dem zweikernigen Metallocenkomplex **18** bei 20, 80 °C und von 20 auf 80 °C erhöhten Polymerisationstemperatur erhaltenen Polyethylene.

exen erhaltenen Polymere erklärt. Auch bei geträgerten Metallocenkatalysatoren oder durch die Einführung sperriger Gruppen ins Ligandgerüst wurden weniger Kettenaustauschreaktionen beobachtet [59]. Die unterschiedlichen Polymerisationszentren in dinuklearen Komplexen könnten somit Polymerketten unterschiedlicher Molmassenverteilung aufbauen.

Neben den Molekulargewichten der erhaltenen Polymere werden in metallocenkomplextkatalysierten Polymerisationsprozessen durch unterschiedliche Reaktionstemperaturen die Katalysatoraktivitäten verändert [60–62]. Ein Vergleich der Ethylenpolymerisationsaktivitäten des zweikernigen Metallocenkomplexes **18**/MAO mit einer 1:1 molaren Mischung der vergleichbaren

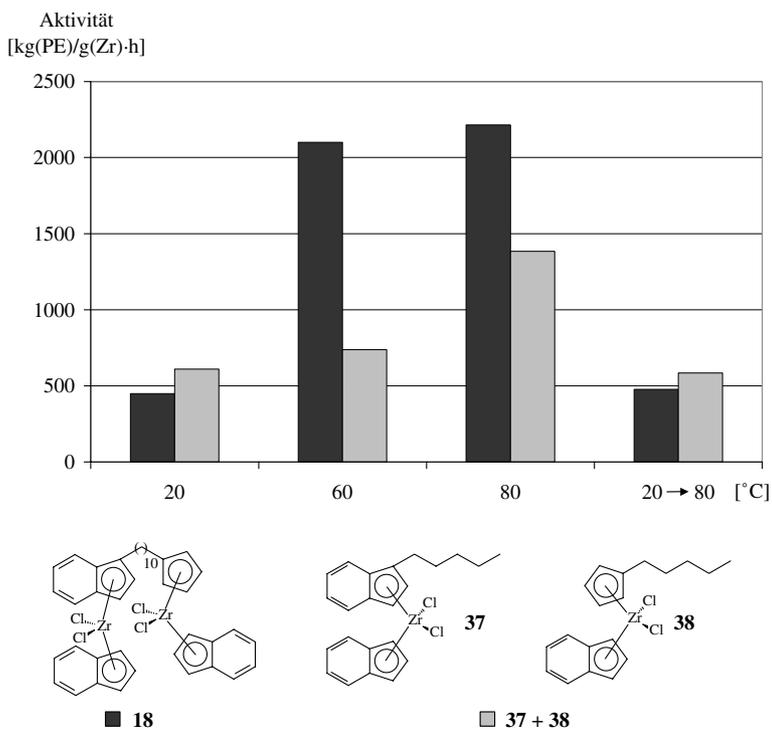


Abb. 15. Polymerisationsaktivitäten von **18**/MAO und einer 1:1 molaren Mischung von **37**/MAO und **38**/MAO bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen von Ethylen.

einkernigen Komplexe **37**/MAO und **38**/MAO bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen zeigt Abb. 15. Es ist jeweils die Aktivität bei 20, 60 und 80 °C sowie die Aktivität für 45 Minuten Polymerisationsdauer bei 20 °C und anschließender Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 80 °C bis zum Polymerisationsende nach 60 Minuten abgebildet.

Die Katalysatoraktivitäten bei 20 °C liegen für den zweikernigen Metallocenkomplex **18**/MAO und für die 1:1 molare Mischung von **37**/MAO und **38**/MAO in ähnlichen Bereichen. Da bei zirconocenkomplekxkatalysierten Ethylenpolymerisationen von einem Maximum in der Katalysatoraktivität von etwa 85–90 °C ausgegangen werden kann, steigen erwartungsgemäß die Aktivitäten bei höheren Temperaturen an. Bei industrierelevanten höheren Polymerisationstemperaturen von 60 und 80 °C erreicht der dinukleare Metallocenkomplex **18** deutlich höhere Aktivitäten als die 1:1 Mischung der vergleichbaren einkernigen Komplexe **37** und **38**. Die deutlich größere Polymerisationsaktivität von **37** gegenüber der 1:1 Mischung von **37** und **38** bei höheren Temperaturen kann dadurch erklärt werden, dass bei dinuklearen Komplexen bimolekulare Deaktivierungsprozesse eine geringere Rolle spielen, da beide Zentren räumlich voneinander getrennt sind [63]. Denkbar ist auch eine verringerte Wechselwirkung mit dem MAO-Gegenion aufgrund des größeren Raumbedarfs des zweikernigen Metallocenkomplexes bzw. aufgrund der längeren Alkylidenkette im dinuklearen Komplex und der somit höheren Elektronendichte an den Polymerisationszentren [20]. Eine höhere Polymerisationsaktivität von zweikernigen Metallocenkomplexen im Vergleich mit einkernigen Komplexen wird durch weitere Untersuchungen bestätigt [20].

Eine Temperaturerhöhung nach 45 Minuten Polymerisationsdauer von 20 auf 80 °C bis zum Polymerisationsende nach 60 Minuten führt zu ähnlichen Aktivitätswerten wie die Polymerisation bei 20 °C.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Verwendung der Schlenk- und Schutzgastechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde getrocknetes und gereinigtes Argon verwendet.

Die benutzten Lösungsmittel, wie Toluol, *n*-Pentan und Diethylether, wurden unter Schutzgasatmosphäre über Na/K-Legierung destilliert. Toluol wurde zusätzlich über Phosphorpentoxid und Diethylether über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Deuterierte Lösungsmittel (CDCl₃, C₆D₆) für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

Zur Reinigung von technischem Inden wurde dieses in *n*-Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert.

Methylaluminoxan (MAO) wurde als 30%ige Lösung von der Firma Crompton bezogen.

Alle anderen Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand ein Spektrometer Bruker ARX 250 zur Verfügung. Die metallorganischen Proben wurden unter Schutzgas 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 Chloroform, $\delta = 7.15$ ppm für Benzol) und in den ¹³C NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform, $\delta = 128.0$ ppm für Benzol).

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Perkin-Elmer PE Autosystem Gaschromatographen aufgenommen. Die J&W Fused-Silica-Säule hatte eine Länge von 30 m, einen Durchmesser von 0.32 mm und eine Filmdicke von 0.25 μ m. Als Trägergas diente Helium. Es wurde folgendes Temperaturprogramm benutzt:

Startphase: 3 min bei 50 °C

Aufheizphase: 5 °C/min (15min)

Plateauphase: 310 °C (15min)

Für Isomere wurden die Retentionszeiten gemittelt.

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Pascher, 53424 Remagen, durchgeführt.

Zum Polymerisieren wurden 5–8 mg Metallocenkomplex mit einer MAO-Lösung (30%ig in Toluol) aktiviert (Metall:Al = 1:3000) und eine 0.2–1.0 mg Metallocenkomplex entsprechende Katalysatorlösung zur Homopolymerisation verwendet. Die entsprechende Katalysatorlösung wurde mit 500 ml *n*-Pentan verdünnt, in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven vorgelegt und auf 60 °C thermostatiert. Nach dem Erreichen der Innentemperatur von 50 °C wurde ein Ethylenruck von 10 bar angelegt, wobei die Temperatur rasch auf etwa 60 °C (± 2 °C) anstieg und auf diesem Niveau konstant gehalten wurde. Der Reaktionsansatz wurde eine Stunde lang gerührt. Die Polymerisationsreaktion wurde durch Entspannen des Druckes beendet. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Für andere Polymerisationstemperaturen wurde analog vorgegangen.

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 entgastetes 1,2,4-Trichlorbenzol (Flussrate 1 ml/min) 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.

3.1. Allgemeine Synthesevorschrift für die α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate 1–6

Ein Volumen von 10.0 ml (85.1 mmol) Inden wird in 200 ml Diethylether gelöst und bei 78 °C mit 53.2 ml (85.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelbe Lösung wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 78 °C gekühlt. 100.0 mmol des entsprechenden Dibromalkans werden zugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft, der verbleibende Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung über Kieselgel filtriert. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Produkte fallen als hellgelbe Öle mit einer Ausbeute zwischen 60 und 70% an. Die Ligandvorstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie charakterisiert. **C₁₁H₁₁Br 1:** GC 1332 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.46–7.21 (m, 4H), 6.86–6.84 (m, 1H), 6.55–6.50 (m, 1H), 3.57–3.51 (m, 1H), 3.49 (t, 2H) [6.7], 2.38–1.95 (m, 2H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.1, 144.0 (CH): 138.6, 131.6, 126.4, 124.7, 122.5, 121.0, 48.7 (CH₂): 34.1, 29.9; **C₁₂H₁₃Br 2:** GC 1494 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.46–7.20 (m, 4H), 6.87–6.84 (m, 1H), 6.54–6.51 (m, 1H), 3.59–3.51 (m, 1H), 3.37 (t, 2H) [6.6], 2.37–1.75 (m, 4H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.0, 144.2 (CH): 138.4, 131.4, 126.6, 124.8, 122.7, 121.1, 49.3 (CH₂): 33.9, 29.8, 29.6; **C₁₃H₁₅Br 3:** GC 1646 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.36–7.16 (m, 4H), 6.80–6.76 (m, 1H), 6.52–6.49 (m, 1H), 3.46–3.41 (m, 1H), 3.34 (t, 2H) [6.7], 1.93–1.81 (m, 4H), 1.50–1.31 (m, 2H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.5, 144.1 (CH): 139.0, 130.8, 126.4, 124.6, 122.7, 121.1, 50.0 (CH₂): 33.9, 32.4, 31.0, 28.3; **C₁₄H₁₇Br 4:** GC 1788 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.34–7.07 (m, 4H), 6.74–6.71 (m, 1H), 6.46–6.43 (m, 1H), 3.40–3.35 (m, 1H), 3.29 (t, 2H) [6.8], 1.85–1.72 (m, 4H), 1.47–1.26 (m, 4H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.7, 144.3 (CH): 139.2, 131.0, 126.5, 124.7, 122.8, 121.1, 50.3 (CH₂): 34.0, 32.7, 31.2, 28.5, 26.5; **C₁₅H₁₉Br 5:** GC 1915 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.38–7.14 (m, 4H), 6.78–6.75 (m, 1H), 6.50–6.47 (m, 1H), 3.43–3.38 (m, 1H), 3.32 (t, 2H) [6.6], 1.89–1.72 (m, 4H), 1.48–1.27 (m, 6H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.9, 144.3 (CH): 139.3, 130.9, 126.5, 124.7, 122.9, 121.0, 50.4 (CH₂): 34.0, 32.8, 31.4, 29.1, 28.0, 27.3; **C₁₉H₂₇Br 6:** GC 2378 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.41–7.08 (m, 4H), 6.74–6.71 (m, 1H), 6.49–6.45 (m, 1H), 3.41–3.31 (m, 1H), 3.41 (t, 2H) [6.8], 1.83–1.21 (m, 18H) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 148.0, 144.3 (CH): 139.5, 130.8, 126.4, 124.5, 122.9, 121.0, 50.5 (CH₂): 34.1, 32.9, 31.6, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 28.8, 28.2, 27.7.

3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen 7a,b–12a,b

Eine Menge von 10.00 g (113.3 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden bei –78 °C in 90 ml flüssigem

Ammoniak suspendiert. Innerhalb von 30 Minuten wird bei –78 °C eine Lösung von 70.0mmol des entsprechenden α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivats in 70 ml *n*-Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei –78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei der Ammoniak verdampft. Die hellbraune Suspension wird über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Produkte fallen als farblose bis leicht gelblich gefärbte Öle an. Die Ausbeuten betragen 80–85%. Die Ligandvorstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie charakterisiert. **C₁₆H₁₆Br 7a,b:** GC 1596 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.77–7.52 (m, 4H), 6.84–6.75 (m), 6.58–6.41 (m), 3.61–3.59 (m), 3.29–3.23 (m), 3.11 (s) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 149.5, 147.1, 145.8, 145.7, 144.7, 144.5 (CH): 135.1, 134.1, 132.8, 131.4, 127.9, 127.0, 126.4, 124.9, 124.1, 119.2 (CH₂): 43.7, 41.6, 38.0, 29.5, 28.7, 27.5; **C₁₇H₁₈Br 8a,b:** GC 1758 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.52–7.24 (m, 4H), 6.52–6.47 (m), 6.33–6.20 (m), 6.12–6.09 (m), 3.38–3.36 (m), 3.02–2.94 (m), 2.70–2.45 (m), 2.07–1.90 (m) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 149.4, 146.9, 144.5 (CH): 134.7, 133.7, 132.4, 130.5, 127.8, 126.5, 126.1, 125.9, 124.4, 123.7, 118.9 (CH₂): 43.2, 41.2, 37.7, 30.6, 29.7, 27.9, 27.4, 27.0; **C₁₈H₂₀Br 9a,b:** GC 1972 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.58–7.31 (m, 4H), 6.58–6.54 (m), 6.31–6.28 (m), 6.15–6.13 (m), 3.43–3.41 (m), 3.08–2.99 (m), 2.70–2.52 (m), 1.87–1.79 (m) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 147.2, 146.1, 145.6, 144.6 (CH): 134.8, 133.7, 132.5, 130.5, 127.7, 126.4, 126.0, 124.4, 123.7, 119.0 (CH₂): 43.3, 41.3, 37.7, 30.7, 29.8, 28.9, 27.8, 27.7; **C₁₉H₂₂Br 10a,b:** GC 2088 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.39–7.15 (m, 4H), 6.41–6.38 (m), 6.15–6.11 (m), 5.98–5.95 (m), 3.27–3.25 (m), 2.92–2.83 (m), 2.54–2.31 (m), 1.71–1.36 (m) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 150.5, 145.6, 144.7, 144.6 (CH): 134.8, 133.3, 132.5, 130.5, 127.7, 126.3, 126.0, 125.9, 124.5, 123.8, 119.0 (CH₂): 43.3, 41.3, 37.7, 30.8, 29.9, 29.7, 29.6, 29.5, 28.8, 28.0, 27.9; **C₂₀H₂₄Br 11a,b:** GC 2204 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.45–7.15 (m, 4H), 6.44–6.41 (m), 6.26–6.14 (m), 6.02–5.98 (m), 3.31–3.29 (m), 2.95–2.85 (m), 2.57–2.33 (m), 1.73–1.38 (m) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 150.2, 147.4, 145.7, 144.7, 144.6 (CH): 134.9, 133.7, 132.5, 130.4, 127.6, 126.3, 126.0, 125.8, 124.5, 123.8, 119.0 (CH₂): 43.3, 41.3, 37.7, 30.8, 30.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 28.9, 28.0, 27.8; **C₂₄H₃₂Br 12a,b:** GC 2658 [s] ¹H NMR (CDCl₃) 7.60–7.31 (m, 4H), 6.63–6.56 (m), 6.41–6.32 (m), 6.17–6.15 (m), 3.45–3.43 (m), 3.10–3.00 (m), 2.73–2.50 (m), 1.90–1.48 (m) ¹³C NMR (CDCl₃) (C_q): 149.8, 147.6, 145.9, 145.0, 144.7 (CH): 135.1, 133.7, 132.8, 130.5, 127.6, 126.5, 126.2, 125.9, 124.7, 123.9, 119.2 (CH₂): 43.5, 41.4, 37.9, 31.1, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.2, 28.3, 28.1.

3.3. Allgemeine Synthesevorschrift für die alkylidenverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe 13–36

1.6 mmol der entsprechenden α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkan-Ligandvorstufe werden in 80 ml

Tabelle 2

¹H und ¹³C NMR-Daten der alkyliidenverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe 13–36

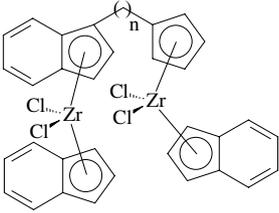
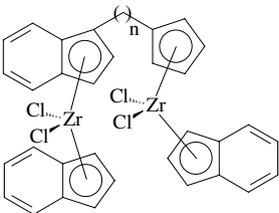
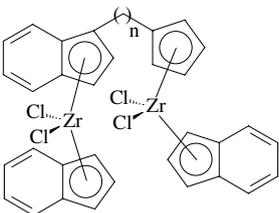
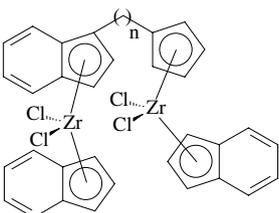
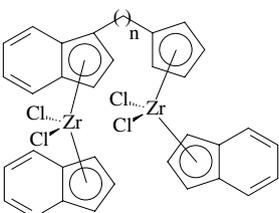
	¹ H NMR ^a [J(H,H) in Hz]	¹³ C NMR ^b
 <p>13 (n = 2)</p>	7.68–7.46 (m, 5H), 7.31–7.21 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.4], 6.44 (t, 1H) [3.4], 6.20–6.18 (m, 1H), 6.09 (d, 1H) [3.2], 6.04–6.01 (m, 1H), 5.88–5.81 (m, 4H), 5.78 (d, 1H) [3.2], 3.15–2.57 (m, 4H)	(C _q): 134.3, 127.0, 126.7, 121.9 (CH): 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 125.7, 125.6, 125.4, 124.3, 123.7, 121.8, 121.5, 117.2, 117.0, 113.9, 113.7, 104.3, 103.9, 102.9, 102.8, 99.3 (CH ₂): 30.3, 28.6
 <p>14 (n = 3)</p>	7.67–7.50 (m, 5H), 7.31–7.18 (m, 7H), 6.89 (t, 1H) [3.4], 6.49 (d, 2H) [3.3], 6.43 (t, 1H) [3.3], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.20–6.18 (m, 1H), 5.98–5.81 (m, 5H), 5.78 (d, 1H) [3.2], 2.90–2.75 (m, 2H), 2.68–2.48 (m, 2H), 1.87–1.70 (m, 2H)	(C _q): 134.8, 127.0, 125.8, 122.8 (CH): 126.5, 126.4, 126.1, 125.9, 125.6, 125.5, 125.4, 124.1, 123.8, 121.7, 121.5, 117.2, 117.1, 113.7, 113.5, 104.1, 104.0, 102.7, 99.2 (CH ₂): 30.3, 29.9, 29.4, 29.2, 29.1, 27.9
 <p>15 (n = 4)</p>	7.69–7.55 (m, 5H), 7.32–7.22 (m, 7H), 6.89 (t, 1H) [3.4], 6.49 (d, 2H) [3.3], 6.45 (t, 1H) [3.3], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.21–6.18 (m, 1H), 5.98–5.78 (m, 6H), 2.96–2.87 (m, 1H), 2.78–2.69 (m, 1H), 2.62–2.54 (m, 2H), 1.61–1.49 (m, 4H)	(C _q): 135.1, 127.1, 126.6, 123.2 (CH): 126.5, 126.3, 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.7, 121.7, 121.6, 117.3, 117.2, 113.9, 113.7, 104.1, 103.8, 102.7, 102.6, 99.0 (CH ₂): 29.9, 29.6, 29.3, 27.6
 <p>16 (n = 5)</p>	7.59–7.43 (m, 5H), 7.20–7.08 (m, 7H), 6.78 (t, 1H) [3.4], 6.38 (d, 2H) [3.4], 6.34 (t, 1H) [3.4], 6.11 (d, 1H) [3.2], 6.09–6.05 (m, 1H), 5.88–5.82 (m, 1H), 5.82 (vt, 2H), 5.76–5.68 (m, 3H), 2.85–2.73 (m, 1H), 2.68–2.55 (m, 1H), 2.39 (t, 2H), 1.60–1.15 (m, 6H)	(C _q): 135.4, 127.2, 126.7, 126.3, 126.2, 123.2 (CH): 126.5, 126.4, 126.2, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.9, 121.8, 121.6, 117.4, 117.3, 114.0, 113.5, 104.2, 104.0, 102.8, 102.7, 99.1 (CH ₂): 29.9, 29.7, 29.4, 28.9, 27.8
 <p>17 (n = 6)</p>	7.56–7.37 (m, 5H), 7.20–7.02 (m, 7H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.37 (d, 2H) [3.4], 6.30 (t, 1H) [3.4], 6.09 (d, 1H) [3.2], 6.07–6.03 (m, 1H), 5.87–5.84 (m, 1H), 5.80 (vt, 2H) [2.6], 5.71 (vt, 2H) [2.7], 5.66 (d, 1H) [3.2], 2.81–2.71 (m, 1H), 2.63–2.51 (m, 1H), 2.38 (t, 2H) [7.8], 1.54–1.08 (m, 8H)	(C _q): 135.6, 127.1, 126.6, 123.7 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.8, 121.8, 121.5, 117.2, 113.7, 113.6, 104.0, 103.9, 102.6, 99.1 (CH ₂): 30.1, 29.8, 29.7, 29.0, 28.9, 27.8

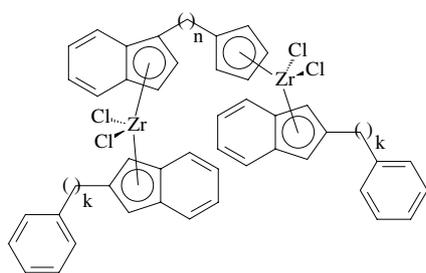
Tabelle 2 (continued)

	<p>7.60–7.43 (m, 5H), 7.20–7.08 (m, 7H), 6.78 (t, 1H) [3.3], 6.39 (d, 2H) [3.2], 6.33 (t, 1H) [3.3], 6.13 (d, 1H) [3.1], 6.10–6.06 (m, 1H), 5.89–5.87 (m, 1H), 5.85 (vt, 2H) [2.7], 5.75 (vt, 2H) [2.6], 5.72 (dd, 1H) [3.2; 0.6], 2.84–2.76 (m, 1H), 2.67–2.58 (m, 1H), 2.39 (t, 2H) [7.6], 1.54–1.08 (m, 16H)</p>	<p>(C_q): 135.8, 127.2, 126.6, 126.2, 123.8 (CH): 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 125.7, 125.5, 125.4, 123.9, 121.8, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.7, 99.3 (CH₂): 30.5, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.0</p>
	<p>7.65–7.08 (m, 12H), 6.25–6.23 (m, 2H), 6.15 (d, 1H)[2.2], 5.94 (d, 1H) [2.2], 5.87–5.78 (m, 2H), 5.81 (d, 1H) [3.1], 5.61–5.56 (m, 2H), 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.8], 2.90–2.82 (m, 1H), 2.74–2.60 (m, 1H), 2.55 (t, 2H) [7.6], 2.31 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.79–1.60 (m, 2H)</p>	<p>(C_q): 140.6, 139.2, 134.8, 128.1, 127.1, 126.1, 125.6, 123.9 (CH): 126.5, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 119.1, 117.3, 117.2, 114.0, 113.9, 105.9, 104.9, 104.1, 104.0, 99.7 (CH₂): 29.9, 29.6, 27.6 (CH₃): 17.4, 17.3</p>
	<p>7.60–7.01 (m, 12H), 6.13–6.11 (m, 2H), 6.03 (d, 1H)[2.2], 5.85 (d, 1H) [2.2], 5.74–5.68 (m, 3H), 5.52–5.49 (m, 1H), 5.45–5.42 (m, 1H), 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.82–2.72 (m, 1H), 2.61–2.50 (m, 1H), 2.48–2.36 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.43–1.27 (m, 4H)</p>	<p>(C_q): 140.4, 139.0, 135.0, 128.1, 127.0, 125.9, 125.5, 124.3 (CH): 126.4, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.5, 118.9, 117.2, 117.1, 114.2, 113.8, 104.9, 104.7, 104.0, 103.9, 99.5 (CH₂): 29.9, 29.5, 29.3, 27.6 (CH₃): 17.4, 17.3</p>
	<p>7.64–7.03 (m, 12H), 6.15 (s, 2H), 6.06 (d, 1H)[2.0], 5.86 (d, 1H) [2.0], 5.73–5.69 (m, 2H), 5.70 (d, 1H) [3.0], 5.54–5.50 (m, 1H), 5.48–5.45 (m, 1H), 5.12 (d, 1H) [2.9], 2.79–2.70 (m, 1H), 2.60–2.51 (m, 1H), 2.38 (t, 2H) [7.7], 2.22 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.47–1.13 (m, 6H)</p>	<p>(C_q): 140.4, 138.7, 135.1, 128.0, 126.8, 125.8, 125.5, 125.4, 124.5 (CH): 126.3, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 123.5, 118.8, 117.1, 114.0, 113.7, 104.8, 104.6, 103.9, 99.5 (CH₂): 29.7, 29.5, 29.2, 28.8, 27.7 (CH₃): 17.3, 17.2</p>
	<p>7.62–7.02 (m, 12H), 6.14 (s, 2H), 6.04 (d, 1H), 5.84 (d, 1H), 5.70–5.66 (m, 3H), 5.48–5.46 (m, 2H), 5.08 (d, 1H) [2.6], 2.78–2.70 (m, 1H), 2.59–2.51 (m, 1H), 2.35 (t, 2H) [7.5], 2.22 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.47–1.13 (m, 8H)</p>	<p>(C_q): 140.4, 139.0, 135.5, 128.0, 127.0, 126.0, 125.4, 124.8 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 123.6, 118.9, 117.1, 114.0, 113.9, 104.8, 104.7, 103.9, 99.5 (CH₂): 30.1, 29.8, 29.7, 29.0, 28.8, 27.9 (CH₃): 17.4, 17.3</p>
	<p>7.60–7.03 (m, 12H), 6.14 (s, 2H), 6.04 (d, 1H) [2.1], 5.84 (d, 1H) [2.1], 5.72 (vt, 2H) [2.7], 5.68 (d, 1H) [3.1], 5.47 (vt, 2H) [2.7], 5.09 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.81–2.72 (m, 1H), 2.62–2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 2H) [7.7], 2.21 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.48–1.08 (m, 16H)</p>	<p>(C_q): 140.4, 139.0, 135.7, 128.0, 127.2, 125.9, 125.4, 125.0 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.0, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.1 (CH₃): 17.4, 17.3</p>

Tabelle 2 (continued)

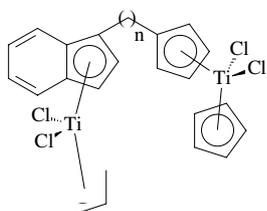
	<p>7.74–6.94 (m, 22H), 6.21 (s, 2H), 6.12 (dd, 1H) [2.2; 0.7], 5.90 (dd, 1H) [2.2; 0.7], 5.73–5.68 (m, 2H), 5.67 (d, 1H) [3.1], 5.47–5.43 (m, 2H), 5.07 (dd, 1H) [3.1; 0.8], 3.93 (s, 2H), 3.81 (d, 1H) [15.5], 3.69 (d, 1H) [15.3], 2.82–2.72 (m, 1H), 2.56–2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 2H) [7.8], 1.52–1.15 (m, 8H)</p>	<p>(C_q): 142.8, 141.7, 139.8, 139.7, 135.8, 128.1, 127.0, 125.9, 125.0, 124.3 (CH): 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 114.0, 104.2, 104.1, 103.5, 99.8 (CH₂): 37.9, 37.8, 30.2, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0</p>
<p>24 (n = 6)</p>		
	<p>7.64–6.97 (m, 22H), 6.24 (s, 2H), 6.15 (d, 1H) [2.0], 5.94 (d, 1H) [2.0], 5.76 (vt, 2H) [2.6], 5.72 (d, 1H) [3.0], 5.50 (vt, 2H) [2.6], 5.11 (d, 1H) [2.9], 3.97 (s, 2H), 3.85 (d, 1H) [15.3], 3.73 (d, 1H) [15.7], 2.88–2.76 (m, 1H), 2.69–2.48 (m, 1H), 2.41 (t, 2H) [7.6], 1.61–1.07 (m, 16H)</p>	<p>(C_q): 142.6, 141.5, 139.7, 139.6, 135.8, 128.0, 127.1, 126.0, 125.4, 125.1 (CH): 128.8, 128.7, 128.4, 128.3, 126.4, 126.3, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 119.0, 117.2, 114.0, 104.1, 103.4, 99.7 (CH₂): 37.8, 37.7, 30.3, 29.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2 28.0, 27.7</p>
<p>25 (n = 10)</p>		
	<p>7.61–6.92 (m, 22H), 6.13 (s, 2H), 6.03 (d, 1H) [2.0], 5.82 (d, 1H) [2.0], 5.69–5.66 (m, 2H), 5.64 (d, 1H) [2.9], 5.47–5.43 (m, 2H), 5.06 (d, 1H) [2.9], 2.92–2.39 (m, 10H), 2.34 (t, 2H) [7.7], 1.51–1.11 (m, 8H)</p>	<p>(C_q): 143.8, 142.7, 141.1, 135.7, 128.1, 126.9, 125.8, 125.0 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.5, 126.1, 126.0, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 114.0, 103.8, 103.1, 99.7 (CH₂): 36.5, 36.3, 33.7, 33.6, 30.1, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0</p>
<p>26 (n = 6, k = 2)</p>		
	<p>7.70–6.92 (m, 22H), 6.12 (s, 2H), 6.02 (d, 1H) [2.2], 5.81 (d, 1H) [2.2], 5.70 (vt, 2H) [2.7], 5.65 (d, 1H) [3.1], 5.45 (vt, 2H) [2.7], 5.05 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.91–2.39 (m, 10H), 2.35 (t, 2H) [7.7], 1.54–1.05 (m, 16H)</p>	<p>(C_q): 143.8, 142.7, 141.1, 135.8, 128.1, 127.2, 126.0, 125.0 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.1, 126.0, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 103.8, 103.7, 103.1, 99.7 (CH₂): 36.5, 36.3, 33.7, 33.6, 30.4, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.2</p>
<p>27 (n = 10, k = 2)</p>		
	<p>7.60–6.97 (m, 22H), 6.18 (s, 2H), 6.06 (d, 1H) [2.0], 5.87 (d, 1H) [2.0], 5.71–5.68 (m, 2H), 5.67 (d, 1H) [3.1], 5.49–5.46 (m, 2H), 5.12 (d, 1H) [2.9], 2.81–2.30 (m, 12H), 1.80–1.62 (m, 4H), 1.48–1.11 (m, 8H)</p>	<p>(C_q): 144.5, 143.2, 141.8, 135.7, 128.0, 127.1, 125.9, 124.9 (CH): 128.4, 128.3, 126.4, 125.8, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 114.0 104.0, 103.9, 103.2, 99.6 (CH₂): 35.6, 35.5, 32.2, 32.1, 31.4, 31.2, 30.2, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0</p>
<p>28 (n = 6, k = 3)</p>		

Tabelle 2 (continued)

**29** ($n = 10$, $k = 3$)

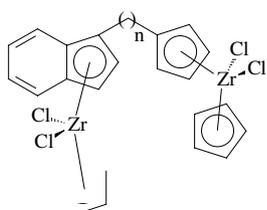
7.56–6.98 (m, 22H), 6.19 (s, 2H),
6.07 (d, 1H) [2.0], 5.88 (d, 1H) [2.0],
5.73–5.70 (m, 2H), 5.68 (d, 1H) [3.0],
5.49–5.47 (m, 2H), 5.11 (d, 1H) [3.0],
2.90–2.33 (m, 12H), 1.86–1.13 (m, 20H)

(C_q): 144.5, 143.2, 141.8, 135.9, 128.0,
125.9, 125.4 (CH): 128.4, 128.3, 128.2,
126.4, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2,
125.1, 123.7, 119.0, 117.2, 114.0, 103.9,
103.8, 103.1, 99.6 (CH₂): 35.6, 35.5, 32.1,
32.0, 31.4, 31.2, 30.7, 30.6, 30.0, 29.5,
29.4, 29.3, 28.0, 27.9

**30** ($n = 10$)

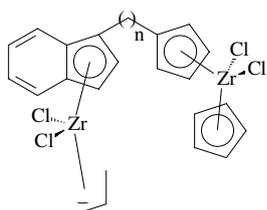
7.61–7.48 (m, 2H), 7.28–7.22 (m, 2H),
6.54–6.48 (m, 2H), 6.45 (s, 5H), 6.33
(vt, 2H) [2.6], 6.25 (vt, 2H) [2.6], 6.08
(s, 5H), 3.08–2.96 (m, 1H), 2.89–2.77
(m, 1H), 2.61 (t, 2H) [7.7], 1.61–1.13
(m, 16H)

(C_q): 139.6, 131.1, 129.5, 127.7 (CH):
127.8, 127.2, 126.3, 126.0, 124.5, 122.8,
120.4, 119.6, 115.9, 105.2 (CH₂): 31.0,
30.3, 29.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1

**31** ($n = 4$)

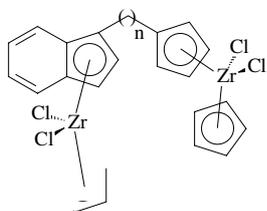
7.62–7.57 (m, 2H), 7.27–7.23 (m, 2H),
6.63 (d, 1H) [3.2], 6.43 (s, 5H),
6.31–6.27 (m, 2H), 6.29 (dd, 1H)
[3.1; 0.4], 6.18 (vt, 2H) [2.6], 6.10
(s, 5H), 3.01–2.87 (m, 2H), 2.68–2.62
(m, 2H), 1.73–1.61 (m, 4H)

(C_q): 135.0, 126.1, 125.2, 122.2 (CH):126.0,
125.5, 125.4, 124.1, 124.0, 117.1, 117.0,
116.2, 115.6, 112.7, 112.3, 97.3 (CH₂):
30.3, 29.8, 29.5, 27.6

**32** ($n = 5$)

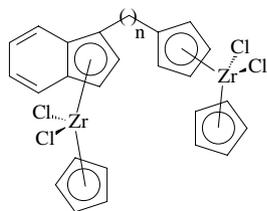
7.64–7.59 (m, 2H), 7.28–7.21
(m, 2H), 6.60 (d, 1H) [3.2],
6.44 (s, 5H), 6.31–6.28 (m, 3H),
6.17 (vt, 2H) [2.6], 6.12 (s, 5H),
3.02–2.84 (m, 2H), 2.61 (vt, 2H)
[7.6], 1.73–1.35 (m, 6H)

(C_q): 135.1, 126.1, 125.1, 122.5 (CH):125.9,
125.5, 125.3, 124.0, 117.1, 117.0, 116.1,
115.6, 112.7, 112.3, 97.3 (CH₂):
30.1, 29.8, 29.5, 28.9, 27.6

**33** ($n = 6$)

7.64–7.58 (m, 2H), 7.29–7.23
(m, 2H), 6.63 (d, 1H) [3.1], 6.44
(s, 5H), 6.31–6.28 (m, 3H), 6.17
(vt, 2H) [2.3], 6.11 (s, 5H), 3.04–2.81
(m, 2H), 2.60 (vt, 2H) [7.6], 1.67–1.33
(m, 8H)

(C_q): 135.1, 126.2, 125.2, 122.5
(CH):125.9, 125.5, 125.3, 124.1, 124.0,
117.0, 116.2, 115.6, 112.6, 112.5,
97.4 (CH₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.1, 28.9, 27.8

**34** ($n = 10$)

7.64–7.59 (m, 2H), 7.31–7.21 (m, 2H),
6.64 (d, 1H) [3.2], 6.44 (s, 5H),
6.31–6.28 (m, 3H), 6.21 (vt, 2H) [2.6],
6.12 (s, 5H), 3.03–2.84 (m, 2H),
2.61 (vt, 2H) [7.6], 1.70–1.23 (m, 16H)

(C_q): 135.5, 126.3, 125.1, 122.7
(CH):125.9, 125.5, 125.3, 124.1,
124.0, 117.0, 116.1, 115.6, 112.6,
97.5 (CH₂): 30.6, 30.1, 29.6, 29.5,
29.4, 29.3, 29.2, 27.9, 27.7

Tabelle 2 (continued)

	7.62–7.54 (m, 2H), 7.25–7.16 (m, 2H), 6.59 (d, 1H) [3.2], 6.35 (s, 5H), 6.25 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 6.19 (vt, 2H) [2.6], 6.07 (vt, 2H) [2.6], 6.00 (s, 5H), 3.00–2.84 (m, 2H), 2.62 (t, 2H) [7.6], 1.65–1.23 (m, 8H)	(C _q): 132.9, 125.0, 124.7, 119.2 (CH):125.8, 125.5, 125.2, 124.0, 123.9, 115.6, 115.5, 114.7, 114.2, 111.4, 111.2, 94.8 (CH ₂): 30.3, 29.7, 29.6, 29.0, 27.6
35 (n = 6)		
	7.52–7.44 (m, 2H), 7.24–7.15 (m, 2H), 6.62 (d, 1H) [3.2], 6.36 (s, 5H), 6.27 (d, 1H) [3.3], 6.21–6.19 (m, 2H), 6.11 (vt, 2H) [2.3], 6.03 (s, 5H), 3.04–2.83 (m, 2H), 2.66 (t, 2H) [7.5], 1.71–1.07 (m, 16H)	(C _q): 133.6, 125.0, 119.2 (CH):125.9, 125.6, 125.3, 124.0, 123.9, 115.8, 114.9, 114.5, 111.5, 95.2 (CH ₂): 31.1, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 28.2, 28.0
36 (n = 10)		

^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).

Toluol gelöst und bei 78 °C mit 2.0 ml (3.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließend wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 3.2 mmol des entsprechenden Halbsandwichkomplexes wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei 25 °C kristallisiert. Die Ausbeuten betragen 80–

85%. Alle dargestellten Metallocenkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 2), einige ausgewählte Komplexe mittels Elementaranalyse charakterisiert. C₃₄H₂₈Zr₂Cl₄ **13**: Gef. (Ber.): C, 52.26 (53.63); H, 4.14 (3.71)%. C₃₅H₃₀Zr₂Cl₄ **14**: Gef. (Ber.): C, 54.00 (54.25); H, 4.23 (3.90)%. C₃₇H₃₄Zr₂Cl₄ **19**: Gef. (Ber.): C, 53.78 (55.35); H, 4.52 (4.27)%. C₃₉H₃₈Zr₂Cl₄ **21**: Gef. (Ber.): C, 54.73 (56.37); H, 4.81 (4.61)%. C₃₄H₄₀Ti₂Cl₄ **30**: Gef. (Ber.): C, 60.94 (59.50); H, 6.24 (5.88)%.

Tabelle 3

¹H- und ¹³C NMR-Daten der Metallocenkomplexe **37** und **38**

	¹ H NMR ^a [J(H,H) in Hz]	¹³ C NMR ^b
	7.59–7.42 (m, 4H), 7.25–7.08 (m, 4H), 6.35 (t, 1H) [3.4], 6.15 (d, 1H) [3.2], 6.12–6.10 (m, 1H), 5.93–5.91 (m, 1H), 5.73 (dd, 1H) [3.2; 0.8], 2.91–2.79 (m, 1H), 2.70–2.58 (m, 1H), 1.58–1.17 (m, 6H), 0.78 (t, 3H) [6.7]	(C _q): 127.0, 126.7, 126.5, 124.3 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 123.8, 121.8, 121.5, 104.0, 103.8, 99.2 (CH ₂): 31.6, 29.7, 27.9, 22.4 (CH ₃): 13.9
37		
	7.60–7.56 (m, 2H), 7.22–7.17 (m, 2H), 6.82 (t, 1H) [3.4], 6.42 (d, 2H) [3.3], 5.87 (vt, 2H) [2.7], 5.77 (vt, 2H) [2.7], 2.42 (t, 2H) [7.7], 1.43–1.31 (m, 2H), 1.25–1.11 (m, 4H), 0.76 (t, 3H) [6.7]	(C _q): 135.8 (CH): 126.0, 125.4, 123.9, 117.2, 113.6, 102.6 (CH ₂): 31.4, 30.1, 29.9, 22.3 (CH ₃): 13.9
38		

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

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

$C_{29}H_{30}Zr_2Cl_4$ **32**: Gef. (Ber.): C, 47.62 (49.54); H, 4.68 (4.31)%. $C_{30}H_{32}Hf_2Cl_4$ **35**: Gef. (Ber.): C, 40,98 (40.42); H, 4.03 (3.62)%.

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallocendichloridkomplexe **37** und **38**

3.2 mmol der alkylsubstituierten Ligandvorstufe werden in 70 ml Toluol gelöst und bei 78 °C mit 2.0 ml (3.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließend wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 3.2 mmol des entsprechenden Halbsandwichkomplexes wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, dann in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei 25 °C kristallisiert; die Ausbeuten lagen bei 80%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 3).

Dank

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

Literatur

- [1] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 689; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 630.
- [2] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [3] H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1205.
- [4] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233.
- [5] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [6] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [7] J.A. Ewen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 25 (1986) 271.
- [8] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 1.
- [9] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [10] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiplof, J. Behm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1347.
- [11] H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 323.
- [12] H.G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 1703.
- [13] I.-M. Lee, W.J. Gauthier, J.M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics* 11 (1992) 2115.
- [14] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, S. Jüngling, W. Roll, H.H. Brintzinger, S. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* 13 (1994) 964.
- [15] S.T. Chacon, E.B. Coughlin, L.M. Henling, J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 171.
- [16] M.K. Leclerc, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9024.
- [17] B. Peifer, W. Milius, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 205.
- [18] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 255.
- [19] S. Jüngling, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* 460 (1993) 191.
- [20] S.K. Noh, J. Kim, J. Jung, C.S. Ra, D. Lee, H.B. Lee, S.W. Lee, W.S. Huh, *J. Organomet. Chem.* 580 (1999) 90.
- [21] K.P. Reddy, J.L. Petersen, *Organometallics* 8 (1989) 2107.
- [22] T. Cuenca, J.C. Flores, R. Gomez, P. Gomez-Sal, M. Parra-Hake, P. Royo, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3608.
- [23] S. Ciruelos, T. Cuenca, J.C. Flores, R. Gomea, P. Gomez-Sal, P. Royo, *Organometallics* 12 (1993) 944.
- [24] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* 14 (1995) 177.
- [25] W. Spaleck, F. Küber, B. Bachmann, C. Fritze, A. Winter, *J. Mol. Catal.* 128 (1998) 279.
- [26] G.M. Diamond, A.N. Chernega, P. Mountford, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 921.
- [27] T. Ushioda, J. Haggitt, X. Yan, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* 518 (1996) 155.
- [28] S.K. Noh, S. Kim, J. Kim, D.H. Lee, K.B. Yoon, H.B. Lee, S.W. Lee, W.S. Huh, *J. Polym. Sci. A* 35 (1997) 3717.
- [29] S.K. Noh, S. Kim, D.H. Lee, K.B. Yoon, H.B. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 18 (1997) 618.
- [30] S.K. Noh, G.G. Byun, C.S. Lee, D.H. Lee, K.B. Yoon, K.S. Kang, *J. Organomet. Chem.* 518 (1996) 1.
- [31] D.H. Lee, K.B. Yoon, H.J. Kim, S.S. Woo, S.K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 2187.
- [32] D.H. Lee, K.B. Yoon, S.K. Noh, S.S. Woo, *Macromol. Symp.* 118 (1997) 129.
- [33] D.H. Lee, K.B. Yoon, E.H. Lee, S.K. Noh, C.S. Lee, W.S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 325.
- [34] D.H. Lee, K.B. Yoon, E.H. Lee, S.K. Noh, G.G. Byun, C.S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 265.
- [35] S.L. Rosen (Ed.), *Fundamental Principles of Polymeric Materials for Practicing Engineers*, Barnes and Noble Inc, New York, 1971.
- [36] E. Kolodka, W.J. Wang, P.A. Charpentier, S. Zhu, A.E. Hamielec, *Polymer* 41 (2000) 3985.
- [37] L. Cedheim, L. Ebersson, *Synthese* 5 (1973) 159.
- [38] L. Meurling, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 28 (1974) 295.
- [39] W.S. Murphy, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 85.
- [40] O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1966) 81.
- [41] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* 89 (1956) 434.
- [42] G. Erker, R. Aul, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1301.
- [43] R. Schmidt, M. Deppner, H.G. Alt, *J. Mol. Catal.* 172 (2001) 43.
- [44] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 1156.
- [45] E.C. Lund, T. Livinghouse, *Organometallics* 9 (1990) 2426.
- [46] J.A. Canich, Exxon Chem. Pat. Inc., US Patent 5079 205, 1992.
- [47] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus, *Organometallics* 13 (1994) 954.
- [48] J. Liu, E. Rytter, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 952.
- [49] F.P. Alt, L.L. Böhm, H.-F. Enderle, J. Berthold, *Macromol. Symp.* 163 (2001) 135.
- [50] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3907.
- [51] J.M. Vela-Estrada, A.E. Hamielec, *Polymer* 35 (1994) 808.
- [52] M. Eskelinen, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 331.
- [53] J. Huang, G.L. Rempel, *Polym. React. Eng. J.* 5 (1997) 125.
- [54] J.B.P. Soares, J.D. Kim, G.L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1144.
- [55] L. D'Agnillo, J.B.P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 955.
- [56] M. Lathi, J. Koivumäki, J. Seppälä, *Angew. Makromol.* 236 (1996) 139.

- [57] B. Rieger, C. Janiak, *Angew. Makromol. Chem.* 215 (1996) 35.
- [58] R. Quijada, J. Dupont, D.C. Silveira, M.S. Lacerda Miranda, R.B. Scipioni, *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 375.
- [59] W. Song, Z. Yu, J.C.W. Chien, *J. Organomet. Chem.* 512 (1996) 131.
- [60] J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. A* 29 (1991) 1595.
- [61] P. Pietikainen, J. Seppälä, *Macromolecules* 27 (1994) 1325.
- [62] B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, M. Steinmann, *Organometallics* 13 (1994) 647.
- [63] P.C. Mohring, N.J. Conville, *J. Mol. Catal.* 77 (1992) 41.