

Selbstimmobilisierende Metallocenkatalysatoren

Bernd Peifer, Wolfgang Milius, Helmut G. Alt *

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

Eingegangen 16 Juni 1997

Abstract

A novel method for the preparation of heterogeneous metallocene catalysts is described that can be applied for the polymerization of olefins starting with homogeneous metallocene complexes. For this purpose zirconocene dichloride complexes have been prepared containing alkenyl or alkynyl substituents. These complexes can be activated with methyl alumoxane (MAO) and then are incorporated as comonomers into the formed polyolefin chain. The homogeneous metallocene catalysts become self-immobilizing under the reaction conditions and the further formation of the polyolefin is then catalyzed heterogeneously.

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung berichtet über eine neuartige Möglichkeit homogene Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation in einer besonders eleganten Weise zu heterogenisieren. Dazu werden Zirconocendichloridkomplexe dargestellt, die Alkenyl- oder Alkynylsubstituenten enthalten. Diese Komplexe werden nach der Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) während der Olefinpolymerisation mit ihren Substituenten als Comonomere in das gebildete Polyolefin eingebaut. Die homogenen Metallocenkatalysatoren immobilisieren sich dadurch selbst. Die weitere Bildung von Polyolefin wird heterogen katalysiert. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Metallocene; Polymerization; Olefin; Zirconium; Heterogeneous catalysis

1. Einleitung

Metallocenkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe in Verbindung mit Methylalumoxan haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation gewonnen [1–3]. Mit diesen homogenen Katalysatoren stehen im Gegensatz zu herkömmlichen, heterogenen Katalysatoren definierte molekulare Spezies ('single-site'-Katalysatoren) zur Verfügung, die sich zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Katalysatorstruktur und den resultierenden Katalysator- und Polymereigenschaften eignen. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge erlaubt es, die verwendeten Metallocenkomplexe maßzuschneidern und so die Eigenschaften der resultierenden Polymere gezielt zu optimieren.

Während der homogene Charakter dieser Katalysatoren das Verständnis der Zusammenhänge bei der Olefinpolymerisation gefördert hat, ist es gerade die homogene Natur dieser Katalysatoren, die einer industriellen Anwendung in konventionellen Polymerisationsprozessen entgegensteht. Da sich bei der homogen katalysierten Polymerisation das gebildete Polyolefin an den Reaktorwänden niederschlagen und auch die Morphologie der erhaltenen Polyolefine nicht kontrolliert werden kann, ist abzusehen, daß sich die Metallocentechnologie erst dann durchsetzen wird, wenn effiziente Methoden zur Heterogenisierung verfügbar sind [4–10].

Bislang bekannte Möglichkeiten zur Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren beschränken sich auf verschiedene anorganische oder organische Trägermaterialien, an denen die Metallocenkatalysatoren durch Adsorption oder durch chemische Verknüpfung immobilisiert werden [11–14]. Derartig heterogenisierte Metallocenkatalysatoren besitzen, verglichen mit gebräuchlichen heterogenen Katalysatoren, eine geringere Polymerisationsaktivität.

* Corresponding author.

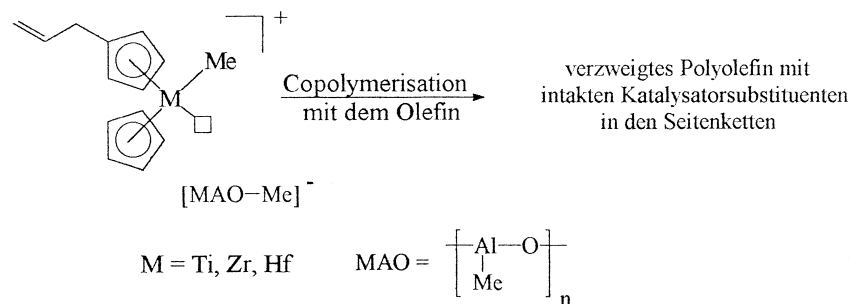


Abb. 1.

Unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit fallen die bei der Heterogenisierung homogener Metallocenkatalysatoren zusätzlich notwendigen Reaktions- oder Verfahrensschritte stark ins Gewicht.

Wir haben daher mit der Selbstimmobilisierung eine völlig neuartige Methode zur Herstellung heterogener Metallocenkatalysatoren entwickelt, die auf die Verwendung von Trägermaterialien im herkömmlichen Sinn verzichtet.

Metallocenkatalysatoren können bei der Polymerisation von Ethen oder Propen leicht höhere α -Olefine als Comonomere einbauen [15]. Werden Metallocenkatalysatoren mit Alkenylsubstituenten am Ligandensystem eingesetzt, so werden diese bei der Polymerisation als Comonomere in das Polyolefin inkorporiert. Durch diese Copolymerisation immobilisieren sich die homogenen Metallocenkatalysatoren selbst. Die weitere Polymerisation wird heterogen katalysiert (Abb. 1).

Im folgenden wird die Synthese solcher Metallocenkomplexe beschrieben. Verbrückte Fluorenylidenkomplexe eignen sich in besonderem Maße zur Copolymerisation von Ethen mit länger-kettigen α -Olefinen [16]. Derartige Komplexe wurden mit Alkenylresten substituiert. Ihre Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung wurde an ausgewählten Beispielen untersucht.

Neben den alkenyl- wurden auch alkynylsubstituierte Komplexe dargestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der Ligandenvorstufen

Die Synthesewege von alkenyl- bzw. alkynylsubstituierten Ligandenvorstufen hängen prinzipiell von der gewünschten Position der Substituenten ab.

Die Synthese der C_1 -verbrückten Ligandenvorstufen **3a**, **3b** und **4a–d** erfolgt nach der Fulvenmethode [17–19]. Durch die Verwendung entsprechender Fulvenderivate kann ein Alkenylsubstituent in der Brücke oder am Cyclopentadienylring eingeführt werden. Allgemein lassen sich Fulvenderivate durch basenkatalysierte Kondensation von Cyclopentadien bzw. Cyclopentadienderivaten mit Ketonen oder Aldehyden darstellen [20,21]. Ausgehend von 5-Hexen-2-on und Cyclopentadien bzw. *tert*-Butylcyclopentadien werden **1a** und **1b** erhalten. Analog erfolgt die Synthese von **2a–d** aus Aceton und ω -alken-1-ylsubstituierten Cyclopentadienderivaten (Abb. 2).

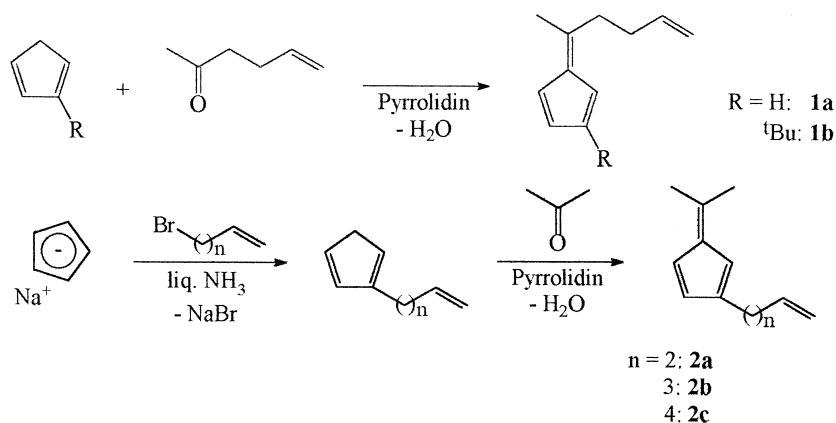


Abb. 2.

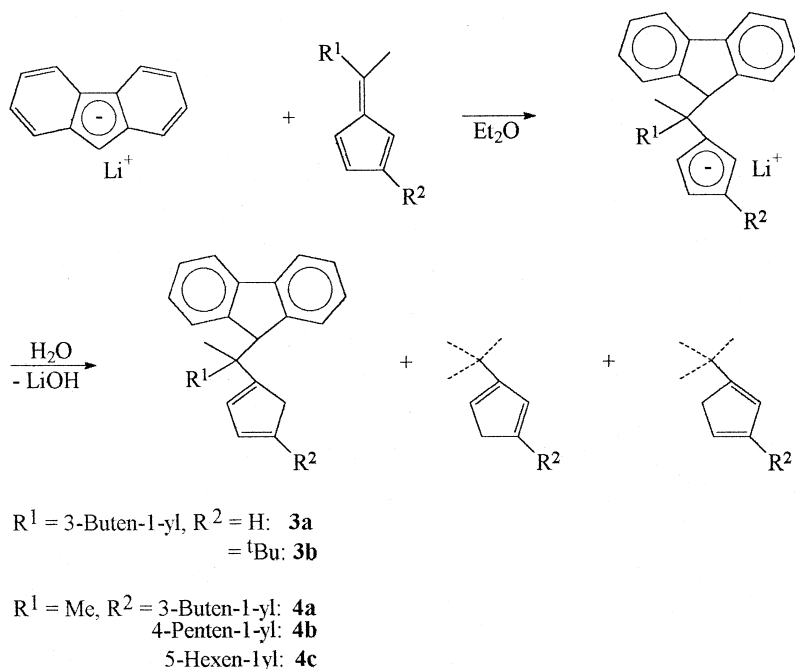


Abb. 3.

Durch die Addition von Fluorenyllithium an die exocyclische Doppelbindung des entsprechenden Fulvenderivates und der nachfolgenden Hydrolyse erhält man bis zu drei Isomere der jeweiligen C_1 -verbrückten Ligandenvorstufe, die sich in der Anordnung der Doppelbindungen im Cyclopentadienring unterscheiden (Abb. 3).

C_2 -verbrückte Bisfluorenylidenkomplexe des Zirkoniums weisen in Verbindung mit MAO eine besonders große Polymerisationsaktivität auf [22]. Über entsprechend substituierte Fluorenderivate können bei diesem Komplextyp Alkenyl- oder Alkynylsubstituenten eingeführt werden. Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion [23] von 2,7-Diodfluoren [24] mit ω -Alkenylboranen [25,26] wird hierbei erfolgreich zur Synthese der 2,7-di- ω -alkenylsubstituierten Fluorenderivate **5a** und **5b** angewendet (Abb. 4).

Alkynylsubstituierte Fluorenderivate können ebenfalls ausgehend von 2,7-Diodfluoren erhalten werden. Dazu wird 2,7-Diodfluoren mit 1-Alkinen in Diethylamin unter Anwesenheit katalytischer Mengen Kupfer(I)-iodid und $\text{Pd}(\text{tpp})_2\text{Cl}_2$ umgesetzt [26] (Abb. 5).

Die Darstellung der C_2 -verbrückten Ligandenvorstufen erfolgt durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten des entsprechend substituierten Fluorenylanions mit 1,2-Dibromethan [27,28]. Überraschenderweise wird bei der Verwendung von **5a** und **5b** nur ein einfacher Umsatz beobachtet. Als Grund hierfür wird die sterische Abschirmung des Fluorenylanions durch die langkettigen Alkenylsubstituenten verantwortlich gemacht.

Die Darstellung von nur an einem Fluorenylrest sub-

stituierten, C_2 -verbrückten Ligandenvorstufen ist jedoch auch mit den alkenylsubstituierten Fluorenderivaten **5a** und **5b** durch stufenweise Umsetzung möglich. Dazu wird zunächst Fluorenyllithium äquimolar mit 1,2-Dibromethan in Pentan zu 1-Brom-2-(9-fluorenyl)ethan umgesetzt [27,28]. Dann folgt die Reaktion mit dem entsprechend substituierten Fluorenylanion (Abb. 6).

Die Umsetzung von **6a** bzw. **6b** verläuft dagegen erwartungsgemäß und vollständig zu den Ligandenvorstufen **8a** bzw. **8b**. Offenbar haben die entlang der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse rigiden 1-Alkynylsubstituenten hier keinen ausgeprägten, sterisch abschirmenden Einfluß (Abb. 7).

Der Einsatz von Si-Brücken erhöht die Aktivität der resultierenden Metallocenkatalysatoren [29–32] und bietet daneben mit der Verwendung von ω -Alken-1-ylalkyldichlorsilanderivaten einen einfachen und effizienten Weg Alkenylsubstituenten in die Brücke einzuführen. Während kurzkettige ω -Alken-1-ylalkyldichlorsilanderivate, wie Vinylmethyldichlorsilan und Allylmeth-

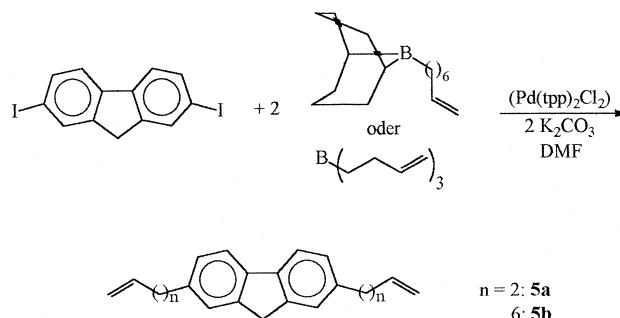


Abb. 4.

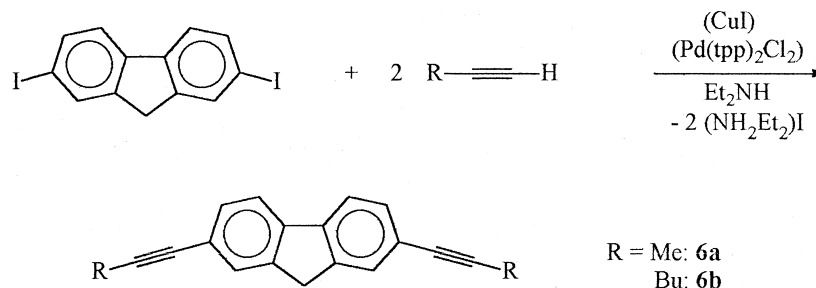


Abb. 5.

ylidichlorsilan, kommerziell erhältlich sind, werden die länger-kettigen ω -Alken-1-ylidichlorsilanderivate **9a** und **9b** mittels Hydrosilierung [33–35] dargestellt. Die nachfolgende Umsetzung der Dichlorsilanderivate mit Fluorenylanionen ergibt die Si-verbrückten Ligandenvorstufen **10a–d** (Abb. 8).

2.2. Synthese der Metallocendichloridkomplexe

Die Synthese C_1 -, C_2 - und Si-verbrückter Metallocendichloridkomplexe wird anhand der Komplexe **11–15** gezeigt und erfolgt nach bekannten Vorschriften [22,36]. Die Ligandenvorstufe wird mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether zum Dianion umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird durch Zugabe von Zirconiumtetrachlorid das Dianion zum Metallocendichloridkomplex umgesetzt. Vorteilhaft ist hierbei die Verwendung von Diethylether, weil sich dann die Synthese als Eintopfverfahren durchführen läßt (Abbn. 9 und 10).

2.3. Kristallstruktur von **11b**

Von Komplex **11b** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten angegeben (Abb. 11).

Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel dieses Komplexes sind mit denen ähnlicher Komplexe vergleichbar [37–39]. Bei diesem Komplextyp wird das zentrale Zirconiumatom chelatartig vom Liganden eingeschlossen. Das Cyclopentadienyliden- und das Flu-

orenylidenfragment sind jeweils pentahapto an das Zentralatom gebunden. Der 3-Buten-1-ylrest ist seitlich nach hinten gerichtet, was besonders in der Seitenansicht deutlich wird (Abb. 12).

Der Komplex hat durch den Alkenylsubstituenten den Charakter eines sperrig substituierten α -Olefins, das als Comonomer während der Olefinpolymerisation in die Polyolefinkette eingebaut werden kann. Die tertiäre Butylgruppe ragt in die Koordinationssphäre des Zirconiumatoms und nimmt damit Einfluß auf die Polymerisationseigenschaften (vgl. [40]).

2.4. Mechanistische Untersuchungen zur Selbstimmobilisierung

Die Verwendung alkenylsubstituierter Metallocendichloridkomplexe in Verbindung mit MAO wirft die Frage auf, ob und wie die Alkenylsubstituenten während der Aktivierung und der nachfolgenden Olefinpolymerisation mit dem aktivierten Metallocendichloridkomplex in Wechselwirkung treten. Bei der Copolymerisation des Alkenylsubstituenten mit dem Monomer (α -Olefin) sind dabei vor allem intermolekulare Wechselwirkungen des Alkenylsubstituenten mit dem Metallzentrum eines benachbarten aktivierten und damit koordinativ ungesättigten Komplexes in Betracht zu ziehen. Daneben sollten aber auch intramolekulare Reaktionen von alkenylsubstituierten Metallocenkomplexen möglich sein. Beispiele zur Koordination von Olefinen an Metallocenkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe sind aus der Literatur bekannt [41–44].

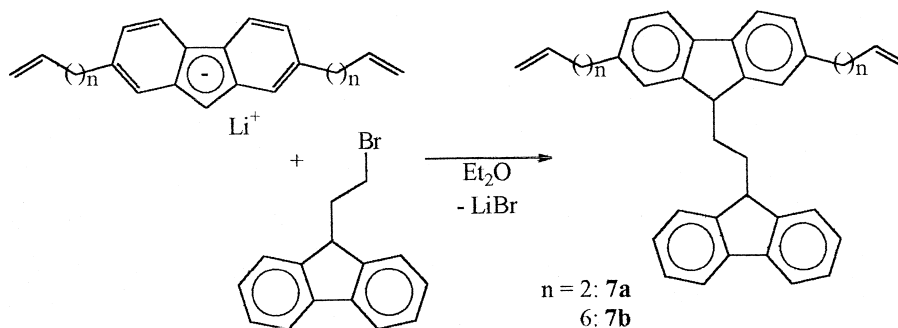


Abb. 6.

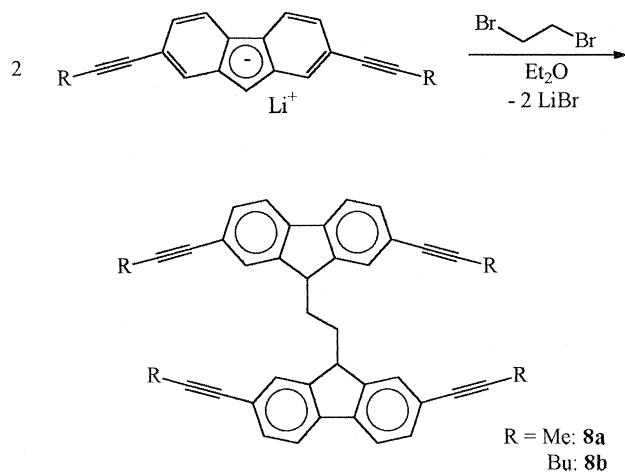


Abb. 7.

Die Hydrozirconierung [45–47], die Addition von Zirconocenhydridchlorid [48–50] (Schwartz's Reagenz) an Alkene oder Alkine, ist bezüglich des Koordinierungs- und Insertionsschrittes mit der katalytischen Olefinpolymerisation vergleichbar. Das bei der Hydrozirconierung gebildete Zirconocenalkylchlorid (oder Zirconocenalkylenchlorid) ist stabil und kann als Insertionsprodukt, im Gegensatz zur Olefinpolymerisation, isoliert und charakterisiert werden.

Zur Klärung der Frage, ob inter- oder intramolekulare Reaktionen der alkenylsubstituierten Metallocenkomplexe nach der Aktivierung mit MAO oder bei der nachfolgenden Olefinpolymerisation stattfinden,

kann die Hydrozirconierung als Modellreaktion herangezogen werden.

Die Hydrozirconierung von ω -alkenylsubstituierten Metallocenkomplexen wurde mit Komplex **11a** untersucht. Zirconocenhydridchlorid addiert quantitativ an den ω -Alkenylsubstituenten unter Bildung des zweikernigen Komplexes **16** (Abb. 13).

Diese Reaktion kann als Modellfall für die intermolekulare Reaktion eines ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexes nach der Aktivierung mit MAO und während der Olefinpolymerisation angesehen werden. Es wird dabei deutlich, daß der ω -Alkenylsubstituent zur Koordination an das Zentralmetall eines anderen Metallocenkomplexes und zur Insertion in die Metall-Wasserstoffbindung (bzw. in die Metall-Kohlenstoffbindung bei der Olefinpolymerisation) befähigt ist.

Neben der intermolekularen ist auch die intramolekulare Reaktion eines Alkenylsubstituenten mit dem Metallzentrum eines Metallocenkomplexes in Form einer Cyclisierung möglich. Eine derartige Reaktion ist in der Literatur beschrieben [43]. Die oxidative Addition von Chlorwasserstoff an das Zirconiumatom eines intramolekular koordinierten Olefinkomplexes führt zur Insertion der Doppelbindung des Indenylrestes in die Zr–H–Bindung. Die Reaktion verläuft über eine nicht faßbare Zwischenstufe, die einem substituierten Schwartz's Reagenz gleichkommen sollte.

Diese Reaktion kann auch direkt, ausgehend von dem Metallocendichloridkomplex **17**, ausgeführt werden.

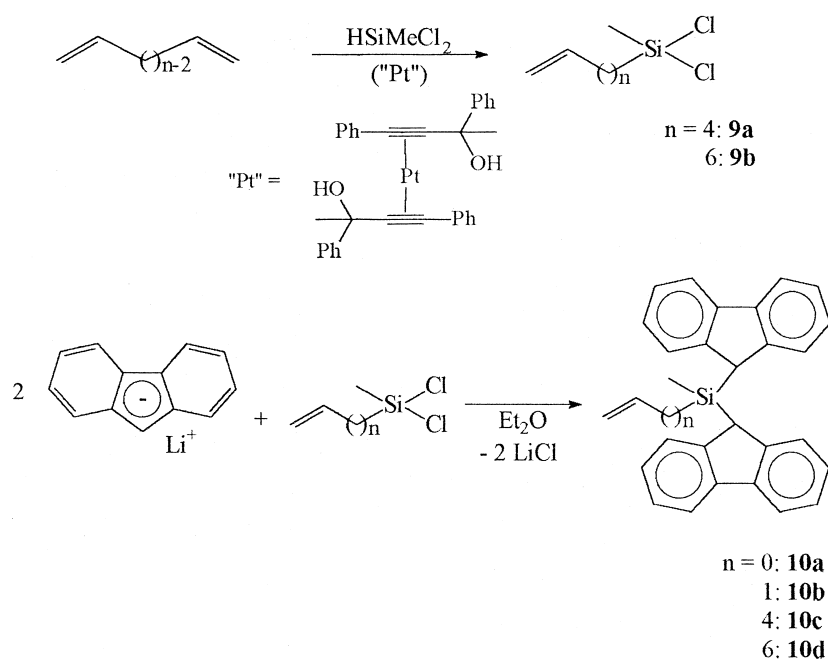


Abb. 8.

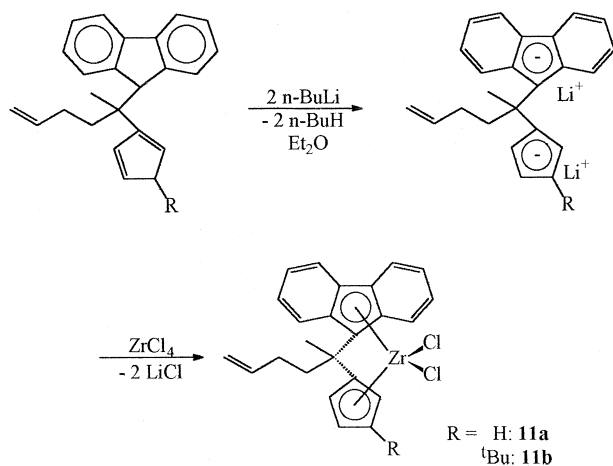


Abb. 9.

Durch die Umsetzung mit Lithiumaluminiumtri-*tert*-butoxyhydrid [47] und die sich anschließende intramolekulare Hydrozirkonierung läßt sich der intramolekular cyclisierte Komplex **18** erhalten (Abb. 14).

Auch die ω -alkenylsubstituierten Komplexe **12a–d** wurden auf ihr Verhalten bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumtri-*tert*-butoxyhydrid untersucht. Dabei werden in Abhängigkeit von der Kettenlänge des ω -Alkenylsubstituenten unterschiedliche Resultate erhalten: Während bei der Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen die intramolekulare Reaktion von **12a** zu **19** beobachtet wird, werden beim Einsatz von **12b** und **12c** durch intermolekulare Reaktionen ausschließlich polymere Reaktionsprodukte erhalten (Abb. 15).

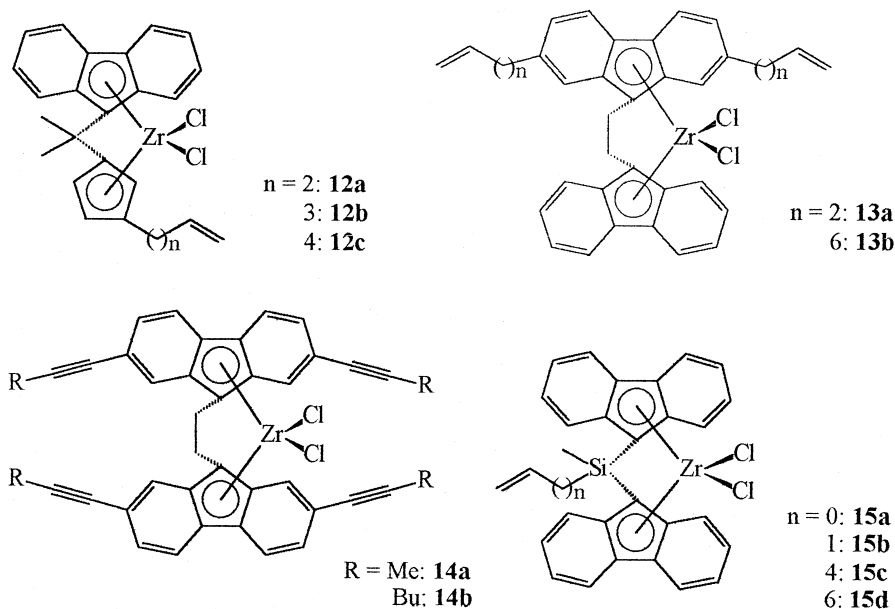


Abb. 10.

2.5. Polymerisationsversuche

Alkenylsubstituierte Metallocendichloridkomplexe können nach der Aktivierung mit MAO wie die analogen, unsubstituierten Komplexgrundtypen zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Zur Untersuchung, ob sich die alkenyl- (bzw. alkynyl-) substituierten Metallocendichloridkomplexe in die gebildete Polymerkette einbauen und damit ihre Selbstimmobilisierung eintritt, kann ihre ausgeprägte Farbigkeit genutzt werden. Werden Metallocendichloridkomplexe mit MAO aktiviert, zeigen die erhaltenen Lösungen eine dem Komplexentyp entsprechende Farbe.

Aufgrund dieser Farbe erhält man mittels eines einfachen Experimentes einen Hinweis, ob alkenyl- (bzw. alkynyl-) substituierte Metallocendichloridkomplexe die Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung besitzen. Nach der Aktivierung des jeweiligen Metallocendichloridkomplexes mit MAO wird Ethen bei Raumtemperatur mit leichtem Überdruck polymerisiert: tritt die Selbstimmobilisierung ein, verschwindet die Farbe der Lösung und das entstandene, unlösliche Polymer zeigt die Farbe des aktivierten Metallocendichloridkomplexes; bleibt die Intensität der Farbe der Lösung bestehen, findet kein oder nur unzureichender Einbau des aktivierten Metallocendichloridkomplexes in das entstandene Polymer statt.

Die Metallocendichloridkomplexe **11–15**, **18** und **19** wurden mit diesem Verfahren auf ihre Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung untersucht. Es zeigt sich bei diesem Verfahren, daß nahezu alle Komplexe die Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung besitzen. Ausnah-

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **11b**

<i>Bindungslängen</i>					
Zr–C(9)	242.4(2)	Zr–C(10)	250.8(2)	Zr–C(11)	266.4(2)
Zr–C(12)	271.4(2)	Zr–C(13)	256.7(2)	Zr–C(14)	254.8(2)
Zr–C(15)	245.0(2)	Zr–C(16)	244.1(2)	Zr–C(17)	247.0(2)
Zr–C(18)	259.4(2)	Zr–Cl(1)	242.4(1)	Zr–Cl(2)	242.2(1)
C(9)–C(10)	145.2(2)	C(9)–C(13)	145.1(2)	C(10)–C(11)	143.5(2)
C(11)–C(12)	143.2(3)	C(12)–C(13)	144.4(2)	C(14)–C(15)	141.6(3)
C(14)–C(18)	140.6(3)	C(15)–C(16)	142.6(3)	C(16)–C(17)	142.8(3)
C(17)–C(18)	143.2(3)	C(9)–C(23)	154.4(2)	C(16)–C(23)	153.0(3)
C(23)–C(24)	154.1(3)	C(23)–C(25)	154.0(3)	C(25)–C(26)	153.8(3)
C(26)–C(27)	149.8(3)	C(27)–C(28)	131.0(4)		
<i>Bindungswinkel</i>					
Cl(1)–Zr–Cl(2)	99.1(1)	C(9)–C(23)–C(16)	99.2(1)	C(24)–C(23)–C(25)	107.5(2)
Cent(Cp)–Zr–Cent(Flu)	118.1				

men sind die Komplexe **11b** und **15a–c**. Offensichtlich ist bei diesen Komplexen die Kettenlänge des Alkenylsubstituenten zu kurz bzw. der sterische Anspruch der Liganden zu groß, wodurch die Copolymerisation mit dem Monomer unmöglich gemacht wird.

Um detaillierte Aussagen über den Einfluß der Alkenylsubstituenten auf die Polymerisationseigen-

schaften machen zu können, wurden mit den C₁-, C₂- bzw. Si-verbrückten Komplexen Polymerisationsversuche mit Ethen (**11a**, **13b** und **15b**) und Propen (**11a**) im Autoklaven durchgeführt. Neben dem direkten Einsatz der Komplexe zur Polymerisation, wurden diese zunächst mit Ethen in einer Vorpolymerisation selbstimmobilisiert und dann zur Polymerisation verwendet.

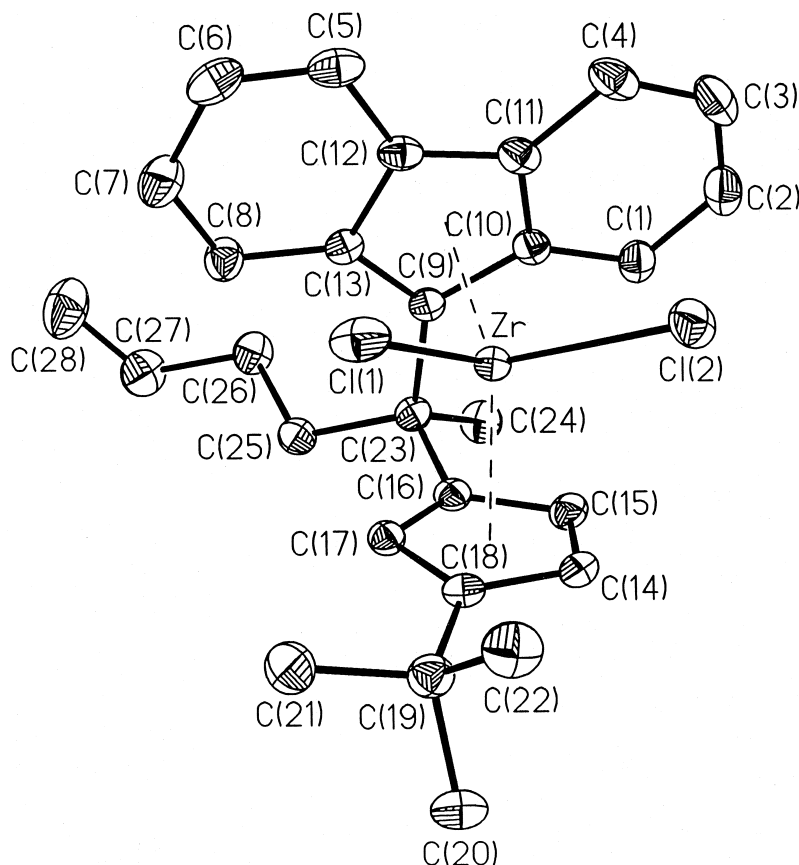


Abb. 11.

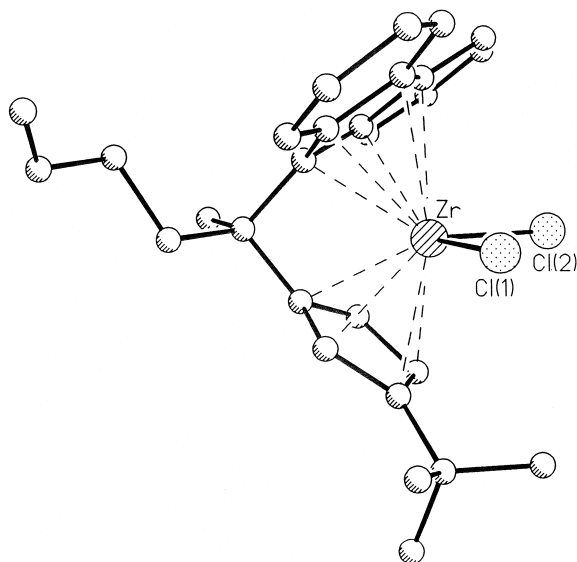


Abb. 12.

Aufgrund der Morphologie der erhaltenen Polymeren und das Auftreten von Polymer-Anbackungen im Reaktor (Fouling) läßt sich die Fähigkeit der Komplexe zur Selbstimmobilisierung beurteilen.

2.6. Diskussion

Nahezu alle dargestellten alkenyl- bzw. alkynylsubstituierten Komplexe immobilisieren sich bei der Polymerisation am gebildeten Polyolefin selbst. Die Ausnahmen wurden bei den Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden (**11b** und **15a–c**) gefunden. Der negative Einfluß sterisch anspruchsvoller Liganden kann jedoch durch eine größere Kettenlänge des Alkenylsubstituenten kompensiert werden (**15d**).

Der Vergleich der alkenyl- mit den alkynylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen macht deutlich, daß die alkynylsubstituierten Komplexe **14a** und **14b** ebenfalls zur Synthese selbstimmobilisierender Metallocenkatalysatoren geeignet sind. Auch innere Dreifachbindungen der Alkynylsubstituenten können an der Selbst-

stimmobilisierung teilnehmen, wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen.

Besonders bemerkenswert ist, daß die intramolekular hydrozirconierten Komplexe **18** und **19** ebenfalls die Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung besitzen. Demnach gibt es zwei unterschiedliche Reaktionswege, die zur Selbstimmobilisierung führen. Die Frage, ob diese inter- oder intramolekular stattfindet, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Aufgrund der Ergebnisse der Hydrozirconierung kann jedoch davon ausgegangen werden, daß sich diejenigen Komplexe bei der Olefinpolymerisation intramolekular selbstimmobilisieren, deren ω -Alkenylsubstituenten in die Koordinationssphäre des Zentralmetalls reichen (**12a–c**). Komplexe, deren ω -Alkenylsubstituenten rückseitig vom Zentrum wegweisen und damit nicht an das Zentralmetall koordinieren können, werden intermolekular selbstimmobilisiert.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit ausgewählten Vertretern der dargestellten Komplexe zeigen durch das verringerte Foulingpotential (Anhaften von Polymer an der Reaktorwand) der alkenylsubstituierten Komplexe, daß diese Komplexe während der Olefinpolymerisation in die Polyolefinkette eingebaut werden und sich damit selbstimmobilisieren.

Allerdings erfolgt die Katalyse während einer Induktionsperiode, in der die Selbstimmobilisierung stattfindet, noch homogen. Diese Induktionsperiode ist vom Komplextyp abhängig. Bei den Komplexen **13b** und **15b** ist sie besonders kurz, da diese Komplexe auch ohne vorherige Selbstimmobilisierung ein sehr geringes Foulingpotential aufweisen. Werden die Komplexe in einem vorangehenden Schritt mit Ethen selbstimmobilisiert und dann zur Polymerisation verwendet, erhält man vollständig heterogene Katalysatoren, die kein Fouling zeigen.

Die Verwendung von selbstimmobilisierenden Metallocenkatalysatoren läßt sich auch auf die Polymerisation anderer α -Olefine ausdehnen, wie die Ergebnisse der Polymerisation von Propen zeigen.

Auffällig sind die durch die Selbstimmobilisierung hervorgerufenen Änderungen der Eigenschaften der resultierenden Polymeren: die Schmelzpunkte der Poly-

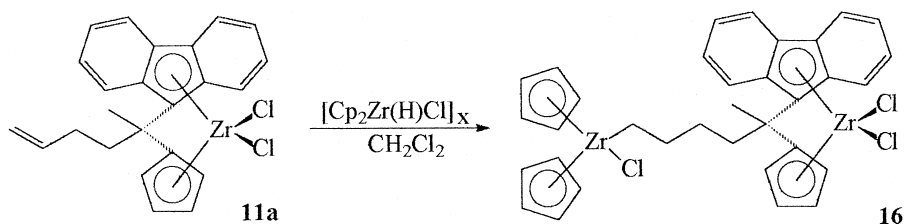


Abb. 13.

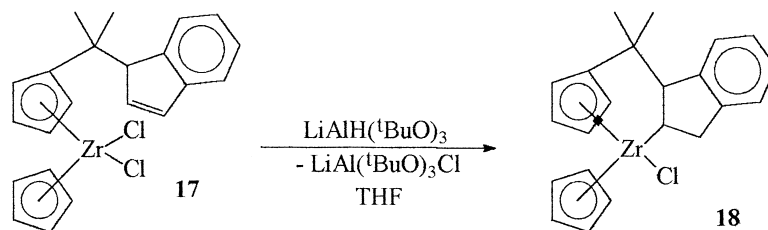


Abb. 14.

meren, die mit einem vorher selbstimmobilisierten Metallocenkatalysator hergestellt wurden, sind niedriger. Gleichzeitig sind die mittleren Molmassen, die viskosimetrisch bestimmt wurden, größer. Dies läßt sich mit einem größeren Verzweigungsgrad dieser Polymere erklären, der letztlich aus der Copolymerisation von Katalysator und Monomer resultiert.

2.7. Charakterisierung der Verbindungen und Komplexe

Die Verbindungen und Komplexe **1–19** wurden anhand ihrer NMR-Daten charakterisiert. Die ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR-Daten sind in Tabelle 4 angegeben. Daneben wurden die Verbindungen auch gaschromatographisch, massenspektrometrisch und durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden routinemäßig mit Hilfe der Schlenktechnik unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente gereinigtes und getrocknetes Argon. Alle anderen Arbeiten wurden an Luft durchgeführt.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden über Natrium/Kalium-Legierung (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol,

Diethylether und Tetrahydrofuran), Phosphorpentoxid und nachfolgend Calciumhydrid (Methylenchlorid und Chloroform), Magnesium (Methanol) oder Calciumhydrid (*N,N*-Dimethylformamid) destilliert und unter Argon aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden zur Trocknung über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker ARX 250 aufgenommen. Die NMR-Daten der Verbindungen und Komplexe **1–19** sind in Tabelle 4 angegeben.

Organische Verbindungen wurden mit einem Gaschromatograph Carlo-Erba HRGC mit FID verwendet (30 m J&W Fused-Silica-Säule, DB1, Filmdicke 0.25 μm , Träger-gas: Helium; Fluß 3.8 ml/min, Split 1:30, Septumspülung 1.3 ml/min; Temperaturprogramm: 3 min bei 50°C (Startphase), 5 K/min (Aufheizphase), 15 min bei 310°C (Plateauphase), Retentionszeit in Sekunden).

Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN MAT CH 7-Gerät (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV). GC/MS-Spektren wurden an einem VARIAN 3700 Gaschromatograph in Verbindung mit einem VARIAN MAT 312-Massenspektrometer aufgenommen.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymerproben (PE, PP) wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $(135 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zur Messung der thermi-

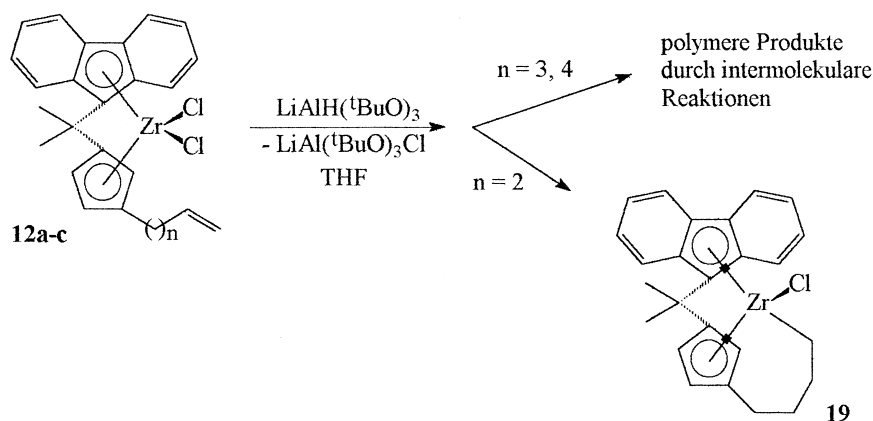


Abb. 15.

Tabelle 2
Untersuchung der Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung

Komplex	Farbe des Komplexes	Farbe mit MAO	Farbe nach der Polymerisation	Selbstimmobilisierung
11a	rot	violett	violett	ja
11b	rot	blau	braun	nein
12a	rot	gelb	violett	ja
12b	rot	rot	violett	ja
12c	rot	violett	violett	ja
13a	rot	grün	blau	ja
13b	rot	grün	blau	ja
14a	rot	grün	grün	ja
14b	rot	grün	grün	ja
15a	rot	grün	blau	nein
15b	rot	grün	blau	nein
15c	rot	grün	blau	nein
15d	rot	grün	blau	ja
18	gelb	gelb	gelb	ja
19	gelb	rot	violett	ja

schen Eigenschaften der Polymerproben stand ein DSC 7 (PERKIN ELMER) zur Verfügung.

Die Kristallstrukturanalyse von **11b** wurde mit einem Siemens P4-Diffraktometer bei 173 K erstellt. Als Strahlungsquelle diente eine MoK α -Röhre mit einer Wellenlänge von 0.71073 Å. Kristalldaten von **11b**: C₂₈H₃₀ZrCl₂; $M = 528.6$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.351(2)$ Å, $b = 11.390(2)$ Å, $c = 12.066(2)$ Å, $\alpha = 71.10(2)^\circ$, $\beta = 83.01(2)^\circ$, $\gamma = 81.91(2)^\circ$, $V = 1199.7$ (4) Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.463$ Mg/m³, $F(000) = 544$, Absorptionskoeffizient: 0.695 mm⁻¹. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als “supplementary publication no. CCDC-100394” beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

3.1. Synthesevorschrift für die Fulvenderivate **1a**, **1b** und **2a–c**

13.70 g (155.23 mmol) Cyclopentadienylsodium werden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei -78°C werden ca. 80–100 ml flüssiger Ammoniak einkondensiert. Zur dunkelbraunen Lösung wird bei -78°C eine Lösung von 100.00 mmol des jeweiligen 1-Brom- ω -alkens in 100 ml *n*-Pentan innerhalb 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei -78°C gerührt und dann langsam auf RT gebracht, wobei der Ammoniak langsam verdampft. Die zurückbleibende, hellbraune Suspension wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bei ca. 0°C eingedampft. Die 1,3-Cyclopentadienderivate und Isomere fallen als hellgelbe bis farblose Öle an und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

20.60 ml (250.00 mmol) 1,3-Cyclopentadien bzw. die äquivalente Menge des alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivates und 12.40 ml (149.94 mmol) Pyrrolidin werden in 100 ml Methanol gelöst. 100.00 mmol 5-Hexen-2-on bzw. Aceton werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden bei RT gerührt und langsam mit 9.20 ml (160.87 mmol) Eisessig, 100 ml *n*-Pentan und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft. Die jeweiligen Fulvenderivate fallen als gelbe Öle an, die an Luft leicht polymerisieren. Die Ausbeuten liegen bei 80–95%. GC[s]: **1a**: 770; **1b**: 1200/1230; **2a**: 980; **2b**: n.b.; **2c**: 1290.

3.2. Synthesevorschrift für die C₁-verbrückten Ligandenvorstufen **3a**, **3b** und **4a–c**

32 g (32.00 mmol) Fluoren werden in 100 ml Diethylether gelöst bzw. suspendiert und bei RT langsam mit 20.00 ml (32.00 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei RT gerührt. Die äquimolare Menge des jeweiligen Fulvenderivates wird langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt, mit 0.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, 30 min bei RT gerührt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Zur Reinigung wird der Rückstand in *n*-Pentan gelöst, die Lösung über Kieselgel filtriert und bei -25°C kristallisiert. **3a**: farblose Kristalle; **3b**, **4a–c**: farblose bis hellgelbe Öle. Die Ausbeuten liegen bei 70–90%. **3a**: GC[s]: 2590, M^+ [m/e]: 312, Smp. [$^\circ\text{C}$]: 88–89; **3b**: GC[s]: 2790, M^+ [m/e]: 368; **4a**: GC[s]: 2480, M^+ [m/e] 326; **4b**:

Tabelle 3

Polymerisationsversuche mit Ethen				
Komplex	Aktivität g PE/ (mmol Zr/h)	$\bar{M}_n$ [kg/mol]	DSC [T_m] [$^\circ\text{C}$]	Fouling ^c
11a	7900 ^a	112 ^a	137.5 ^a	stark
	5200 ^b	400 ^b	133.1 ^b	ohne
13b	56300 ^a	440 ^a	144.7 ^a	gering
	30300 ^b	780 ^b	140.1 ^b	ohne
15b	58000 ^a	540 ^a	140.2 ^a	gering
	31600 ^b	800 ^b	137.3 ^b	ohne
Polymerisationsversuche mit Propen				
Komplex	Aktivität [g PE/ (mmol Zr/h)]	$\bar{M}_n$ [kg/mol]	DSC [T_{m1} , T_{m2}] [$^\circ\text{C}$]	Fouling ^c
11a	66200 ^a	40 ^a	125.9, 138.7 ^a	stark
	23700 ^b	81 ^b	123.4, 134.9 ^b	ohne

^aKatalysator ohne Vorpolymerisation.

^bKatalysator 30 min bei RT und 0.2 bar Ethen selbstimmobilisiert.

^cAnbackungen von Polymer am Reaktor.

Tabelle 4

NMR-Daten der Verbindungen **1–10**

Verbindung	^1H NMR ^a	^{13}C NMR ^b	^{29}Si NMR ^c
1a	6.69 (m, 4H), 6.00 (m, 1H), 5.25 (m, 2H), 2.80 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 2H), 2.50 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.5 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H)	151.3, 142.7 (Cq), 137.1, 130.5, 130.3, 120.3, 119.9 (CH), 114.7, 35.7, 32.8 (CH ₂), 20.2 (CH ₃)	–
1b	6.59 (m, 2H), 6.20 (m, 1H), 5.92 (m, 1H), 5.11 (m, 2H), 2.66 (m, 2H), 2.40 (m, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.26 (m, 9H)	156.8, 156.6, 149.5, 142.4, 142.3 (Cq), 130.8, 130.6, 121.5, 121.1 (CH), 115.0, 114.9 (CH ₂), 111.9, 111.5 (CH), 35.9 (CH ₂), 29.8, 29.6, 20.6, 20.3 (CH ₃)	–
2a	6.56 (m, 1H), 6.44 (m, 1H), 6.26 (m, 1H), 5.94 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 2.57 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 2H), 2.42 (m, 2H), 2.21 (s, 6H)	146.6, 146.1, 142.1 (Cq), 138.4, 132.3, 121.2, 115.3 (CH), 114.5, 33.1, 29.6 (CH ₂), 22.7, 22.6 (CH ₃)	–
2b	6.56 (m, 1H), 6.42 (m, 1H), 6.24 (m, 1H), 5.88 (m, 1H), 5.06 (m, 2H), 2.47 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 2.16 (m, 8H), 1.73 (m, 2H)	146.6, 146.4, 142.2 (Cq), 138.7, 132.4, 121.2, 115.2 (CH), 114.4, 33.5, 29.5, 28.2 (CH ₂), 22.7, 22.6 (CH ₃)	–
2c	6.55 (m, 1H), 6.41 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 5.88 (m, 1H), 5.04 (m, 2H), 2.46 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 2H), 2.19 (s, 6H), 2.12 (m, 2H), 1.72–1.47 (m, 4H)	146.9, 146.3, 142.2 (Cq), 138.9, 132.4, 121.2, 115.1 (CH), 114.2, 33.6, 29.9, 28.7, 28.5 (CH ₂), 22.7, 22.6 (CH ₃)	–
3a	7.78 (m, 2H), 7.63 (m, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.15 (m, 2H), 6.96 (m, 1H), 6.88 (m, 1H), 6.70 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 6.51 (m, 1H), 6.21 (m, 1H), 5.98 (m, 1H), 5.92 (m, 1H), 5.06 (m, 2H), 4.23 (s, 1H), 4.19 (s, 1H), 3.15 (m, 2H), 3.12 (m, 2H), 2.18–1.93 (m, 4H), 0.69 (s, 3H)	154.6, 152.3, 145.1, 144.8, 144.7, 142.4, 142.3, 141.8, 141.7, (Cq), 139.3, 134.3, 133.0, 132.1, 131.0, 129.0, 127.4, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.7, 126.6, 126.0, 125.9, 125.8, 125.6, 119.5, 119.1, 119.0, (CH), 114.1, 114.0, (CH ₂), 58.3, 56.0, (CH), 44.0, 42.9, 40.9, 40.8, 40.4, 38.8, 29.2, 29.1, (CH ₂), 17.9, 17.6, (CH ₃)	–
3b	7.84 (m, 2H), 7.66 (m, 1H), 7.42 (m, 3H), 7.22 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.64 (m, 1H), 6.27 (m, 1H), 6.11 (m, 1H), 5.99 (m, 1H), 5.84 (m, 1H), 5.13 (m, 2H), 4.29 (s, 1H), 4.23 (s, 1H), 4.17 (s, 1H), 3.30–3.04 (m, 2H), 2.27–2.02 (m, 4H), 1.44 (s, 9H), 1.42 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 0.76 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 0.74 (s, 3H)	166.5, 157.5, 156.5, 154.2, 151.6, 151.3, 145.2, 145.1, 145.0, 144.9, 142.4, 142.3, 141.8, 141.7 (Cq), 139.5, 139.2, 129.7, 128.4, 127.5, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.7, 125.6, 124.9, 124.7, 124.4, 124.4, 123.0, 122.1, 119.9, 119.8, 119.4, 119.1, 119.0, 118.9 (CH), 114.0, 113.9 (CH ₂), 58.5, 58.3, 56.1 (CH), 44.2, 44.0, 43.0, 40.9, 40.1, 40.0, 39.8, 39.4, 39.1, 38.6, 36.8, 33.3, 33.2, 32.5, 32.1 (CH ₂), 30.9, 29.6 (CH ₃), 29.3, 29.2, 29.1 (CH ₂), 18.0, 17.9, 17.6 (CH ₃)	–
4a	7.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.25 (m, 4H), 6.62 (m, 1H), 6.19 (m, 1H), 6306 (m, 1H), 5.98 (m, 1H), 5.77 (m, 1H), 5.15 (m, 2H), 4.19 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 4.13 (s, 1H), 3.19 (s, 2H), 3.12 (s, 2H), 3.04 (s, 2H), 2.68–2.42 (m, 4H), 1.12 (s, 6H), 1.11 (s, 6H), 1.10 (s, 6H)	157.9, 155.1, 154.7, 149.9, 146.4, 146.2, 145.3, 141.9, 141.8 (Cq), 138.4, 138.3, 128.9, 127.4, 127.3, 127.0, 126.9, 126.8, 126.6, 126.3, 126.2, 126.0, 125.9, 125.8, 124.9, 124.7, 123.7, 122.3, 119.8, 119.2 (CH), 114.7, 114.6 (CH ₂), 57.7, 57.6, 55.5 (CH), 42.3, 42.2, 40.4, 40.3, 40.1, 39.3, 36.8, 33.9, 33.8, 33.0, 32.5, 30.4, 30.3, 29.5 (CH ₂), 25.5, 24.3 (CH ₃)	–
4b	7.76 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.23 (m, 4H), 6.60 (m, 1H), 6.18 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.98 (m, 1H), 5.76 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 4.19 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 4.13 (s, 1H), 3.18 (s, 2H), 3.10 (s, 2H), 3.02 (s, 2H), 2.62–2.41 (m, 2H), 2.24 (m, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.12 (s, 6H), 1.11 (s, 6H), 1.09 (s, 6H)	157.8, 155.4, 154.6, 150.5, 147.1, 146.7, 145.4, 145.3, 142.0, 141.9 (Cq), 138.8, 138.7, 138.6, 129.0, 127.4, 127.3, 126.9, 126.8, 126.7, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.9, 124.8, 123.7, 122.2, 122.1, 119.3, 119.2 (CH), 114.7, 114.6, 114.5 (CH ₂), 57.8, 57.7, 55.6 (CH), 42.3, 42.2, 40.4, 40.3, 40.1, 39.4, 33.6, 33.5, 33.4, 30.5, 30.3, 29.5, 29.0, 28.9, 28.0 (CH ₂), 25.6, 24.3 (CH ₃)	–
4c	7.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.23 (m, 4H), 6.60 (m, 1H), 6.18 (m, 1H), 6.07 (m, 1H), 5.93 (m, 1H), 5.77 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 4.20 (s, 1H), 4.14 (s, 1H), 3.19 (s, 2H), 3.11 (s, 2H), 3.03 (s, 2H), 2.62–2.41 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 1.76–1.52 (m, 4H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H), 1.11 (s, 6H)	157.8, 155.1, 154.5, 150.8, 147.3, 146.9, 145.4, 145.3, 142.0, 141.9 (Cq), 139.0, 138.9, 129.0, 127.4, 127.1, 126.9, 126.8, 126.4, 126.2, 126.0, 125.9, 124.8, 123.5, 122.1, 119.3, 119.2 (CH), 114.4, 114.3 (CH ₂), 57.8, 57.7, 55.6 (CH), 42.3, 42.2, 40.4, 40.3, 40.1, 39.4, 33.7, 33.6, 32.6, 30.9, 30.7, 29.9, 29.3, 29.2, 28.8, 28.7, 28.6, 28.3 (CH ₂), 25.5, 24.3 (CH ₃)	–
5a	7.68 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.20 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 5.93 (m, 2H), 5.08 (m, 4H), 3.85 (s, 2H), 2.80 (m, 4H), 2.46 (m, 4H)	143.4, 140.2, 139.6 (Cq), 138.1, 126.9, 125.0, 119.3 (CH), 114.9, 36.8, 35.8, 35.5 (CH ₂)	–
5b	7.67 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.18 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 5.89 (m, 2H), 5.03 (m, 4H), 3.85 (s, 2H), 2.70 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 4H), 2.07 (m, 4H), 1.67 (m, 4H), 1.43 (m, 8H)	143.3, 141.1, 139.4, (Cq), 139.1, 126.9, 125.0, 119.2, (CH), 114.2, 36.7, 36.1, 33.8, 31.7, 29.2, 29.0, 28.3 (CH ₂)	–
6a	7.63 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.9 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.38 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.9 Hz, 2H), 3.81 (s, 2H), 2.06 (s, 6H)	143.3, 140.6, (Cq), 130.4, 128.0, (CH), 122.3, (Cq), 119.8, (CH), 85.9, 80.3, (Cq), 36.5, (CH ₂), 4.4, (CH ₃)	–

Tabelle 4 (continued)

NMR-Daten der Verbindungen 1–10

Verbindung	^1H NMR ^a	^{13}C NMR ^b	^{29}Si NMR ^c
6b	7.62 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.9 Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.41 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.9 Hz, 2H), 3.78 (s, 2H), 2.46 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 4H), 1.64–1.51	143.2, 140.5 (Cq), 130.3, 128.0 (CH), 122.3 (Cq), 119.6 (CH), 90.4, 81.1(Cq), 36.4, 30.9, 22.0, 19.2 (CH ₂), 13.6 (CH ₃)	–
7a	7.76 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 2H), 7.61 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 7.41–7.11 (m, 10H), 5.91 (m, 2H), 5.05 (m, 4H), 3.83 (b, 1H), 3.78 (b, 1H), 2.78 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.2 Hz, 4H), 2.43 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 4H), 1.70 (m, 4H)	146.9, 146.8, 141.3, 140.3, 139.2, (Cq), 138.2, 127.2, 126.9, 126.8, 124.1, 124.0, 119.8, 119.2, (CH), 114.9, (CH ₂), 47.0, 46.7, (CH), 35.9, 35.6, 26.3, 26.1, (CH ₂)	–
7b	7.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 2H), 7.62 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 7.31–7.09 (m, 10H), 5.83 (m, 2H), 4.99 (m, 4H), 3.84 (b, 1H), 3.78 (b, 1H), 2.67 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 4H), 2.07 (m, 4H), 1.67 (m, 8H), 1.39 (m, 12H)	146.9, 141.3, 139.1, (Cq), 139.1, 127.1, 126.9, 126.8, 124.1, 119.8, 119.1, (CH), 114.2, (CH ₂), 47.0, 46.6, (CH), 36.2, 33.8, 31.8, 29.2, 29.1, 28.9, 26.3, 26.1, (CH ₂)	–
8a	7.58 (m, 4H), 7.35 (m, 8H), 3.81 (b, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.80 (b, 4H)	146.9, 140.0, (Cq), 130.7, 127.3, (CH), 122.5, (Cq), 119.8, (CH), 86.0, 80.4, (Cq), 47.1, (CH), 28.3, (CH ₂), 4.5, (CH ₃)	–
8b	7.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 4H), 7.38 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 9.0 Hz, 8H), 3.83 (b, 2H), 2.44 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.0 Hz, 8H), 1.86 (b, 4H), 1.65–1.48 (m, 16H), 0.97 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 12H)	146.9, 140.0 (Cq), 130.8, 127.4 (CH), 122.5 (Cq), 119.7 (CH), 90.6, 81.1 (Cq), 47.2 (CH), 30.9, 28.8, 22.1, 19.2 (CH ₂), 13.7 (CH ₃)	–
9a	5.78 (m, 1H), 4.97 (m, 2H), 2.06 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.6 Hz, 2H), 1.47(m, 4H), 1.11 (m, 2H), 0.75 (s, 3H)	138.3 (CH), 114.7, 33.2, 31.5, 21.9, 21.4 (CH ₂), 5.1 (CH ₃)	32.9
9b	5.78 (m, 1H), 4.9 (m, 2H), 2.04 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 2H), 1.54–1.27 (m, 8H), 1.10 (m, 2H), 0.75 (s, 3H)	138.8 (CH), 114.3, 33.7, 32.3, 32.2, 28.7, 28.6, 22.4, 21.6 (CH ₂), 5.1 (CH ₃)	33.0
10a	7.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 2H), 7.61 (m, 4H), 7.44–7.34 (m, 8H), 5.72 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 14.8 Hz, 1H), 5.52 (m, 1H), 5.10 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 20.2 Hz, 1H), 4.37 (s, 2H), –0.33 (s, 3H)	144.5, 140.8 (Cq), 135.2 (CH ₂), 131.6, 126.2, 126.1, 125.7, 125.6, 124.6, 124.3, 120.1, 120.0, 39.5 (CH), –9.2 (CH ₃)	–2.3
10b	7.86 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.9 Hz, 4H), 7.43–7.22 (m, 12H), 5.00 (m, 1H), 4.53 (m, 2H), 4.06 (s, 2H), 1.38 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.9 Hz, 2H), –0.26 (s, 3H)	144.7, 144.6, 140.8, 140.7 (Cq), 133.1, 126.2, 125.7, 125.6, 124.4, 124.3, 120.2 (CH), 114.3 (CH ₂), 39.3 (CH), 19.6 (CH ₂), –7.0 (CH ₃)	5.1
10c	7.92 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 4H), 7.50–7.28 (m, 12H), 5.65 (m, 1H), 4.91 (m, 2H), 4.18 (s, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.06 (m, 2H), 0.62 (m, 2H), 0.34 (m, 2H), –0.32 (s, 3H)	145.1, 145.0, 140.8, 140.7 (Cq), 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 124.3, 124.2, 120.1 (CH), 114.1 (CH ₂), 33.6 (CH ₂), 33.0, 32.4, 22.7, 11.4 (CH ₂), –7.2 (CH ₃)	7.1
10d	7.93 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 4H), 7.54–7.34 (m, 12H), 5.87 (m, 1H), 5.06 (m, 2H), 4.21 (s, 2H), 2.03 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.01 (m, 4H), 0.63 (m, 2H), 0.35 (m, 2H), –0.28 (s, 3H)	145.1, 145.0, 140.8, 140.7 (Cq), 139.1, 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 124.3, 124.2, 120.1 (CH), 114.1 (CH ₂), 39.7 (CH), 33.7, 33.0, 28.4, 28.3, 23.1, 11.5 (CH ₂), –7.2 (CH ₃)	7.1

NMR-Daten der Komplexe 11–19

Komplex	^1H NMR	^{13}C NMR	^{29}Si NMR
11a	8.13 (m, 2H), 7.81 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.9 Hz, 1H), 7.58 (m, 3H), 7.27 (m, 2H), 6.32 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 2H), 6.05 (m, 1H), 5.76 (m, 2H), 5.14 (m, 2H), 3.28 (m, 1H), 2.57 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.29 (m, 1H)	137.6, 129.5, 125.1, 125.0, 124.9 (CH), 123.5, 123.4 (Cq), 123.3, 123.0 (CH), 122.1 (Cq), 119.7, 118.8 (CH), 115.5 (CH ₂), 114.8 (Cq), 102.5, 101.7 (CH), 78.4, 44.3 (Cq), 39.5, 27.8 (CH ₂), 26.5 (CH ₃)	–
11b	8.11 (m, 2H), 7.81 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.8 Hz, 1H), 7.56 (m, 3H), 7.21 (m, 2H), 6.15 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.2 Hz, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.76 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 1H), 5.60 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 1H), 5.14 (m, 2H), 3.17 (m, 1H), 2.55 (m, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.28 (m, 2H), 1.14 (s, 9H)	147.0 (Cq), 137.7, 129.1, 128.8, 125.0, 124.6 (CH), 124.0 (Cq), 123.5 (CH), 123.3, 123.0 (Cq), 122.5 (CH), 122.2 (Cq), 115.4 (CH ₂), 115.0 (CH), 113.2 (Cq), 104.2, 99.2 (CH), 77.9, 43.7 (Cq), 39.4 (CH ₂), 33.1 (Cq), 30.0 (CH ₂), 27.9 (CH ₂), 26.6 (CH ₃)	–
12a	8.12 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 6.02 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.5 Hz, 1H), 5.73 (m, 1H), 5.66 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.1 Hz, 1H), 5.43 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 1H), 4.94 (m, 2H), 2.47 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.19 (m, 2H)	137.5 (CH), 135.3 (Cq), 129.0, 128.9, 125.0, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4, 123.3 (CH), 123.2 (Cq), 123.1, 122.7, 122.6 (Cq), 117.2 (CH), 115.2 (CH ₂), 113.8 (Cq), 103.1, 102.9 (CH), 78.8, 40.4 (Cq), 33.9, 29.1 (CH ₂), 28.7 (CH ₃)	–
12b	8.12 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 6.00 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 1H), 5.73 (m, 1H), 5.66 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.4 Hz, 1H), 5.42 (vt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.9 Hz, 1H), 4.93 (m, 2H), 2.39 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.99 (m, 2H), 1.55 (m, 2H)	138.2 (CH), 135.9 (Cq), 128.9, 128.8, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4 (CH), 123.3 (Cq), 123.2 (CH), 123.1, 122.6 (Cq), 117.2 (CH), 114.8 (CH ₂), 113.8 (Cq), 103.0, 102.9 (CH), 78.7, 40.4 (Cq), 33.3, 29.2, 29.1 (CH ₂), 28.7 (CH ₃)	–

Tabelle 4 (continued)

NMR-Daten der Komplexe 11–19

Komplex	¹ H NMR	¹³ C NMR	²⁹ Si NMR
12c	8.12 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.24 (m, 2H), 6.00 (vt, ³ J(¹ H, ¹ H) 2.7 Hz, 1H), 5.72 (m, 1H), 5.66 (vt, ³ J(¹ H, ¹ H) 3.1 Hz, 1H), 5.42 (vt, ³ J(¹ H, ¹ H) 2.7 Hz, 1H), 4.93 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.99 (m, 2H), 1.60–1.30 (m, 4H)	138.6 (CH), 136.2 (Cq), 128.9, 128.8, 124.9, 124.8, 124.7, 123.4 (CH), 123.3 (Cq), 123.2 (CH), 123.1, 122.6 (Cq), 117.1 (CH), 114.4 (CH ₂), 113.8 (Cq), 103.0, 102.9 (CH), 78.7, 40.4 (Cq), 33.4, 29.6, 29.5 (CH ₂), 28.7 (CH ₃), 28.5 (CH ₂)	–
13a	7.75 (dt, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 4H), 7.61 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.7 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.13 (m, 4H), 5.89 (m, 2H), 5.10 (m, 4H), 4.41 (m, 4H), 2.72 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.8 Hz, 4H), 2.34 (q, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.6 Hz, 4H)	141.9 (Cq), 138.1 (CH), 127.8 (Cq), 127.8 (CH), 127.1 (Cq), 126.9, 124.8, 124.6, 122.3 (CH), 121.8 (Cq), 120.8 (CH), 119.7 (Cq), 115.0 (CH ₂), 104.9, 104.3 (Cq), 36.2, 35.1, 29.5, 29.4 (CH ₂)	–
13b	7.75 (m, 4H), 7.59 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.6 Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.25(m, 2H), 7.09 (m, 4H), 5.85 (m, 2H), 5.00 (m, 4H), 4.42 (m, 4H), 2.60 (m, 4H), 2.09 (m, 4H), 1.72–1.30 (m, 16H)	142.9 (Cq), 139.1 (CH), 127.9 (Cq), 127.7 (CH), 127.0 (Cq), 127.0, 124.8, 124.5, 122.3 (CH), 121.8 (Cq), 120.7 (CH), 120.0 (Cq), 114.3 (CH ₂), 104.9, 104.0 (Cq), 36.7, 33.8, 31.0, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 28.8 (CH ₂)	–
14a	sn.b. ^d	n.b. ^d	–
14b	7.78 (s, 4H), 7.59 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.7 Hz, 4H), 7.24 (m, 4H), 4.32 (s, 4H), 2.43 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.0 Hz, 8H), 1.69–1.42 (m, 16H), 0.97 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.3 Hz, 12H)	128.6 (CH), 127.0 (Cq), 125.1, 124.4 (CH), 124.2, 120.1, 104.8, 92.3, 80.8 (Cq), 30.9, 29.2, 22.2, 19.4 (CH ₂), 13.7 (CH ₃)	–
15a	n.b. ^d	n.b. ^d	n.b. ^d
15b	n.b. ^d	n.b. ^d	n.b. ^d
15c	7.78 (m, 8H), 7.34 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 4H), 7.04 (m, 4H), 5.90 (m, 1H), 5.06 (m, 2H), 2.31–1.84 (m, 8H), 1.64 (s, 3H)	138.6 (CH), 130.6, 130.3 (Cq), 128.3, 128.2 (CH), 127.8, 127.7 (Cq), 126.1, 125.4, 125.3, 124.7 (CH), 114.8 (CH ₂), 64.7 (Cq), 33.5, 32.7, 22.5, 18.1 (CH ₂), 0.3 (CH ₃)	–12.9
15d	7.78 (m, 8H), 7.35 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.6 Hz, 4H), 7.04 (m, 4H), 5.85 (m, 1H), 5.00 (m, 2H), 2.15–1.98 (m, 6H), 1.76 (m, 2H), 1.64 (s, 3H), 1.49 (m, 4H)	139.0 (CH), 130.6, 130.3 (Cq), 128.2, 128.1 (CH), 127.7, 127.6 (Cq), 126.1, 126.0, 125.4, 125.3, 124.6 (CH), 114.3 (CH ₂), 64.7 (Cq), 33.8, 33.5, 27.9, 27.8, 22.9, 18.2 (CH ₂), 0.3 (CH ₃)	–12.9
16	8.12 (m, 2H), 7.81 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1H), 7.68 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 6.31 (m, 2H), 6.24 (m, 10H), 5.79 (m, 1H), 5.74 (m, 1H), 3.04 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.18 (m, 1H), 1.85–1.63 (m, 4H), 1.29–1.02 (m, 2H)	129.2, 129.1, 125.0, 124.8 (CH), 123.6 (Cq), 123.4 (CH), 123.4, 123.2 (Cq), 123.2 (CH), 122.2 (Cq), 119.6, 118.7, 116.0 (CH), 115.2 (Cq), 114.0, 112.5, 102.6, 101.8 (CH), 79.1 (Cq), 54.5, 44.5, 40.0, 34.4, 29.8 (CH ₂), 26.6 (CH ₃)	–
18	7.25–7.05 (m, 4H), 6.70 (m, 1H), 6.30 (s, 5H), 6.29 (m, 1H), 5.82 (m, 1H), 5.57 (m, 1H), 4.55 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.7 Hz, 1H), 3.49 (m, 1H), 3.22 (m, 1H), 1.48 (s, 3H), 0.74 (s, 3H), 0.71 (q, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1H)	155.2, 148.3, 147.3 (Cq), 126.2, 125.4, 123.8, 123.2, 114.4, 114.3, 111.7, 103.5, 102.6, 80.3, 74.9 (CH), 46.1 (CH ₂), 42.6 (Cq), 29.0, 21.8 (CH ₃)	–
19	8.22 (dvt, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 1H), 8.03 (dvt, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 1H), 7.76 (dvt, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1H), 7.68 (dvt, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1H), 7.47 (ddd, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.7 Hz, 1H), 7.42 (ddd, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.8 Hz, 1H), 7.24 (ddd, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.8 Hz, 1H), 7.20 (ddd, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.7 Hz, 1H), 5.68 (m, 2H), 5.32 (vt, ³ J(¹ H, ¹ H) 2.6 Hz, 1H), 2.85 (dt, ³ J(¹ H, ¹ H) 14.4 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.83–1.62 (m, 2H), 1.14 (m, 1H), 0.84 (m, 1H), 0.07 (dt, ³ J(¹ H, ¹ H) 12.9 Hz, 1H), –2.17 (dt, ³ J(¹ H, ¹ H) 5.9 Hz, 1H)	128.5 (CH), 127.9 (Cq), 127.1, 124.8, 124.5 (CH), 124.2 (Cq), 123.8, 123.5 (CH), 122.7 (Cq), 122.6 (CH), 122.1 (Cq), 121.6 (CH), 120.0 (Cq), 114.1 (CH), 112.7 (Cq), 100.2, 99.4 (CH), 78.4 (Cq), 64.9 (CH ₂), 40.4 (Cq), 28.9, 28.8 (CH ₂), 28.9, 28.4 (CH ₃), 27.6 (CH ₂)	–

^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).^d Schwerlöslich in Chloroform-*d*₁.

GC[s]:2660, M⁺ [*m/e*]: 340; **4c**: GC[s]: 2730, M⁺ [*m/e*]: 354.

3.3. Synthesevorschrift für die 2,7-Di- ω -alken-1-ylfluorenderivate **5a** und **5b**

9.50 g (22.73 mmol) 2,7-Diodfluoren, 13.20 g (95.51 mmol) Kaliumcarbonat und 0.35 g (0.50 mmol)

Pd(tpp)₂Cl₂ werden in 500 ml *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. 50.00 mmol des jeweiligen Boranderivates [25,26] werden in 6.0 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 50°C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Die Extraktionslösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmit-

tel im Vakuum eingedampft. Die 2,7-Di- ω -alken-1-ylfluorenderivate **5a** und **5b** fallen als weiße, kristalline Feststoffe an. Die Ausbeuten liegen bei 60–80%. **5a**: GC[s]: 2360, M^+ [m/e]: 274, Smp. [°C]: 93–95; **5b**: GC[s]: 3130, M^+ [m/e]: 386, Smp. [°C]: 66–67.

3.4. Synthesevorschrift für die 2,7-Di-1-alkin-1-ylfluorenderivate **6a** und **6b**

50.00 mmol 1-Alkin, 10.00 g (23.92 mmol) 2,7-Di-iodfluoren, 0.35 g (0.50 mmol) $\text{Pd}(\text{tpp})_2\text{Cl}_2$ und 0.19 g (1.00 mmol) Kupfer(I)-iodid werden in 100 ml Diethylamin suspendiert und bei RT 6 h gerührt (bei der Umsetzung von Propin wird ein Trockeneiskühler verwendet). Die Aufarbeitung richtet sich nach der jeweiligen Löslichkeit des Produktes: **6a**: Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. **6b**: Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser gewaschen und mit *n*-Pentan extrahiert. Die Extraktionslösung wird über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Ausbeuten liegen bei 60–80%. **6a**: GC[s]: 2140, M^+ [m/e]: 242, Smp. [°C]: 210–212; **6b**: GC[s]: 2970, M^+ [m/e]: n.b., Smp. [°C]: n.b..

3.5. Synthesevorschrift für die C_2 -verbrückten Ligandenvorstufen **7a** und **7b**

4.80 mmol des 2,7-Di- ω -alken-1-ylfluorenderivates (**5a**, **5b**) werden in 30 ml Diethylether gelöst und bei RT mit 3.00 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelbe Lösung wird 6 h bei RT gerührt. Es werden 1.31 g (4.80 mmol) 1-Brom-2-(9-fluorenyl)ethan zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt und mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen, über Kieselgel filtriert und die Lösung bei –25°C kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 70–85%. **7a**: M^+ [m/e]: 466, Smp. [°C]: 134–135; **7b**: M^+ [m/e]: 578, Smp. [°C]: 107–108.

3.6. Synthesevorschrift für die C_2 -verbrückten Ligandenvorstufen **8a** und **8b**

26.54 mmol des 2,7-Di-1-alkin-1-ylfluorenderivates (**6a**, **6b**) werden in 100 ml Diethylether suspendiert bzw. gelöst und bei RT langsam mit 16.60 ml (26.56 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelbe Lösung wird 6 h bei RT gerührt und dann auf –78°C gekühlt. Es werden 1.14 ml (13.27 mmol) 1,2-Dibromethan zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt und mit 100 ml

Methanol versetzt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 70–80%.

3.7. Synthesevorschrift für die ω -Alken-1-ylmethyldichlorsilanderivate **9a** und **9b**

Bei RT werden 500.00 mmol des jeweiligen 1, ω -Alkadiens vorgelegt. Darin werden ca. 0.5 mg (ca. 0.78 mmol) Bis-(1,3-Diphenyl-3-Hydroxy-1-butinyl-)platin(0) gelöst. Es werden 31.09 ml (300.00 mmol) Dichlormethylsilan tropfenweise zugegeben. Nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten erwärmt sich das Reaktionsgemisch stark. Die Zugabe des Dichlormethylsilans wird so eingestellt, daß sich ein leichter Rückfluß einstellt. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei RT gerührt. Eine nachfolgende Destillation ergibt das jeweilige Produkt in 50–60%-iger Ausbeute. **9a**: Sdp. (10^{-2} Torr) [°C]: 33–36; **9b**: Sdp. (10^{-2} Torr) [°C]: 83–85.

3.8. Synthesevorschrift für die ω -Alken-1-ylmethyldichlorsilanderivate **10a–d**

5.00 g (30.08 mmol) Fluoren werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei RT langsam mit 18.80 ml (30.08 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die orange Lösung wird 6 h bei RT gerührt und dann auf –78°C gekühlt. Es werden 15.04 mmol des jeweiligen ω -Alkenylmethyldichlorsilans zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei RT über Nacht gerührt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Verbindungen **10a** und **10b** werden aus Diethylether, **10c** und **10d** aus *n*-Pentan bei –25°C kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 70–95%. **10a**: GC[s]: 3180, M^+ [m/e]: 400, Smp. [°C]: 135–136; **10b**: GC[s]: 3210, M^+ [m/e]: 414, Smp. [°C]: 134–135; **10c**: GC[s]: 3370, M^+ [m/e]: 456, Smp. [°C]: 100–101; **10d**: GC[s]: 3520, M^+ [m/e]: 484, Smp. [°C]: 102–103.

3.9. Synthesevorschrift für die Metallocendichloridkomplexe **11–15**

1.00 g der jeweiligen Ligandenvorstufe werden in 50 ml Diethylether gelöst oder suspendiert und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) mindestens acht Stunden bei RT gerührt. Dann wird ein Äquivalent Zirkoniumtetrachlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Die Aufarbeitung richtet sich nach der Löslichkeit des jeweiligen Produktes: bei etherlöslichen Metallocendichloridkomplexen kann das entstandene Lithiumchlorid direkt abfiltriert werden. Bei schwerlöslichen Metallocendichloridkomplexen wird das Reaktionsgemisch

über Natriumsulfat filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid oder Toluol extrahiert. Die Komplexe **14a**, **15a** und **15b** sind in Methylenchlorid so schwerlöslich, daß sie nur mit einem Soxhlet-Extraktor vom entstandenen Lithiumchlorid befreit werden können. Die Kristallisation erfolgt je nach Löslichkeit bei +5°C, –25°C oder –78°C. Die Ausbeuten liegen bei 60–70%.

3.10. Synthesevorschrift für den zweikernigen Komplex **16**

2.85 g (6.03 mmol) **11a** und 1.60 g (6.20 mmol) Zirconocenhydridchlorid werden in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert und bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert und die Lösung über Natriumsulfat filtriert. Zum Filtrat wird langsam *n*-Pentan gegeben, wobei der Komplex **16** ausfällt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung verläuft quantitativ.

3.11. Synthesevorschrift für die intramolekular hydrozirconierten Komplexe **18** und **19**

3.00 mmol des jeweiligen alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexes und 0.79 g (3.11 mmol) Lithiumaluminiumtri-*tert*-butoxyhydrid werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand über Natriumsulfat mit Chloroform extrahiert. Die polymeren Reaktionsprodukte der Umsetzung von **12b** und **12c** wurden als Eindampfrückstand charakterisiert. Die Lösungen von **18** und **19** werden eingeeengt und bei –25°C unter Zusatz von *n*-Hexan kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 40–80%. **19**: M^+ ($^{90}\text{Zr}^{35}\text{Cl}$ [*m/e*]: 450).

3.12. Aktivierung der Metallocendichloridkomplexe

Die jeweiligen Metallocendichloridkomplexe werden in ein Schlenkrohr eingewogen (1–2 mg $\pm$ 0.1 mg) und zur Aktivierung mit MAO versetzt (MAO 30% in Toluol; [Al]: [Zr] = 2500:1). Die Lösung wird mit Toluol verdünnt, so daß in 10.00 ml 0.5 mg Metallocendichloridkomplex gelöst sind. Die Katalysatorlösung wurde innerhalb einer Stunde zur Polymerisation verwendet.

3.13. Selbstimmobilisierung der mit MAO aktivierten Metallocenkomplexe

5–6 mg des jeweiligen Metallocendichloridkomplexes werden mit MAO aktiviert (MAO 30% in Toluol; [Al]: [Zr] = 2500:1) und mit 50 ml Toluol versetzt. Es wird ein schwacher Ethenüberdruck (0.1–0.2 bar) angelegt und die Lösung bei RT gerührt. Dabei erwärmt

sich das Reaktionsgemisch leicht. Nach 30 min wird die Ethenzufuhr abgestellt. Das gebildete Polyethylen setzt sich über Nacht ab. Der aktivierte Komplex selbst wird hierbei als Indikator verwendet. Aufgrund der Farbverteilung (Polymer/Lösung) lassen sich Aussagen über die Fähigkeit zur Selbstimmobilisierung des jeweiligen Komplexes machen.

3.14. Polymerisation von Ethen

Ethen wird über Aluminiumoxid gereinigt. Reaktionsmedium ist *n*-Pentan (500 ml), das mit 1 ml MAO (30% in Toluol) bei 20°C 15–30 min gerührt wird. Die Katalysatorlösung wird zugegeben, der Autoklav auf 60°C thermostatiert und ein Ethendruck von 10 bar eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 60°C gerührt. Der Druck wird entspannt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet.

3.15. Polymerisation von Propen

500 ml Propen werden in den Autoklav einkondensiert und 30 min mit 1 ml MAO (30% in Toluol) bei 20°C gerührt. Die Katalysatorlösung wird mittels einer Druckbürette zugegeben, der Autoklav auf 60°C thermostatiert und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 60°C gerührt. Der Druck wird entspannt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Phillips Petroleum (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung und der Fa. Witco für die Bereitstellung von MAO.

Literaturverzeichnis

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255.
- [2] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [3] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie Unserer Zeit* 28 (1994) 197.
- [4] M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 12 (1991) 367.
- [5] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 13 (1992) 221.
- [6] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 15 (1994) 593.
- [7] H.F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, *Eur. Pat. Appl.* 563917 (A1) (1993).
- [8] T.J. Burkhardt, M. Murata, W.B. Brandley, WO-93/23439 (1993).
- [9] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 14 (1993) 239.
- [10] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilje, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* 223 (1994) 155.

- [11] Mitsu Toatsu Chemicals, O. Uchida, R. Sugimoto, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 04234405 (1992) 92234405.
- [12] O. Uchida, R. Sugimoto, Chem. Abstr. 117 (1992) 252003u.
- [13] R. Jackson, J. Ruddlesden, D.J. Thompson, R. Whelan, J. Organomet. Chem. 125 (1977) 57.
- [14] M. Antberg, H.-F. Herrmann, J. Rohrmann, US Pat. 5,169,818, 1992.
- [15] W. Kaminsky, M. Miri, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 23 (1985) 2151.
- [16] T. Uozumi, K. Soga, Makromol. Chem. 193 (1992) 823.
- [17] A. Razavi, J.D. Ferrara, J. Organomet. Chem. 435 (1992) 299.
- [18] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck, A.G. Hoechst, DE-OS 3,907,965.
- [19] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck, A.G. Hoechst, Chem. Abstr. 114 (1991) 165103w.
- [20] K.J. Stone, R.D. Little, J. Org. Chem. 49 (1984) 1849.
- [21] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 648 (1961) 57.
- [22] H.G. Alt, S.J. Palackal, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 113.
- [23] N. Miyaoura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 314.
- [24] T.C. Chung, Macromolecules 21 (1988) 865.
- [25] R.E. Lyle, E.J. DeWitt, I.C. Pattison, J. Org. Chem. 21 (1956) 61.
- [26] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 50 (1975) 4467.
- [27] K. Patsidis, S.J. Palackal, H.G. Alt, Phillips Petroleum, EP 512,554 (1991).
- [28] K. Patsidis, S.J. Palackal, H.G. Alt, Chem. Abstr. 118 (1993) 101677m.
- [29] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, Angew. Chem. 101 (1989) 1536.
- [30] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1511.
- [31] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W.A. Herrmann, Angew. Chem. 104 (1992) 1373.
- [32] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W.A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1347.
- [33] G. Chandra, P.Y. Lo, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, Organometallics 6 (1987) 191.
- [34] J.R. Keryk, P.Y.K. Lo, L.E. Thayer, Dow Corning, EP 219720 (1987).
- [35] Dow Corning, J.R. Keryk, P.Y.K. Lo, L.E. Thayer, Chem. Abstr. 107 (1987) 98346t.
- [36] H.G. Alt, R. Zenk, J. Organomet. Chem. 522 (1996) 39.
- [37] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6255.
- [38] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, Makromol. Chem., Makromol. Symp. 48/49 (1991) 253.
- [39] A. Razavi, J.L. Atwood, J. Organomet. Chem. 459 (1993) 117.
- [40] A. Razavi, J.L. Atwood, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 115.
- [41] G. Erker, R. Aul, Organometallics 7 (1988) 2070.
- [42] G. Erker, R. Aul, Chem. Ber. 124 (1991) 1301.
- [43] H.G. Alt, C.E. Denner, M.D. Rausch, U. Thewalt, J. Organomet. Chem. 356 (1988) C83.
- [44] H.G. Alt, J.S. Han, U. Thewalt, J. Organomet. Chem. 456 (1993) 89.
- [45] J. Schwartz, J.A. Labinger, Angew. Chem. 88 (1976) 402.
- [46] J. Schwartz, J.A. Labinger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 333.
- [47] J. Schwartz, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 733.
- [48] P.C. Wailes, H. Weigold, J. Organomet. Chem. 24 (1970) 405.
- [49] P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, J. Organomet. Chem. 43 (1972) C32.
- [50] D.W. Hart, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 8115.