

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

202085
Bogotá, D.C.,

Abogado
DILIA MARIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

ASUNTO	Radicación	08-81313
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	519
	Oficio	
	Folios	16

110066

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☒
		Cap. II	☐

No. Sol. Internacional: PCT/US2007/061519
Fecha de Presentación Internacional: 2007-02-02

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios 3-181	2008-08-05
Reivindicaciones:	Folios 182-217	2008-08-05
Figuras:	Folios 218-223	2008-08-05
Prioridad: US 11/345966	Folio 1	2006-02-02

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de prioridad porque ésta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

Título de la solicitud: Catalizadores de polimerización para producir polímeros con niveles bajos de ramificación de cadena larga. Folio 1.

Objeto de la invención: El objeto de la presente solicitud de patente de invención se refiere a una composición catalizadora que comprende al menos un *ansa*-metaloceno, opcionalmente un compuesto órgano-aluminio, y al menos un activador, el método para obtener la composición catalizadora y polímeros obtenidos con dicha composición.

El problema técnico planteado en esta solicitud radica en la necesidad de desarrollar un sistema catalizador que se pueda utilizar para producir un polímero que tenga un alto peso molecular y pocas ramificaciones. Para solucionar ese problema técnico la solicitud plantea una composición catalizadora que comprende al menos un *ansa*-metaloceno, opcionalmente un compuesto órgano-aluminio, y al menos un activador.

El objeto de la presente solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): C08F 10/00.

4. De la solicitud de Patente

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

El capítulo reivindicatorio no sólo no se encuentra enteramente soportado en la descripción, sino además no cumple con el requisito de concisión debido a que no define específicamente las características técnicas esenciales de la composición catalizadora ni de su método de obtención. Por el contrario, el alcance del capítulo reivindicatorio es demasiado amplio y esta Oficina no encuentra ninguna razón técnica para aceptar una extrapolación tan amplia en la medida en que los estudios presentados hacen referencia a composiciones específicas usando compuestos metalocenos específicos.

Asimismo, se llama la atención del solicitante frente a que en el capítulo reivindicatorio se presentan varias reivindicaciones independientes para una misma categoría, así por ejemplo la reivindicación 1 y la reivindicación 17 reclaman una composición catalizadora. Este es un claro indicio de la falta de concisión del capítulo reivindicatorio.

El solicitante debe limitar de forma importante el alcance de su invención y definir específicamente cada uno de los componentes de la composición catalizadora de interés.

Por último, sírvase corregir la inconsistencia de las reivindicaciones 25 y 26 puesto que ellas hacen referencia a un polímero que es obtenido mediante el método de la reivindicación 21, no obstante la reivindicación 21 hace referencia a un método para producir una composición catalizadora.

En consecuencia, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad, concisión y sustento en la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486 y el art.22 del Tratado PCT.

Descripción (artículo 28)

La descripción resulta ser insuficiente para el amplio alcance que tiene el capítulo reivindicatorio. Se le recuerda al solicitante que la descripción debe ser una divulgación suficiente y adecuada de la materia que se está reclamando, pero definitivamente el alcance de la misma, va mucho más allá de aquella materia que se encuentra enteramente soportada en la descripción.

En ese sentido, y teniendo en cuenta que los estudios presentados reflejan un comportamiento para determinadas composiciones que usan determinados componentes, no se encuentra ninguna razón técnica para suponer que la extrapolación reclamada muestre el mismo comportamiento, o al menos un

comportamiento apenas parecido al que presenta la particularidad ensayada. Se le recomienda al solicitante que limite el alcance de su invención.

En consecuencia, la descripción no cumplió con el requisito de claridad y/o divulgación completa de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486 y el art. 22 del Tratado PCT.

5. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de la solicitud prioritaria 2006-02-02 se realizó la búsqueda en el estado de la técnica y se encontraron los documentos relacionados a continuación que pueden afectar la patentabilidad del objeto de la presente solicitud:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US5886202	Bridged fluorenyl/indenyl metallocenes and the use thereof	1999-03-23
D2	Journal of organometallic chemistry, 19980720 elsevier-sequoia s.a. lausanne, ch	C1-verbrückte Fluorenyliden-Indenylidenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6nR'n)ZrCl_2(n=0, 1; R=Me, Ph, Butenyl; R'=Alkyl, Alkenyl)$ als Metallocenkatalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation	1998 Vol:562,Nr:2, Page(s):153 - 181
D3	EP0853086	(Organo)((omega-alkenyl) cyclopentacarbyl)(silane-bridged) metallocene compounds	1998-07-15
D4	Journal of organometallic chemistry, 19980720 elsevier-sequoia s.a. lausanne, ch	ansa-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'n)ZrCl_2(n=0, 1; R=Me, Ph, Alkenyl; R'=Alkyl, Alkenyl)$:Selbstimmobilisierende Katalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation 1	1998 Vol:562,Nr:2, Page(s):229 - 253
D5	US6340651	Multicyclic metallocycle metallocenes and their use	1999-04-26
D6	US6750302	Organometal catalyst compositions	2004-06-15
D7	US6667274	Polymerization catalysts	2003-12-23
D8	US7026494	Polymerization catalysts for producing high melt index polymers without the use of hydrogen	2006-04-11

El solicitante podrá consultar los documentos citados en las siguientes URL's

D2 y D4: anexados al expediente

D1, D3 y D5:

<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/citedDocuments?CC=WO&NR=2007092753A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=20070816&DB=EPODOC&locale=en> EP

D6:<http://worldwide.espacenet.com/searchResults?DB=EPODOC&locale=en> EP&ST=advanced&compact=false&PN=us6750302

D7:<http://worldwide.espacenet.com/searchResults?DB=EPODOC&locale=en> EP&ST=advanced&compact=false&PN=us6667274

D8:<http://worldwide.espacenet.com/searchResults?DB=EPODOC&locale=en> EP&ST=advanced&compact=false&PN=us7026494

El documento D1 se refiere a metallocenos puenteados de fluorenilo/indenilo que tienen sustituyentes en la posición 3 del indenilo y su uso en la polimerización de olefinas. Asimismo se refiere a un método para la preparación de ligandos fluorenilo/indenilo puenteado en el que el indenilo tiene un sustituyente en la posición 3 y la preparación de metallocenos con tales ligandos.

El documento D2 se refiere a ansa metallocenos complejos del tipo $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'n)ZrCl_2$ (38-64) ($n = 0, 1, R = Me, Ph$, butenilo; $= R'$ alquilo, alquenilo) y los precursores de ligandos correspondientes. Asimismo hace referencia a la polimerización catalítica de etileno después de la activación con metilaluminoxano (MAO). El sustituyente R en el puente y los sustituyentes R'

en la posición 3 de la fracción indenileno tienen una fuerte influencia sobre la actividad de los catalizadores y el peso molecular de los polímeros formados.

El documento D3 se refiere a un compuesto metalloceno de (organo) ((omega-alqueniil) cyclopentacarbyl) (silano puenteado) y procesos de polimerización con el mismo.

El documento D4 se refiere a ansa-metallocenos complejos del tipo $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$, $R = Me, Ph$, alqueniilo; $= R'$ alquilo, alqueniilo) los cuales se ensayaron para la polimerización catalítica de etileno después de la activación con metilaluminoxano (MAO). El sustituyente R en el puente y los sustituyentes R' en la posición 3 de la fracción indenileno tienen influencia sobre la actividad de los catalizadores y los pesos moleculares de los polímeros formados.

El documento D5 se refiere a un procedimiento para producir un metalloceno metalociclo que comprende hacer reaccionar un metalloceno que tiene un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alqueniilo unido y que tiene al menos 3 átomos de carbono con aproximadamente 2 equivalentes molares de un alquilo de metal alcalino que tiene al menos 4 átomos de carbono, los sistemas de catalizador resultantes de la combinación del metalloceno metalociclo y un cocatalizador orgánico, y procesos de polimerización utilizando tales sistemas catalíticos.

El documento D6 se refiere a un catalizador de polimerización, en donde el catalizador comprende: (a) un metalloceno de Ti, Zr o Hf, (b) un compuesto orgánico de aluminio, y (c) un soporte tratado de óxido sólido que comprende flúor y cromo.

El documento D7 se refiere a un proceso para producir un polímero, dicho proceso comprende poner en contacto un compuesto de óxido sólido, un compuesto organometálico, y un compuesto de organoaluminio en presencia de una alfa-olefina bajo condiciones de polimerización para producir el polímero.

El documento D8 se refiere a composiciones de catalizador, incluido el producto de contacto de al menos un compuesto asa-metalloceno, al menos un compuesto orgánico de aluminio, y al menos un soporte tipo activador. Así como también los procesos para la formación de dichas composiciones y procesos para formar poliolefinas con dichas composiciones.

6. Examen de patentabilidad (artículo 14 D486)

Novedad (artículo 16 D486)

La solicitud de patente en estudio presenta en su reivindicación 1 una composición catalizadora caracterizada porque comprende el producto de contacto de:

- 1) al menos un ansa-metalloceno;
- 2) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y
- 3) al menos un activador

Ver folios 182-184

Comparación de las características técnicas esenciales

Caracte/ esencial's invención	Caracte/ esencial's D1 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D2 (todo el documento)	Caracte/ esencial's D3 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D4 (todo el documento)	Caracte/ esencial's D5 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D6 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D7 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D8 (reivindica. y ejemplos)
una composición catalizadora caracterizada porque comprende el producto de contacto de:	sistema de catalizadores que comprende ✓	catalizadores que comprenden ✓	catalizadores que comprenden ✓	catalizadores que comprenden ✓	catalizadores que comprenden ✓	composición catalizadora que comprende ✓	composición catalizadora que comprende ✓	composición catalizadora que comprende ✓
1) al menos un <i>ansa-</i> metaloceno;	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓
2) opcional/ al menos un compuesto órgano- aluminio; y	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓	un complejo órgano-al ✓
3) al menos un activador	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓

En la reivindicación 19 un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización, que comprende contactar:

- 1) al menos un *ansa*-metaloceno;
- 2) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y
- 3) al menos un activador

Ver folios 200-203

Caracte/ esencial's invención	Caracte/ esencial's D1 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D2 (todo el documento)	Caracte/ esencial's D3 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D4 (todo el documento)	Caracte/ esencial's D5 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D6 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D7 (reivindica. y ejemplos)	Caracte/ esencial's D8 (reivindica. y ejemplos)
un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización, que comprende contactar:	proceso para producir un sistema catalizador de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir un catalizador de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir un catalizador de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir un catalizador de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir un catalizador de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir una composición catalizadora de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir una composición catalizadora de polimeriza/ que comprende contactar ✓	proceso para producir una composición catalizadora de polimeriza/ que comprende contactar ✓
1) al menos un <i>ansa-</i> metaloceno;	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓	complejos de <i>ansa-</i> metaloceno ✓
2) opcional/ al menos un compuesto órgano- aluminio; y	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓	un complejo organo-Al ✓
3) al menos un activador	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓	un activador ✓

Las características **esenciales** de la composición de la reivindicación 1 y del proceso de la 19 ya habían sido divulgadas previamente, en su totalidad, en cualquiera de los documentos citados.

Cualquiera de dichos documentos ya había divulgado sistemas catalizadores que comprenden un complejo de *ansa*-metaloceno que incluye un metal (titanio, circonio, hafnio) y uno o más radicales ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo.

Además ya se había divulgado que dicho complejo era combinado con un compuesto tipo órgano-aluminio y un compuesto activador (por ejemplo MAO).

Asimismo, cualquiera de los documentos citados ya había divulgado el método de preparación de dichas composiciones catalizadoras que consisten en contactar (o mezclar o combinar) los componentes involucrados.

Por último, cualquiera de los documentos citados ya habían divulgado el uso de dichos sistemas catalizadores para la polimerización de etileno y las eventuales mejoras en estructura (pm y orientación de cadenas) del polímero así obtenido.

En consecuencia, las reivindicaciones 1 y 19 no son nuevas, según lo divulgado en cualquiera de los documentos citados. Análogamente las reivindicaciones independientes 17, 21, 23, 25, 26, 27, 29, 30 y 31 tampoco son nuevas.

Por último, las reivindicaciones dependientes no mencionan alguna característica que las hagan nuevas las reivindicaciones independientes, por lo cual se considera que tampoco son nuevas.

Se llama la atención del solicitante en cuanto a que los polímeros del arte previo presentan propiedades equivalentes a los polímeros obtenidos en esta solicitud.

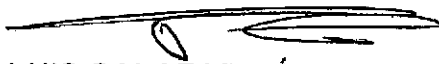
7. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US5886202	1-31	Novedad
D2	<i>Journal of organometallic chemistry</i> , 19980720 elsevier-sequoia s.a. lausanne, ch	1-31	Novedad
D3	EP0853086	1-31	Novedad
D4	<i>Journal of organometallic chemistry</i> , 19980720 elsevier-sequoia s.a. lausanne, ch	1-31	Novedad
D5	US6340651	1-31	Novedad
D6	US6750302	1-31	Novedad
D7	US6667274	1-31	Novedad
D8	US7026494	1-31	Novedad

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.


JOSE LUIS SALAZAR LÓPEZ

Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

08 JUN. 2012

Elaborado por: Sandra Isabel Calderón.

Revisado por: Jacqueline Alfonso

Aprobado por: José Luis Salazar.

C_1 -verbrückte Fluorenyliden–Indenylidenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Butenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$) als Metallocenkatalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation

Helmut G. Alt *, Michael Jung, Gerald Kehr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen am 31 Oktober 1997

Abstract

Twenty-three new *ansa* metallocene complexes of the type $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ (**38–64**) ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, butenyl$; $R' = alkyl, alkenyl$) and the corresponding ligand precursors have been synthesized and characterized. The bonding situation of the π -ligands to the metal of C_1 -bridged complexes in solution was determined by NMR-spectroscopy. All complexes were tested for catalytic ethylene polymerization after activation with methyl aluminoxane (MAO). The substituents R in the bridge and the substituents R' in the 3-position of the indenylidene moiety have a strong influence on the activity of the catalysts and the molecular weight of the formed polymers. The ω -alkenyl substituents R and R' allow self-immobilization of the catalysts during the polymerization.

Zusammenfassung

Es wurden 23 neue *ansa*-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ (**38–64**) ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Butenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$), sowie die entsprechenden Ligandenvorstufen synthetisiert und charakterisiert. Der Bindungsmodus der π -Liganden zum Metall von C_1 -verbrückten Metallocenkomplexen in Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Alle Komplexe eigneten sich nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) zur katalytischen Polymerisation von Ethylen. Die Substituenten R in der Brücke und die Substituenten R' in der 3-Position der Indenyliden-Einheit üben einen starken Einfluß auf die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren und das Molekulargewicht der dargestellten Polymeren aus. Die ω -Alkenylsubstituenten R und R' ermöglichen die Selbstimmobilisierung der Katalysatoren während der Polymerisation. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Catalysis; Polymerization; Metallocene complexes; Zirconium; Immobilization

1. Einführung

Metallocendichloridkomplexe mit Metallen der vierten Nebengruppe eignen sich in Verbindung mit

MAO für die katalytische Polymerisation von Ethylen und anderen α -Olefinen [1–7]. Bei den zahlreichen Modifikationsmöglichkeiten der Metallocenkomplexe wurden bereits früher Indenylreste als Ligandenkomponenten in Betracht gezogen [8], doch deren Auswirkung in verbrückten Fluorenyliden-Indenylidenkomplexen

* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

bis dato nicht weiter untersucht. Es interessierte daher die Frage, wie stark die Substituenten R und R' in Komplexen des Typs $(C_{13}H_8-CR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; R = Me, Ph, Butenyl; R' = Alkyl, Alkenyl) mit ω -Alkenylsubstituenten [9,10] in der Position 3 des Indenylidenliganden und am Brückenkohlenstoffatom die Polymerisationseigenschaften dieser Metallocenkomplexe und die resultierenden Polymermolekulargewichte beeinflussen und ob solche Katalysatorsysteme 'selbstimmobilisierend' wirken [11].

2. Ergebnisse und Diskussion

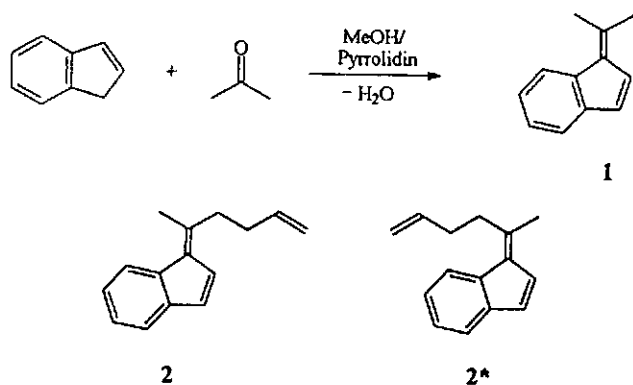
2.1. Synthese der Benzofulvene 1–4

Die Mannich analoge Umsetzung von Inden mit Aceton, bzw. Allylaceton in Gegenwart von Pyrrolidin [12] führt zu den Benzofulvenen 1 und 2/2*. Die Bildungstendenz dieser Benzofulvene ist geringer als die der analogen Fulvene. Fluoren, das von seinen chemischen Eigenschaften her eher ein methylenverbrücktes Biphenyl darstellt, bildet auf diese Weise keine Fulvene mehr (Schema 1).

Ketone mit sperrigen Substituenten können in einer Knoevenagel-Reaktion mit Inden kondensiert werden. Acetophenon oder Benzophenon werden in einer Ethanolatlösung mit Inden unter Rückfluß umgesetzt [13], um zu den Benzofulvenen 3/3* und 4 zu gelangen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1–4 sind in Tabelle 1 aufgelistet (Schema 2).

2.2. Synthese der Ligandenvorstufen

C_1 -verbrückte Ligandenvorstufen mit verschiedenen Brückensubstituenten erhält man durch Umsetzung von Fluorenyllithium mit den jeweiligen Benzofulvenen in Diethylether. Nach der Hydrolyse entstehen die entsprechenden C_1 -verbrückten Ligandenvorstufen



Schema 1.

B [Schema 3 (a,b)]. Die Benzofulvene reagieren wesentlich langsamer als die analogen Fulvene.

Das sich im ersten Schritt bildende Indenylanion A [Schema 3 (a)] reagiert mit Organylhalogeniden zu den in Position 3 substituierten Ligandenvorstufen C [Schema 3 (c)]. Diese Art der Reaktionsführung eröffnet einen effektiven Zugang zu einer Vielzahl von Ligandenvorstufen (Abb. 1) und deren Metallocenkomplexen (Abb. 2). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 5–37/37* befinden sich in Tabelle 2. Die Zuordnung der Signale erfolgt nur dort, wo sie zweifelsfrei möglich ist. Vor allem bei den komplexen Spektren der Isomergemische wurde auf eine vollständige Zuordnung der Signale verzichtet.

Das 6,6-Diphenylbenzofulven (4) reagiert nicht mit Fluorenyllithium bzw. -kalium. Auch Variationen der Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittelwechsel von Diethylether zu Tetrahydrofuran und höhere Reaktionstemperaturen, führten nicht zum Ziel. Wahrscheinlich wird aufgrund der beiden Phenylreste im 6,6-Diphenylbenzofulven die nucleophile Addition des Fluorenylanions verhindert.

2.3. Synthese der Metallocendichloridkomplexe

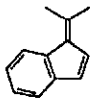
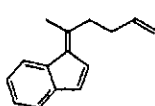
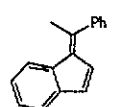
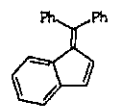
Die Synthese der Metallocendichloridkomplexe erfolgt nach bekannten Vorschriften [14,15]. Die Ligandenvorstufe wird mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether zum Dianion umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird durch Zugabe des Metalltetrachlorids ($ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$) das Dianion in den *ansa*-Metallocendichloridkomplex überführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe 38–64 (Abb. 2) sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Mit der methyldiphenylsilylsubstituierten Ligandenvorstufe 18 konnte kein Metallocenkomplex erhalten werden. Die cyanosubstituierten Ligandenvorstufen 19 und 35/35* ließen sich ebenfalls nicht zu Metallocenkomplexen umsetzen. Hierbei spielt offenbar die Konkurrenzreaktion des Kohlenstoffs der Nitrilfunktion mit Butyllithium unter Bildung von Ketiminen eine wichtige Rolle. Ebenso kann es durch Abstraktion eines Protons aus der aktivierten α -Methylengruppe zur Nitrilfunktion zu komplexen Folgereaktionen kommen.

ω -Alkinylsubstituierte Systeme (20, 29/29*) reagieren sowohl als Dianion als auch als Trianion mit $ZrCl_4$ zu einem glänzend schwarzen, polymeren Reaktionsprodukt, das sich einem NMR- oder massenspektroskopischen Nachweis entzog. Hierbei kann es sich um ein Polyacetylderivat mit hohem Transanteil handeln. Es ist bekannt, daß Acetylen in Gegenwart von Zirkoniumtetrachlorid zu Polyacetylen polymerisiert [16,17].

Tabelle 1

NMR-Daten der Benzofulvene 1–4 [250.13 MHz (^1H), 69.2 MHz (^{13}C)]

	$^1\text{H-NMR}^a)$	$^{13}\text{C-NMR}^a)$
 1	7.98–7.94 (m, 1H), 7.60–7.57 (m, 1H), 7.51–7.45 (2H) ^{d)} , 7.08–7.01 (2H) ^{d)} , 2.57 (s, 3H), 2.44 (s, 3H)	143.8, 142.9, 136.5, 135.6 (C_q), 128.1, 127.4, 125.8, 124.6, 123.3, 120.8 (CH), 24.6, 22.6 (CH_3),
 2/2* ^{c)}	7.87–7.83 (2H) ^{d)} , 7.51–7.48 (2H) ^{d)} , 7.40–7.36 (4H) ^{d)} , 7.00–6.93 (4H) ^{d)} , 6.14–6.07 (m, 2H), 5.36–5.20 (m, 4H), 3.02–2.95 (2H) ^{d)} , 2.84–2.78 (2H) ^{d)} , 2.62–2.48 (4H) ^{d)} , 2.54 (s, 3H), 2.39 (s, 3H)	146.7, 145.8, 144.0, 143.9 (C_q), 137.6, 137.5 (CH), 137.0, 136.6, 135.6, 134.9 (C_q), 128.6, 128.5, 127.6, 127.1, 126.0, 124.8, 124.6, 124.4, 123.5, 123.1, 120.9, 120.8 (CH), 115.1, 115.0 (CH_2), 37.8, 35.1, 33.1, 31.9 (CH_2), 22.8, 21.0 (CH_3)
 3/3* ^{b,c)}	7.93–7.90 (m, 1H), 7.55–7.28 (14H) ^{d)} , 7.15 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.1 Hz, 1H), 7.00 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.6 Hz, 1H), 6.95 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.6 Hz, 1H), 6.89 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.1 Hz, 1H), 6.81 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.6 Hz, 1H), 6.53 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.6 Hz), 6.47 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.56 (s, 3H)	144.6, 144.4, 144.4, 144.2, 143.8, 143.0, 138.3, 137.3, 135.9, 135.4 (C_q), 130.7, 130.2, 129.4, 129.3, 128.7, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 127.5, 126.9, 126.5, 124.9, 124.5, 124.0, 123.1, 121.1, 120.7 (CH), 24.8, 23.1 (CH_3)
 4 ^{b)}	7.48–7.41 (4H) ^{d)} , 7.40–7.26 (6H) ^{d)} , 7.13 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.0 Hz, 2H), 6.90–6.82 (2H) ^{d)} , 6.66 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.5 Hz, 1H), 6.60 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H)	144.2, 142.2, 141.5, 136.0 (C_q) ^{g)} , 131.5, 131.4, 130.5, 130.3, 128.5, 128.4, 128.1, 127.8, 127.1, 124.5, 123.5, 120.8 (CH)

^{a)} in CDCl_3 (gesättigte Lösung) bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$. ^{b)} auf eine Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale im olefinischen Bereich wurde verzichtet. ^{d)} Als Verschiebungsbereich angegeben wegen Signalüberlagerung. ^{c)} Die vollständige spektroskopische Aufklärung der Isomerengemische der Ligandenvorstufen wurde nicht durchgeführt. ^{g)} keine weiteren C_q detektiert.

2.4. NMR-spektroskopische Untersuchung von 64

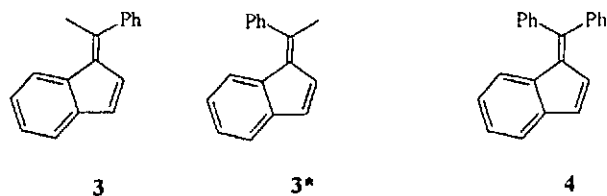
Von Komplex 64 wurden detaillierte NMR-Studien durchgeführt: Mit Hilfe von $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ NOE-Differenzspektroskopie und einem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-DQF Pulsexperiment konnten die Positionen der einzelnen Protonen-Signale eindeutig zugeordnet werden.

Abb. 3 zeigt das eindimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Gut zu erkennen sind die beiden Singulets der Methylgruppen der Methylenbrücke bei $\delta = 2.81$ und 2.40 ppm. Die übrigen acht Resonanzgruppen im Alkylbereich sind aufgrund der chemischen Verschiebungen und ihrer Intensitäten den acht Protonen der Butyleneinheit zuzuordnen. Bemerkenswert ist der

Unterschied der chemischen Verschiebung für die beiden Methylenprotonen bei hohem Feld [$\text{H}(20)$ $\delta = 0.16$, -2.31 ppm, $\Delta\delta = 2.47$ ppm]. Die annähernd gleiche Größe der beiden $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 117 Hz schließt eine α -agostische Wechselwirkung des einen Wasserstoffatoms mit dem Metallatom aus [18]. Die Abschirmung könnte durch den Ringstrom des darüberliegenden Benzorings des Fluorenylidenliganden induziert werden.

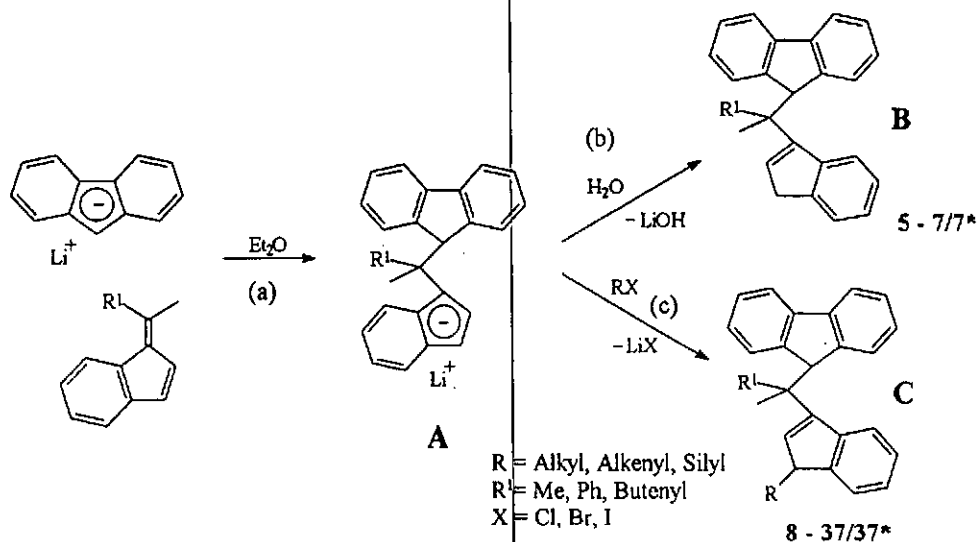
Im Olefinbereich sind zwei Bereiche zu unterscheiden: Das Singulett bei $\delta = 5.60$ ppm für Proton (16) des Indenylidenliganden und die Protonenresonanz für die Benzoringe im Bereich von $\delta = 8.10$ – 6.83 ppm. Die Spinaufspaltung aufgrund der $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplung zeigt entweder Dublett-Struktur für die α -Protonen 1, 4, 5, 8, 11 und 14 oder Doppeldubletts für die β -Protonen 2, 3, 6, 7, 12 und 13 der Benzoringe. Das Signal bei $\delta = 7.38$ ppm (Dublett) muß einem der α -Protonen des Benzorings des Indenylidenliganden zugeordnet werden (Abb. 4).

Mit Hilfe des 2D- $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Cosy-Experiments (Abb. 5 und 6) lassen sich die Protonenresonanzen für die Benzoringe des Fluorenylidenliganden von denen des Indenylidenliganden separieren.



Schema 2.

272



Schema 3.

Die vier Kreuzsignale für jedes einzelne Proton der Butyleneinheit resultieren aus den geminalen und vicinalen Spin-Spin-Kopplungen. Es kann somit eine vorläufige Zuordnung getroffen werden, die durch das heteronukleare $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelations-experiment bestätigt wird.

Die räumliche Anordnung der Benzoringe des Fluorenylidenliganden und des Indenylidenliganden zu den beiden Methylgruppen der Methylenbrücke könnte mit Hilfe von NOE-Differenz-Experimenten eindeutig festgelegt werden. Das Einstrahlen auf die Methylprotonen bei $\delta = 2.81$ bzw. bei 2.40 ppm (Abb. 7) zeigt die dazugehörigen positiven NOE-Effekte der Protonen bei $\delta = 8.00$ [Fluorenyliden, H(8)] und $\delta = 7.88$ ppm [Indenyliden, H(11)], bzw. 7.83 [Fluorenyliden, H(1)] und $\delta = 5.60$ ppm [Indenyliden, H(16)].

Die detektierten 29 Kohlenstoffsignale in den $1\text{D-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren lassen sich im $1\text{D-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (J-moduliert) Spektrum (Abb. 8) aufgrund ihrer Phasenmodulation und ihrer chemischen Verschiebung zehn C_q -, vier CH_2 -, dreizehn CH - und zwei CH_3 -Resonanzen zuordnen.

Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale zu deren Protonenresonanzen konnte durch zweidimensionale $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation auf der Basis von HMQC-Pulsexperimenten getroffen werden [19].

Abb. 9 zeigt das $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationspektrum (HMQC) für den Alkylbereich, Abb. 10 für den Olefinbereich der Verbindung. Die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden Kohlenstoffresonanzen ergibt sich aus den auftretenden Kreuzsignalen. In Abb. 9 kann man eindeutig die chemische Nichtäquivalenz der CH_2 -Protonen der Butylenbrücke erkennen.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **64** wurde durch Aufnahme von $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -

Verschiebungskorrelation unter Verwendung von long range $^4J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungen vervollständigt.

Tabelle 4 zeigt zusammenfassend die NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **64**. Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale sind kursiv, die der Kohlenstoffsignale fett gedruckt.

2.5. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kohlenstoffatome der π -Liganden werden durch den Bindungsmodus an das Metall stark beeinflusst [20]. Die durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten Komplexe $\text{Cp}_2\text{ZrFlu}_2$ und $\text{Cp}'_2\text{Zr(Flu)Cl}$ [21] besitzen zwei bzw. einen α -gebundenen, terminalen Fluorenylliganden. Die ^{13}C chemische Verschiebung für das Zr-C(9) -Kohlenstoffatom liegt bei $\delta = 68$ ppm. Der Substituenteneinfluss für eine β -ständige Methylgruppe lässt sich mit ca. 5 ppm abschätzen. Stellt man diese Überlegungen in Rechnung, so stimmt die erhaltene chemische Verschiebung von $\delta = 78.3$ ppm (C(9), Komplex **64**) recht genau mit dem Erwartungswert von $\delta = \text{ca. } 78$ ppm überein (Tabelle 5).

Der Fluorenylidenligand von **64** sollte somit in Lösung einen Bindungsmodus besitzen, der zwischen η^3 und η^1 einzuordnen ist.

In ähnlichen Indenylkomplexen [22,23] werden den Indenylidenliganden η^2 bis η^3 -Bindungen zugeschrieben (Tabelle 6).

Die NMR-spektroskopischen Daten aus Tabelle 4 zeigen, daß sowohl im Fluorenyliden- als auch im Indenylidenliganden von **64** die Aromatizität der Benzoringe erhalten bleibt. Somit ist **64** als η^3 -Fluorenyliden- η^3 -Indenylidenzirconium-Komplex, wenn nicht gar als η^1 -Fluorenyliden- η^3 -Indenylidenzirconium-Komplex zu beschreiben.

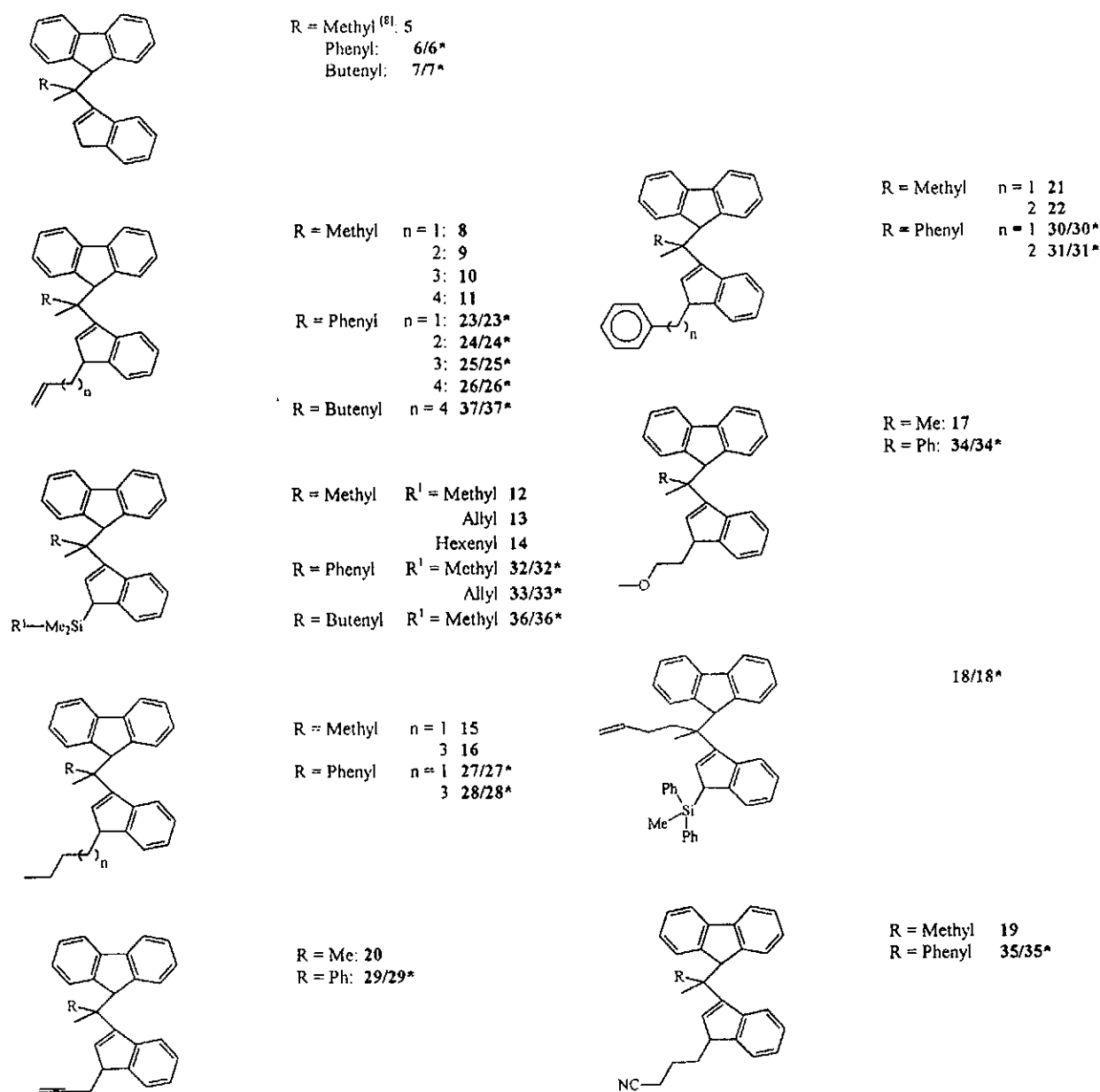


Abb. 1. Übersicht über die synthetisierten Ligandenvorstufen.

Die Molekülstrukturen der C_1 -verbrückten Metallo-cendichloridkomplexe in Lösung können ähnlich interpretiert werden. Dem Fluorenylid- bzw. dem Indenyliidenliganden muß in den entsprechenden C_1 -verbrückten Fluorenyliiden-Indenyliiden-Komplexen ein η^3 -Bindungsmodus zum Zentralmetall zugeschrieben werden.

Vergleicht man nun die einzelnen *ansa*-Metallo-ckenkomplexe bezüglich ihrer chemischen Verschiebung von C(9) des Fluorenyliiden- und C(10) des Indenyliidenliganden, so stellt man fest, daß der π -Bindungsanteil des Fluorenyliidenliganden in der Reihe C_1 -verbrückt-

C_2 -verbrückt-unverbrückt steigt [24,28]. Es ist also ein Trend von η^1 nach η^5 zu beobachten. Analog kann in der gleichen Reihenfolge ein Trend von η^3 nach η^5 für das Indenyliidensystem beobachtet werden (Tabelle 7).

Eine Verschiebung der Signale aufgrund der Substitution einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe in der Brücke ist nicht erkennbar. Die Resonanzsignale der Si-verbrückten Komplexe können nicht direkt mit denen der kohlenstoffverbrückten Komplexe verglichen werden; es ist aber die gleiche Bindungssituation anzunehmen wie bei den methylenverbrückten Komplexen [28].

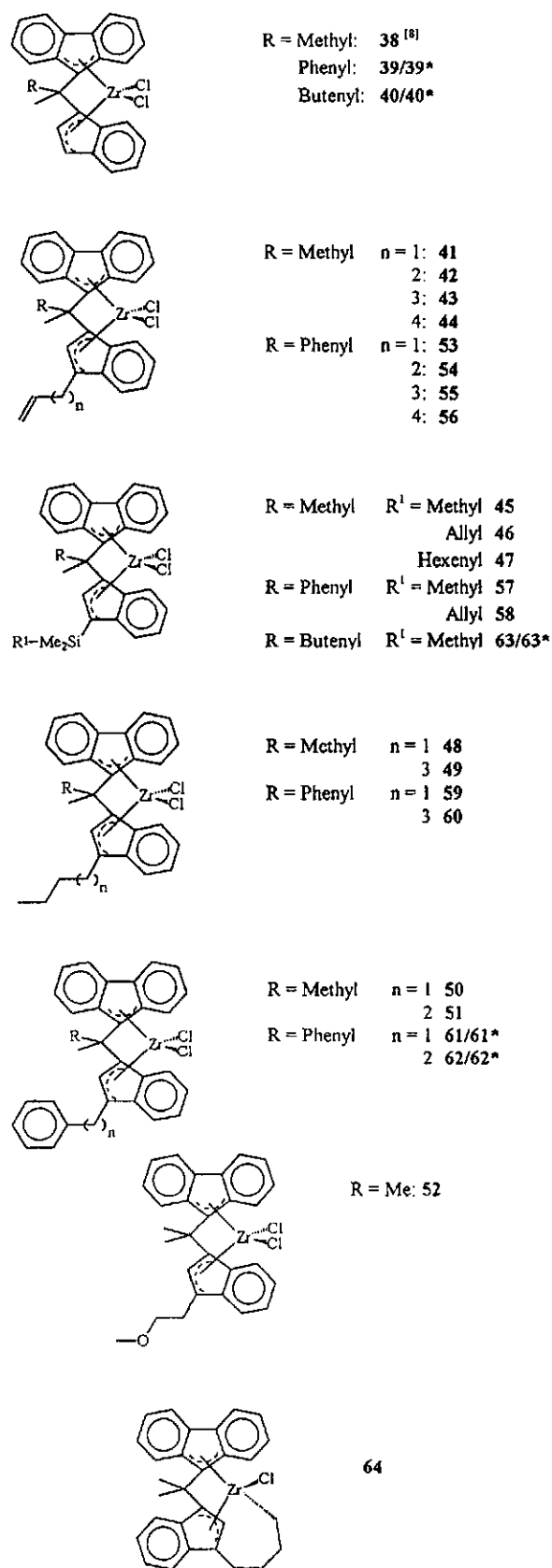


Abb. 2. Übersicht über die synthetisierten Metallocendichloridkomplexe.

Eine direkte Aussage der Bindungssituation für den aktivierten Komplex ist nicht möglich, da für das System Katalysator/MAO zu wenige Daten zur Verfügung stehen. Betrachtet man jedoch den aktivierten Komplex als 'black box' und setzt die zugänglichen Daten der Polymeranalytik (Aktivität und Molekulargewichte) in Korrelation mit den Bindungsverhältnissen, so zeigt sich, daß mit steigendem π -Anteil des Fluorenylidenliganden die Aktivität des Katalysators steigt.

2.6. Polymerisation von Ethylen

2.6.1. ω -Alkenylsubstituierte Fluorenyliden-Indenyliden Komplexe

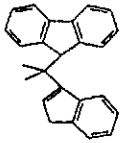
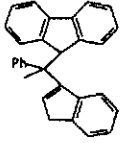
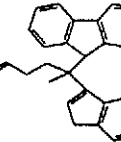
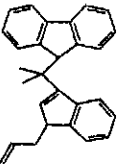
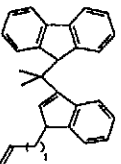
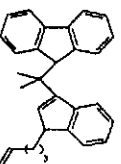
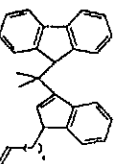
Alle dargestellten Metallocenkomplexe polymerisieren nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) Ethylen. Eine herausragende Eigenschaft der Metallocenkatalysatoren mit olefinischen Substituenten ist ihre Fähigkeit, sich bei der Polymerisation von α -Olefinen als Comonomer während der Polymerisation in die wachsende Polymerkette zu inkorporieren. Die homogenen Metallocenkatalysatoren immobilisieren sich dabei selbst. Die weitere Bildung von Polyolefin wird heterogen katalysiert [11]. Die Polymerkette dient als organischer Träger. Die Fähigkeit der einzelnen Komplexe zur Copolymerisation ist in den Tabellen 8 und 9 aufgelistet.

Durch ω -Alkenyl, Alkyl- oder Silylsubstituenten in Position 3 des Indenylidenliganden werden die Molekulargewichte der resultierenden Polymeren beeinflusst. In entsprechenden Metallocendichloridkomplexen befindet sich die Position 3 des Indenylidenliganden räumlich direkt unterhalb eines Chlorliganden des Metalls. Nach der Aktivierung mit MAO ist diese Position ein Koordinationszentrum des Katalysators für α -Olefine. Ein Substituent in Position 3 nimmt deshalb direkt Einfluß auf den Polymerisationsverlauf. Durch geeignete Auswahl der Substituenten kann das Molekulargewicht des gebildeten Polymeren offenbar aufgrund einer Verringerung der β -H-Wasserstoff-Eliminierungsquote gesteigert werden.

Im Vergleich zu den unsubstituierten Indenylidenkomplexen 38 und 39/39*/MAO liefern die 3-Organylindenylidenkomplexe 41–63/63*/MAO bei der Polymerisation von Ethylen bis um den Faktor 4 höhere Molekulargewichte des synthetisierten Polyethylens. In den Figs. 11 und 12 sind die Polymerisationsresultate der C_1 -verbrückten Fluorenyliden-Indenyliden-Komplexe 38, 41 bis 44, 39/39* und 53–56/MAO dargestellt. Die Abbildungen verdeutlichen den Einfluß der Kettenlänge eines ω -Alkenylsubstituenten auf die Polymerisationsaktivitäten und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren. In x -Richtung sind die am Indenylidenliganden in Position 3

Tabelle 2

NMR-Daten der Verbindungen 5–37/37* [250.13 MHz (^1H), 69.2 MHz (^{13}C)]

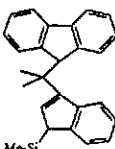
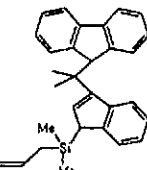
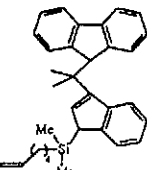
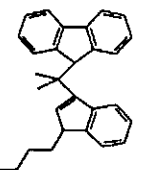
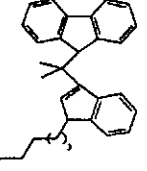
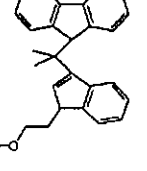
	^1H -NMR ^{a)}	^{13}C -NMR ^{a)}
	8.12 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.71 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.51–7.36 (4H) ^{d)} , 7.25–7.20 (3H) ^{d)} , 6.18 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.60–3.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 2H), 1.33 (s, br, 6H)	151.9, 145.6, 145.2, 143.8, 142.0 (C_a), 128.5, 126.9, 126.1, 125.9, 125.9, 124.4, 122.2, 119.3, 53.4 (CH), 40.2 (CH_2), 37.1 (C_q), (CH_3) ^{b)}
5		
	7.74 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 7.70 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.8 Hz, 1H), 7.57–7.40 (4H) ^{d)} , 7.35–7.10 (9H) ^{d)} , 6.91 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.16 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.1 Hz, 1H), 5.09 (s, 1H), 3.57 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.2 Hz, 2H), 1.37 (s, 3H)	150.3, 145.2, 145.1, 145.1, 144.3, 144.1, 142.3, 142.1 (C_a), 129.7, 128.2, 127.9, 127.1, 127.1, 127.0, 126.5, 126.3, 126.0, 125.7, 124.2, 123.9, 122.9, 119.4, 119.0, 55.6 (CH), 48.0 (C_q), 37.4 (CH_2), 20.5 (CH_3)
6/6*		
	8.11 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.84–7.67 (4H) ^{d)} , 7.48–7.30 (5H) ^{d)} , 7.04 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 6.62 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 6.16 (s, 1H), 5.96–5.80 (m, 1H), 5.04–4.96 (m, 2H), 4.85 (s, 1H), 3.54 (s, 2H), 2.78 (s, br, 1H), 2.26–2.16 (m, 1H), 1.98–1.83 (m, 2H), 0.75 (s, 3H)	148.9, 145.3, 144.9, 144.8, 143.9, 142.5, 141.8 (C_a), 139.2, 131.2, 127.1, 126.8, 126.7, 126.2, 126.1, 126.0, 125.7, 124.6, 124.4, 121.7, 119.6, 119.0 (CH), 114.0 (CH_2), 54.4 (CH), 44.0 (CH_2), 38.0 (C_q), 37.1, 29.2 (CH_2), 18.5 (CH_3)
7/7*		
	7.96 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.72 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 1H), 7.40–7.10 (8H) ^{d)} , 6.07 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 6.02–5.86 (m, 1H), 5.16–5.05 (m, 1H), 4.77 (s, 1H), 3.52 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.5 Hz, 1H), 2.77–2.66 (m, 1H), 2.38–2.26 (m, 1H), 1.20 (s, br, 6H)	150.9, 149.2, 145.3, 145.2, 143.5 (C_a), 136.7, 133.3, 127.0, 127.0, 126.5, 126.4, 126.2, 125.9, 125.8, 124.7, 123.7, 122.3, 119.4, 119.3 (CH), 116.4 (CH_2), 53.3, 47.7 (CH), 40.1 (C_a), 35.9 (CH_2), (CH_3) ^{b)}
8		
	8.01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 1H), 7.76 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 0.8 Hz, 2H), 7.44–7.33 (5H) ^{d)} , 7.19–7.16 (3H) ^{d)} , 6.14 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.1 Hz, 1H), 6.00–5.86 (m, 1H), 5.17–5.03 (m, 2H), 4.81 (s, 1H), 3.57–3.52 (m, 1H), 2.32–2.09 (3H) ^{d)} , 1.77–1.71 (m, 1H), 1.30 (s, br, 6H)	151.0, 150.0, 145.4, 145.3, 144.0, 142.4 (C_a), 138.7, 133.3, 127.1, 127.0, 126.5, 126.4, 126.3, 126.0, 125.9, 124.8, 123.6, 122.4, 119.4 (CH), 114.9 (CH_2), 53.5, 47.7 (CH), 40.2 (C_a), 32.0, 31.0 (CH_2), (CH_3) ^{b)}
9		
	8.01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 7.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.6 Hz, 2H), 7.60 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 1H), 7.44–7.30 (6H) ^{d)} , 7.21–7.12 (2H) ^{d)} , 6.13 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 5.99–5.80 (m, 1H), 5.12–5.02 (m, 2H), 4.82 (s, 1H), 3.51 (s, 1H), 2.22–2.15 (m, 2H), 2.11–2.01 (m, 1H), 1.73–1.53 (m, 3H), 1.27 (s, br, 6H)	150.8, 149.9, 145.3, 145.2, 143.4 (C_a), 138.6, 133.6, 127.0, 127.0, 126.7, 126.5, 126.2, 126.0, 125.8, 124.7, 123.5, 122.3, 119.4, 119.3 (CH), 114.7 (CH_2), 53.4, 48.1 (CH), 40.2 (C_a), 34.2, 31.2, 27.2 (CH_2), (CH_3) ^{b)}
10		
	7.97 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 1H), 7.73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 2H), 7.56 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 0.7 Hz, 1H), 7.40–7.27 (6H) ^{d)} , 7.16–7.13 (m, 2H), 6.10 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 5.90–5.76 (m, 1H), 5.08–4.94 (m, 2H), 4.78 (s, 1H), 3.47 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.2 Hz, 1H), 2.15–2.00 (m, 2H), 1.53–1.45 (6H) ^{d)} , 1.22 (s, br, 6H)	150.7, 150.0, 145.3, 145.2, 143.4, 142.0 (C_a), 138.9, 133.7, 127.0, 127.0, 126.4, 126.2, 126.2, 125.9, 125.8, 124.6, 123.5, 122.3, 119.4 (CH), 114.4 (CH_2), 53.4, 48.2 (CH), 40.1 (C_a), 33.5, 31.5, 29.3, 27.5 (CH_2), (CH_3) ^{b)}
11		

sitzenden ω -Alkenylsubstituenten aufgetragen. Die Polymerisationsdaten aller synthetisierten Polyethylene finden sich in den Tabellen 8 und 9 wieder.

Die isopropylidenverbrückten Komplexe/MAO (Abb. 11) erzeugen Polymere mit Molekulargewichten von 100×10^3 – 38×10^3 g/mol. Hierbei findet man für den

Tabelle 2

NMR-Daten der Verbindungen 5–37/37* [250.13 MHz (^1H), 69.2 MHz (^{13}C)]

	^1H -NMR ^{a)}	^{13}C -NMR ^{a)}
 12	8.03 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 7.75–7.65 (m, 3H), 7.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 2H), 7.39–7.21 (5H) ^{d)} , 6.93 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 6.51 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 6.17 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.8 Hz, 1H), 4.81 (s, 1H), 3.50 (s, 1H), 1.70 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), -0.02 (s, 9H)	149.1, 147.3, 145.4, 142.7, 142.3 (C_q), 130.5, 126.9, 126.7, 126.4, 126.1, 125.9, 125.7, 124.4, 123.4, 123.3, 122.0, 119.5, 118.9 (CH), 53.6, 43.7 (CH), 40.2 (C_q), (CH_3) ^{b)} , -2.3 (CH_3)
 13	8.09 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.80–7.70 (4H) ^{d)} , 7.59 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.0 Hz, 1H), 7.41–7.23 (5H) ^{d)} , 6.98 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 6.57 (m, 1H), 6.23 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 5.81–5.74 (m, 1H), 4.95–4.87 (3H) ^{d)} , 3.62 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 0.79 (s, 2H), 0.02 (s, 3H), -0.02 (s, 3H)	150.8, 149.5, 147.1, 145.4, 142.8, 141.8 (C_q), 134.2, 130.1, 127.0, 126.8, 126.7, 126.7, 126.4, 126.1, 126.0, 125.8, 125.0, 124.6, 123.6, 123.5, 122.2, 119.8, 119.0 (CH), 113.7 (CH_2), 53.7, 42.4 (CH), 40.3 (C_q), 22.5, 22.3 (CH_2), (CH_3) ^{b)} , -4.3, -4.6 (CH_3)
 14	8.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.78–7.68 (3H) ^{d)} , 7.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.39–7.23 (5H) ^{d)} , 6.95 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.35 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.20 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 5.85–5.74 (m, 1H), 5.03–4.92 (m, 2H), 4.84 (s, 1H), 3.57 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.8 Hz, 1H), 2.08–1.99 (m, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.52–1.29 (6H) ^{d)} , 0.74 (s, 3H), -0.02 (s, 3H), -0.06 (s, 3H)	149.1, 147.4, 145.5, 145.5, 142.8, 142.4, 141.7 (C_q), 138.9, 130.5, 126.9, 126.7, 126.4, 126.1, 126.0, 125.8, 124.5, 123.5, 122.1, 119.6, 119.0 (CH), 114.3 (CH_2), 53.7, 42.9 (CH), 40.3 (C_q), 33.4, 32.7 (CH_2), 28.0 (CH_3), 23.3 (CH_2), 22.3 (CH_3), 14.6 (CH_2), -3.9, -4.1 (CH_3)
 15	7.99 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.75 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 2H), 7.60–7.57 (m, 1H), 7.43–7.28 (5H) ^{d)} , 7.18–7.14 (3H) ^{d)} , 6.13 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.81 (s, 1H), 1.65–1.41 (6H) ^{d)} , 1.27 (s, br, 6H), 1.25 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 3H)	150.6, 150.1, 145.4, 145.3, 143.4, 142.3 (C_q), 133.8, 127.0, 126.5, 126.3, 126.2, 126.0, 125.8, 124.6, 123.5, 122.3, 119.4, 119.4 (CH), 53.4, 48.3 (CH), 40.2 (C_q), 31.5, 30.2, 23.2 (CH_2), (CH_3) ^{b)} , 14.1 (CH_3)
 16	8.08 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 1H), 7.83 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 7.68 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 1H), 7.47–7.37 (6H) ^{d)} , 7.26–7.22 (2H) ^{d)} , 6.22 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.91 (s, 1H), 3.58–3.55 (m, 1H), 1.71–1.30 (10H) ^{d)} , 1.35 (s, br, 6H), 1.07 (m, 3H)	150.5, 150.0, 145.3, 145.2, 143.3, 142.1, 142.0 (C_q), 133.7, 126.9, 126.4, 126.2, 126.1, 125.9, 125.8, 124.6, 123.5, 122.2, 119.3, 119.3, 53.4, 48.3 (CH), 40.1 (C_q), 31.8, 31.7, 29.7, 29.0, 28.7 (CH_2), 22.7 (CH_2), (CH_3) ^{b)} , 14.1 (CH_3)
 17	8.07 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.68 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.48–7.26 (5H) ^{d)} , 7.26–7.21 (3H) ^{d)} , 6.22 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.76–3.63 (2H) ^{d)} , 3.48 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 0.4 Hz, 3H), 2.49–2.33 (m, 1H), 2.00–1.87 (m, 1H), 1.36 (s, br, 6H)	150.8, 149.5, 145.2, 145.1, 143.2, 142.0 (C_q), 133.1, 127.0, 126.9, 126.3, 126.1, 126.0, 125.8, 124.8, 123.6, 122.3, 119.3 (CH), 71.3 (CH_2), 58.6 (CH_3), 53.3, 45.1 (CH), 40.1 (C_q), 31.5 (CH_2), (CH_3) ^{b)}

pentenylsubstituierten Komplex 43/MAO das höchste Polymerisationsaktivität und das höchste erreichte Molekulargewicht.

Die Komplexe 39/39* und 53–56 unterscheiden sich von den isopropylidenverbrückten Komplexen dadurch, daß eine Methylgruppe des verbrückenden Kohlenstoffatoms durch eine Phenylgruppe substituiert wurde. Abb. 12 zeigt die erhaltenen Polymerisationsaktivitäten

der Komplexe/MAO und die Molekulargewichte der hergestellten Polyethylene. Auch hier erzielt die Kombination pentenylsubstituierter Komplex 55/MAO die höchsten Polymerisationsaktivitäten und liefert ein Polyethylen mit dem höchsten Molekulargewicht.

Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte der Abstand des Katalysators zur Polymerkette als Träger sein. Durch den Einbau des Metallocenkomplexes in

Tabelle 2

NMR-Daten der Verbindungen 5–37/37* [250.13 MHz (^1H), 69.2 MHz (^{13}C)]

	^1H -NMR ^{a)}	^{13}C -NMR ^{a)}
 18/18*	8.07 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.82–7.50 (4H) ^{d)} , 7.54–7.46 (4H) ^{d)} , 7.40–7.22 (10H) ^{d)} , 7.15–7.09 (3H) ^{d)} , 6.89 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.19–6.12 (2H) ^{d)} , 5.78–5.58 (m, 1H), 4.91–4.72 (m, 2H), 4.69 (s, 1H), 4.11 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 1.8 Hz, 1H), 2.80 (dt; t: $^3J(\text{H},\text{H})$ 16.1 Hz, d: $^3J(\text{H},\text{H})$ 4.5 Hz, 1H), 2.16 (dt, t: $^3J(\text{H},\text{H})$ 16.1 Hz, d: $^3J(\text{H},\text{H})$ 4.5 Hz, 1H), 1.67 (s, br, 1.5H), 1.64 (s, br, 1.5H), 1.38–1.26 (m, 2H), 0.49 (s, 1.5H), 0.37 (1.5H),	147.8, 146.9, 145.5, 145.5, 143.2, 142.1 (C _q), 139.5, 139.4 (CH), 136.0 (C _q), 134.9, 134.5 (CH), 134.5 (C _q), 133.0, 129.8, 129.5, 127.9, 127.0, 126.1, 125.8, 125.6, 121.6, 119.6, 118.8 (CH), 113.8, 113.8 (CH ₂), 54.7, 54.4 (CH), 44.2 (C _q), 41.7, 41.4 (CH), 38.7, 29.1 (CH ₂), 18.3, -5.8 (CH ₃)
 19	7.95 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.72–7.69 (2H) ^{d)} , 7.53 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.37–7.26 (6H) ^{d)} , 7.18–7.08 (2H) ^{d)} , 6.00 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 2.1 Hz, 1H), 4.74 (s, 1H), 3.49 (m, 1H), 2.36–2.31 (m, 2H), 2.21–2.10 (m, 1H), 1.88–1.61 (3H) ^{d)} , 1.27 (s, br, 3H), 1.12 (s, br, 3H)	151.9, 148.6, 145.1, 145.0, 143.3, 142.1, 142.0 (C _q), 132.1, 127.1, 127.0, 126.6, 126.3, 126.0, 125.9, 125.8, 125.0, 123.4, 122.5, 119.4, 119.4, 53.3, 47.2 (CH), 40.2 (C _q), 30.4, 23.0, 20.2, 17.5 (CH ₂), (CH ₃) ^{b)}
 20	7.94 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 7.69 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.5 Hz, 3H), 7.40–7.20 (6H) ^{d)} , 7.14–7.09 (2H) ^{d)} , 6.10 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.73 (s, 1H), 3.62 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.5 Hz, 1H), 2.74–2.64 (m, 1H), 2.44–2.34 (m, 1H), 2.05–2.02 (m, 1H), 1.21 (s, br, 3H), 1.19 (s, br, 3H)	151.8, 148.0, 145.2, 145.1, 143.4, 142.1, 142.1 (C _q), 132.6, 127.1, 127.0, 126.9, 126.4, 126.2, 126.2, 125.9, 125.0, 123.8, 122.5, 119.4, 119.4 (CH), 83.0, 69.3 (C _q), 53.3, 46.8 (CH), 40.1 (C _q), 21.1 (CH ₂), (CH ₃) ^{b)}
 21	8.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 7.79–7.76 (3H) ^{d)} , 7.57–7.17 (13H) ^{d)} , 6.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 1.8 Hz, 1H), 4.82 (s, 1H), 3.80–3.74 (m, 1H), 3.28–3.23 (m, 1H), 2.82–2.74 (m, 1H), 1.18 (s, br, 6H)	150.8, 149.0, 145.2, 143.4, 142.0, 140.5 (C _q), 133.2, 129.0, 128.3, 127.0, 126.9, 126.5, 126.4, 126.2, 126.0, 125.8, 124.7, 123.8, 122.4, 119.4, 53.3, 49.7 (CH), 40.1 (C _q), 38.2 (CH ₂), (CH ₃) ^{b)}
 22	8.00 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.9 Hz, 1H), 7.76 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.60 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.2 Hz, 1H), 7.42–7.15 (13H) ^{d)} , 6.15 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 2.0 Hz, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.58 (m, 1H), 2.80 (m, 2H), 2.33 (m, 1H), 1.89 (s, 1H), 1.25 (s, br, 6H)	151.5, 150.0, 145.8, 145.7, 142.8, 142.5 (C _q), 133.6, 129.1, 128.9, 128.8, 127.5, 127.4, 126.9, 126.8, 126.7, 126.4, 126.3, 126.3, 125.2, 122.8, 119.8, 53.9, 48.3 (CH), 34.5, 34.0 (CH ₂), (CH ₃) ^{b)}
 23/23*	7.80–7.66 (2H) ^{d)} , 7.53–7.23 (11H) ^{d)} , 7.16–7.07 (4H) ^{d)} , 6.89 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.80 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 4.0 Hz, 1H), 6.11 (m, 1H), 5.96–5.83 (m, 1H), 5.24–5.01 (3H) ^{d)} , 3.75–3.62 (ABMX, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.2 Hz, $^3J(\text{H},\text{H})$ 19.7 Hz, 1H), 2.79 (AMNX, 1H), 2.50 (AMNX, 1H), 1.35 (s, 1.5H), 1.34 (2s, 1.5H)	149.4, 148.9, 145.2, 145.1, 144.4, 143.6, 142.3, 142.1 (C _q), 136.6, 136.5, 134.5, 134.5, 128.2, 127.9, 127.4, 127.2, 127.1, 126.5, 126.1, 126.0, 124.5, 123.1, 123.0, 119.4, 119.0 (CH), 116.7 (CH ₂), 48.1 (C _q), 47.9 47.9 (CH), 36.3 (CH ₂), 22.5 (CH ₃)

die Polymerkette wird der Katalysator zwar fixiert ($\equiv$ Immobilisierung), besitzt aber immer noch eine gewisse Beweglichkeit, die offenbar von der Länge des Substituenten bestimmt wird (Schema 4).

Eine weitere Erklärung könnte die Wechselwirkung der Alkenyldoppelbindung mit dem aktiven Zentrum des eigenen Metallzentrums sein, wobei eine metallacyclische Struktur resultiert. Erste Versuche in diese Rich-

tung haben ergeben, daß bei etwa äquimolarer Zugabe von MAO die Doppelbindung eines mit einer Butenylgruppe substituierten Komplexes verschwindet. Dies deutet auf eine Koordination der Doppelbindung an das Metall hin. Es wird so ein Metallacyclus gebildet, in dessen Alkylenring die Olefine bei der Polymerisation insertieren können, bis eine β -H-Eliminierung den Cyclus aufbricht. Der so entstandene Komplex mit einer

223

Tabelle 2

NMR-Daten der Verbindungen 5–37/37* [250.13 MHz (^1H), 69.2 MHz (^{13}C)]

	^1H -NMR ^{a)}	^{13}C -NMR ^{a)}
 24/24*	7.74–7.67 (2H) ^{d)} , 7.46–7.38 (3H) ^{d)} , 7.35–7.22 (4H) ^{d)} , 7.16–7.05 (3H) ^{d)} , 6.93 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.30 (m, 1H), 5.98–5.87 (m, 1H), 5.14–5.02 (3H) ^{d)} , 3.59 (m, 1H), 2.30–2.22 (m, 2H), 2.20–2.10 (m, 1H), 1.80–1.71 (m, 1H), 1.42 (s, 3H)	149.0, 145.1, 145.0, 144.4, 143.6, 142.3, 142.1 (C _q), 138.6, 134.5, 128.2, 127.9, 127.1, 127.0, 126.5, 126.2, 126.0, 124.4, 123.0, 119.4, 119.1 (CH), 115.0 (CH ₂), 48.0 (C _q), 47.9 (CH), 32.0, 31.3 (CH ₂), 21.2 (CH ₃)
 25/25*	7.76–7.70 (2H) ^{d)} , 7.47–7.24 (11H) ^{d)} , 7.18–7.07 (2H) ^{d)} , 6.98–6.92 (m, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.33–6.27 (m, 1H), 5.93–5.82 (m, 1H), 5.11–5.01 (m, 2H), 3.59–3.56 (m, 1H), 2.19–2.13 (m, 2H), 2.10–2.03 (m, 1H), 1.74–1.58 (3H) ^{d)} , 1.43 (s, 3H)	149.2, 145.1, 145.0, 144.6, 143.9, 141.4, 141.1 (C _q), 138.6, 134.7, 128.2, 127.8, 127.1, 127.0, 126.9, 126.4, 126.2, 126.0, 125.9, 124.3, 122.9, 122.9, 119.4, 119.0 (CH), 114.7 (CH ₂), 48.3 (CH), 48.0 (C _q), 34.1, 31.4, 27.0 (CH ₂), 23.4 (CH ₃)
 26/26*	7.72–7.70 (2H) ^{d)} , 7.45–7.22 (7H) ^{d)} , 7.12–7.07 (5H) ^{d)} , 6.89 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.33–6.20 (m, 1H), 5.94–5.78 (m, 1H), 5.08–4.95 (3H) ^{d)} , 3.55–3.53 (m, 1H), 2.12–2.02 (m, 2H), 1.68–1.29 (6H) ^{d)} , 1.40 (s, 3H)	149.3, 145.3, 145.2, 144.8, 143.7, 142.3, 142.0 (C _q), 139.0, 134.9, 128.3, 127.9, 127.2, 127.1, 126.5, 126.3, 126.1, 126.0, 124.4, 123.0, 119.5, 119.1 (CH), 114.6 (CH ₂), 48.5 (CH), 48.1 (C _q), 33.8, 31.7, 29.4, 27.4 (CH ₂), 22.5 (CH ₃)
 27/27*	7.71 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 8.6 Hz, 2H), 7.46–7.42 (4H) ^{d)} , 7.36–7.22 (5H) ^{d)} , 7.16–7.02 (4H) ^{d)} , 6.92 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.23 (m, 1H), 5.06 (s, 1H), 3.56 (m, 1H), 2.09–2.00 (m, 1H), 1.72–1.29 (5H) ^{d)} , 1.39 (s, 3H), 0.94 (s, 3H)	149.4, 148.9, 145.2, 145.1, 144.4, 143.6, 142.3, 142.1 (C _q), 135.0, 128.2, 127.8, 127.2, 127.1, 127.0, 126.4, 126.2, 126.0, 125.9, 124.3, 122.9, 122.9, 119.4, 119.0, 55.7 (CH), 48.5 (CH), 48.0 (C _q), 31.7, 30.1, 23.1 (CH ₂), 21.0 (CH ₃), 14.1 (CH ₃)
 28/28*	7.71 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 8.6 Hz, 2H), 7.46–7.42 (4H) ^{d)} , 7.36–7.22 (5H) ^{d)} , 7.16–7.02 (4H) ^{d)} , 6.92 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.6 Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.23 (m, br, 1H), 5.06 (s, 1H), 3.56 (m, 1H), 2.09–2.00 (m, 1H), 1.72–1.29 (9H) ^{d)} , 1.40 (s, 3H), 0.94 (s, 3H)	149.4, 148.9, 145.2, 145.1, 144.4, 143.6, 142.3, 142.1 (C _q), 135.0, 128.2, 127.8, 127.2, 127.1, 127.0, 126.4, 126.2, 126.0, 125.9, 124.3, 122.9, 122.9, 119.4, 119.0 (CH), 55.7 (CH), 48.5 (CH), 48.0 (C _q), 32.0, 31.8, 29.7, 27.9, 22.7 (CH ₂), 21.0 (CH ₃), 14.1 (CH ₃)
 29/29*	7.79–7.71 (m, 2H), 7.62 (d, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.2 Hz, 2H), 7.54–7.48 (m, 2H), 7.40 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.37–7.26 (4H) ^{d)} , 7.23–7.09 (4H) ^{d)} , 6.99–6.93 (m, 2H), 6.17 (d, br, $^3J(\text{H},\text{H})$ 3.6 Hz, 1H), 5.11 (s, 1H), 3.91–3.87 (m, 1H), 2.92–2.81 (m, 1H), 2.62–2.52 (m, 1H), 2.13–2.11 (m, 1H), 1.41 (s, 3H)	150.5, 147.5, 144.8, 144.3, 143.8, 142.5, 142.1 (C _q), 133.9, 128.3, 127.9, 127.3, 127.3, 127.1, 126.7, 126.4, 126.0, 124.9, 123.2, 119.6, 119.1 (CH), 69.6 (C _q), 56.0 (CH), 48.0 (C _q), 47.0 (CH), 21.5 (CH ₂), 20.0 (CH ₃)

ω -ständigen Doppelbindung am verlängerten Substituenten des Indenylidenliganden kann an weiteren Polymerisationsreaktionen teilnehmen (Schema 5).

2.6.2. Einfluß der Brückensubstituenten auf das Molekulargewicht der Polymeren

Abb. 13 zeigt eine Auswahl von Daten der Tabellen 8 und 9, die den Einfluß der Phenylgruppe in der

Brücke des Metallocenkomplexes auf das Molekulargewicht der von diesen Komplexen/MAO hergestellten Polymeren veranschaulichen. Durch den Austausch einer Methylgruppe gegen eine Phenylgruppe wird es möglich, die Molekulargewichte der Polyethylene auf ein Drei- bis Vierfaches zu steigern.

Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, wobei andere Metallo-

ansa-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Alkenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$): Selbstimmobilisierende Katalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation¹

Helmut G. Alt *, Michael Jung

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

Eingegangen am 5 März 1998

Abstract

Twenty-four (19 new) *ansa*-metallocene complexes of the type $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, alkenyl$; $R' = alkyl, alkenyl$) have been synthesized, characterized and tested for catalytic ethylene polymerization after activation with methylaluminoxane (MAO). The substituents R in the bridge and the substituents R' in the 3-position of the indenylidene moiety have an influence on the activity of the catalysts and the molecular weights of the formed polymers. The ω -alkenyl substituents R and R' allow the copolymerization of the corresponding catalysts with the monomer upon activation to give heterogeneous catalysts by self-immobilization processes.

Zusammenfassung

Es wurden 24 (19 neue) *ansa*-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Alkenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$) synthetisiert und charakterisiert. Alle Komplexe eigneten sich nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) zur katalytischen Polymerisation von Ethylen. Die Substituenten R in der Brücke und die Substituenten R' in der 3-Position der Indenyliden-Einheit üben einen Einfluß auf die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren und das Molekulargewicht der dargestellten Polymeren aus. ω -Alkenylsubstituenten R und R' ermöglichen die Copolymerisation des jeweiligen Katalysators mit dem Monomeren bei der Aktivierung, wobei durch Selbstimmobilisierung heterogene Katalysatoren entstehen. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Catalysis; Zirconium; Polymerization; Metallocene complexes; Self immobilization

1. Einführung

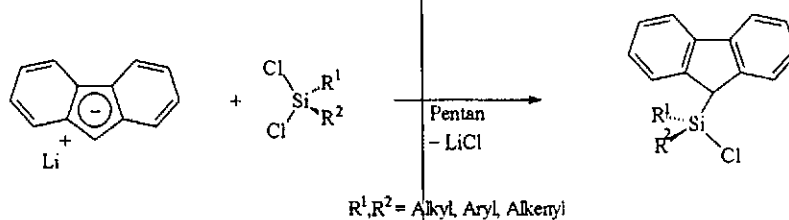
Metallocendichloridkomplexe mit Metallen der 4. Gruppe eignen sich in Verbindung mit Methylalumi-

noxan (MAO) als Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen [1–6]. Bei C_1 -verbrückten Metallocenkomplexen bewirkt der Ersatz des Brückenkohlenstoffatoms durch Silicium oft einen drastischen Anstieg der Katalysatoraktivität. Es interessierte daher die Frage, wie stark die Substituenten R und R' im Komplexotyp $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_6-nR'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Butenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$) (vgl. [7]), Einfluß

* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

¹ Herrn Professor Dr Dr h. c. mult. Ernst Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet (10.11.1998).

276



Schema 1. Allgemeine Synthese von Fluorenyldialkylchlorosilanen.

auf die Polymerisationseigenschaften dieser Metallocenkomplexe nehmen, wobei insbesondere der 3-Position des Indenylidenliganden Bedeutung beigemessen wurde. Wir haben bereits früher [8] analoge C_1 -verbrückte Metallocenkomplexe untersucht, so daß entsprechende Vergleichsdaten verfügbar waren.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von Fluorenderivaten

Fluorenyldialkylchlorosilane [9] sind durch Umsetzung von Dialkyldichlorsilanen mit Fluorenyllithium darstellbar. Bei einem Überschuß an Dichlorsilan in Pentan als Lösungsmittel wird eine Disubstitution des Silans vermieden (Schema 1).

Die folgenden Fluorenyldialkylchlorosilane 1–4 wurden auf diese Art und Weise dargestellt (Abb. 1, Tabelle 1):

2.2. Synthese Si-verbrückter Ligandenvorstufen des Typs $C_{13}H_8-SiRR'-C_9H_7-nR_n$ ($R, R' = \text{Alkyl, Alkenyl, Aryl}$)

Zur Synthese der Ligandenvorstufen wird das jeweilige Indenyllithiumderivat mit einem der Fluorenyldialkylchlorosilane 1–4 in Ether zur Reaktion gebracht. Man erhält die entsprechenden Tetraorganylsilane in guten Ausbeuten (Schema 2).

Die Si-verbrückten Ligandenvorstufen 5–22 sind in Abb. 2 dargestellt. Die Verbindungen 14/14*–16/16* enthalten zwei chirale Zentren und liegen deshalb als Diastereomere vor.

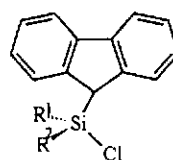
Um 9-Fluorenyl-5-hexenyl-1-indenylmethylsilan 23/23* zu erhalten, müssen zur Aktivierung des Indenyllithiums 10% Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) dem Lösungsmittel zugesetzt werden. Die Zugabe von HMPT verursacht eine Steigerung der Polarität des Solvens. Die Doppelbindung im Fünfring des Indenylrestes isomerisiert im Verhältnis 2:1, so daß vier verschiedene Spezies zu erwarten sind (Abb. 3 und 4; Tabelle 2).

2.3. Synthese der Metallocendichloridkomplexe

Ausgehend von den Ligandenvorstufen 5–23/23* wurden die Metallocendichloridkomplexe 24–44 nach Standardmethoden [9,11] synthetisiert: Dabei wird die Ligandenvorstufe mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether zum Dianion umgesetzt. In einem zweiten Schritt wird durch Zugabe des Metalltetrachlorids ($ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$) der *ansa*-Metallocendichloridkomplex gebildet (Abb. 5):

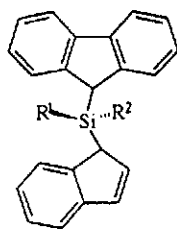
Die Abb. 6 und 7 zeigen das ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum von 36. Im ^1H -NMR-Spektrum von 36 sind die einzelnen Signalgruppen gut separiert. Der Butenylrest zeigt das erwartete Kopplungsmuster für ein AB-MXY-Spinsystem. Der AB-Teil, die Methylenprotonen, ist bei $\delta = 2.78$ ppm zu finden, der Vinylteil bei $\delta = 5.78$ und 4.98 ppm. Die sich anschließende Methylengruppe erscheint bei $\delta = 2.29$ ppm. Das Singulett bei $\delta = 5.77$ ppm entspricht dem Proton des Fünfrings des Indenylidenliganden. Die ^1H -NMR-Signale des Fluorenylidenliganden, des Sechsrings des Indenylidenliganden und der beiden Phenylsubstituenten am Siliciumbrückenatom findet man im Bereich von $\delta = 6.75$ –8.33 ppm.

Abb. 7 zeigt ein J -moduliertes ^{13}C -NMR-Spektrum von 36 in $CDCl_3$. C- und CH_2 -Struktureinheiten liefern negative Signale, CH- und CH_3 -Gruppen positive Signale. Die für den Komplex zu erwartenden elf quartären und vierzehn tertiären Kohlenstoffresonanzen, sowie drei Resonanzen für die Methylengruppen ($\delta = 115.2, 34.0$ und 27.9 ppm) sind gut zu erkennen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Resonanzen der an das Silicium gebundenen quartären Kohlenstoffatome der beiden π -Liganden. Mit $\delta = 62.5$ ppm (Fluorenylidenligand) und $\delta = 79.5$ ppm sind die Signale im Vergleich zu anderen Komplexen, in denen der Fluorenylligand η^5 gebunden ist [12,13], um etwa 30 ppm hochfeldverschoben.

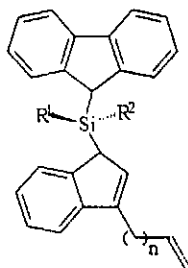


- $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}: 1^{[9]}$
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}: 2$
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}: 3^{[9]}$
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Hexenyl}: 4$

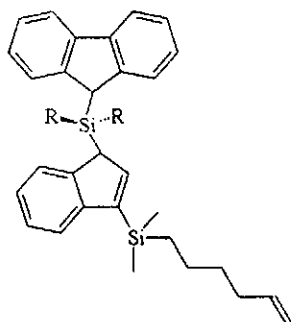
Abb. 1. Dargestellte Fluorenyldialkyl chlorosilane.



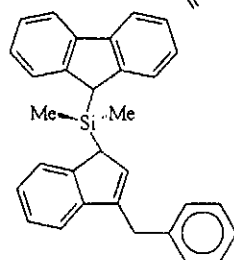
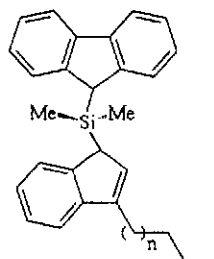
$R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}$ **5^[7]**
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$ **14/14***
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}$ **17**



$R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}; n = 1:$ **6^[10]**
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}; n = 2:$ **7^[10]**
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}; n = 3:$ **8^[10]**
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}; n = 4:$ **9^[10]**
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}; n = 1:$ **15/15***
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}; n = 4:$ **16/16***
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}; n = 1:$ **18**
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}; n = 2:$ **19**
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}; n = 3:$ **20**
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}; n = 4:$ **21**



$R = \text{Me}:$ **10**
 $R = \text{Ph}:$ **22**

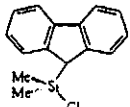
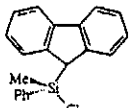
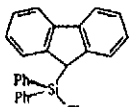
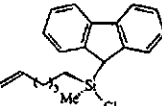
**11**

$n = 1:$ **12**
 $n = 3:$ **13**

Abb. 2. Übersicht über die dargestellten Ligandenvorstufen.

Tabelle 1

NMR-Daten der Fluorenydi(alkyl)chlorsilane 1–4

	$^1\text{H-NMR}^a)$	$^{13}\text{C-NMR}^a)$	$^{29}\text{Si-NMR}^a)$
 1	7.87 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.42–7.29 (4H) ^{b)} , 4.09 (s, 1H, CH), 0.16 (s, 6H, CH ₃)	142.9, 140.9 (C _q), 126.5, 126.3, 126.2, 125.6, 124.7, 124.2, 120.2, 120.1 (CH), 43.5 (CH), -0.3 (CH ₃)	28.0
 2	7.81–7.74 (3H) ^{b)} , 7.45–7.32 (8H) ^{b)} , 7.14 (m, 1H), 7.02 (m, 1H), 4.28 (s, 1H, CH), 0.23 (s, 3H, CH ₃)	142.7, 141.8, 141.0 (C _q), 133.8 (CH), 133.2 (C _q), 130.6, 127.8, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.0, 119.9, 119.9, 42.7 (CH), -3.7 (CH ₃)	16.7
 3	7.77–7.74 (m, 2H), 7.40–7.15 (16H) ^{b)} , 4.60 (s, 1H, CH)	142.2, 141.2 (C _q), 134.7 (CH), 131.2 (C _q), 130.7, 127.9, 126.3, 126.2, 125.2, 119.9, 41.5 (CH)	5.7
 4	7.96–7.93 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.78–7.75 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2H), 7.51–7.39 (4H) ^{b)} , 5.82 (m, 1H, =CH), 5.06 (m, 2H, =CH ₂), 4.19 (s, 1H, CH), 2.05–1.99 (m, 2H, CH ₂), 1.41–1.32 (4H, CH ₂), 0.73–0.63 (m, 2H, CH ₂), 0.24 (s, 3H, CH ₃)	142.8, 142.7, 140.8 (C _q), 138.5 (=CH), 126.4, 126.1, 124.7, 120.0 (CH), 114.4 (=CH ₂), 42.6 (CH), 33.1, 31.9, 22.1, 15.0 (CH ₂), -1.8 (CH ₃)	28.5

^{a)} in CDCl₃ (gesättigte Lösung) bei 25°C ± 1°C. ^{b)} Als Verschiebungsbereich angegeben wegen Resonanzüberlagerungen.

Tabelle 3 verdeutlicht die starke Hochfeldverschiebung von C(9) in Si-verbrückten Fluorenylkomplexen im Vergleich zu unverbrückten Komplexen. Auch hier muß man, wie bei den C₁-verbrückten Komplexen [8], davon ausgehen, daß die Pentahaptizität des Fluorenyliden- und des Indenylidenliganden aufgehoben ist. Vielmehr deuten die NMR-spektroskopischen Befunde eher auf eine Trihaptizität beider Liganden hin.

2.4. Synthese von Metallacyclen aus ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen

Die Metallacyclen 45–47 entstehen, wenn ω -alkenylsubstituierte Metallocenkomplexe mit einem milden Hydrierungsmittel, wie Lithiumaluminium-tri-*tert*-butoxyhydrid in THF, umgesetzt werden. Die Metallocenkomplexe werden dabei monohydriert, so daß ein Derivat des Schwarzschen Reagenz entsteht, das durch eine anschließende intramolekulare Hydrozirconierung den Metallacyclus bildet [14–19] (Schema 3).

Folgende Metallacyclen wurden dargestellt (Abb. 8; Tabelle 4):

2.5. Polymerisation von Ethylen

Alle dargestellten Metallocenkomplexe polymerisieren nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan

(MAO) Ethylen. Eine herausragende Eigenschaft der Metallocenkatalysatoren mit olefinischen Substituenten ist ihre Fähigkeit, sich bei der Polymerisation von α -Olefinen als Comonomere in die wachsende Polymerkette zu inkorporieren. Die homogenen Metallocenkatalysatoren immobilisieren sich dabei selbst. Die weitere Bildung von Polyolefin wird heterogen katalysiert [20]. Die Polymerkette dient als organischer Träger.

Die Molekulargewichte der Polyethylene, die mit den Si-verbrückten Komplexen 25–30/MAO und 35–40/MAO erhalten wurden, werden in Abb. 9 miteinander verglichen. Mit 350×10^3 – 400×10^3 g mol⁻¹ sind die Molekulargewichte der von dimethylsilylenverbrückten Komplexen/MAO hergestellten Polyethylene vergleichbar mit den entsprechenden Polyethylenen von C₁-verbrückten Komplexen/MAO [8]. Diphenylsilylen-substituierte Komplexe erzeugen nach der Aktivierung mit MAO mit 430×10^3 – 480×10^3 g mol⁻¹ niedrigere Molekulargewichte als entsprechende methylphenylmethylenverbrückte bzw. diphenylmethylenverbrückte Derivate [21,22].

Ein Anstieg des Molekulargewichts bei Substitution beider Methylgruppen durch Phenylgruppen am verbrückenden Siliciumatom ist zwar beobachtbar (etwa 25%), verglichen mit dem starken Effekt bei den C₁-verbrückten Komplexen (Anstieg des Polymermolekulargewichts um 300–400%) ist der Anstieg jedoch sehr

Tabelle 2

NMR-Daten der Si-verbrückten Ligandenvorstufen 5–23/23*

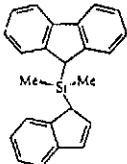
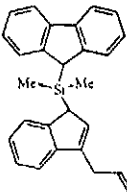
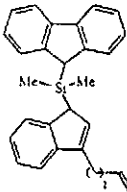
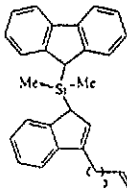
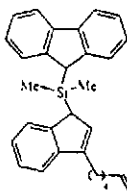
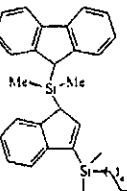
	$^1\text{H-NMR}^{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{a)}$
 5	7.99 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.2 Hz, 2H), 7.65–7.53 (4H) ^{b)} , 7.48–7.30 (5H) ^{b)} , 7.25 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.2 Hz, 1H), 6.99 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.4 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.0 Hz, 1H), 6.48 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.4 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.8 Hz, 1H), 4.19 (s, 1H, CH_{flu}), 3.74 (s, 1H, CH_{ind}), -0.14 (s, 3H, CH_3), -0.36 (s, 3H, CH_3)	145.1, 145.1, 145.1, 144.8, 144.6, 140.8 (C_q), 135.0, 129.8, 126.4, 125.8, 125.2, 124.5, 124.4, 124.3, 123.0, 121.4, 120.3, 43.9, 42.1 (CH) ^{c)} , -6.7, -6.8 (CH_3)	7.2
 6	7.95 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 2H), 7.62–7.54 (2H) ^{b)} , 7.47–7.21 (8H) ^{b)} , 6.11 (s, 1H, CH_{ind}), 6.04 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.20 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.13 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.7 Hz, 1H, CH_{flu}), 3.58 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.7 Hz, 1H, CH_{ind}), 3.39 (m, 2H, CH_2), -0.16 (s, 3H, CH_3), -0.39 (s, 3H, CH_3)	145.5, 145.1, 145.0, 145.0, 144.5, 140.7, 140.3 (C_q), 135.9 ($=\text{CH}$), 130.1, 126.3, 125.7, 124.9, 124.3, 124.3, 124.2, 123.9, 122.9, 120.2, 120.1, 119.5 (CH) ^{c)} , 116.0 ($=\text{CH}_2$), 42.1, 42.0 (CH), 32.4 (CH_2), -5.7, -6.7 (CH_3)	7.3
 7	7.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 2H), 7.60–7.55 (2H) ^{b)} , 7.47–7.31 (7H) ^{b)} , 7.19 (m, 1H), 6.05 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.9 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.95 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.10 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.12 (s, 1H, CH_{flu}), 3.52 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.9 Hz, 1H, CH_{ind}), 2.71 (m, 2H, CH_2), 2.42 (m, 2H, CH_2), -0.16 (s, 3H, CH_3), -0.42 (s, 3H, CH_3)	145.4, 145.1, 145.0, 144.7, 141.7, 140.6 (C_q) ^{c)} , 138.5 ($=\text{CH}$), 129.1, 126.2, 126.2, 125.6, 124.8, 124.3, 124.2, 124.2, 123.8, 122.9, 120.1, 120.1, 119.1 (CH) ^{c)} , 114.7 ($=\text{CH}_2$), 42.1, 41.9 (CH), 32.6, 27.0 (CH_2), -5.6, -6.7 (CH_3)	7.2
 8	7.95 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 2H), 7.65–7.50 (2H) ^{b)} , 7.43–7.19 (8H) ^{b)} , 6.03 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.9 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.91 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.08 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.13 (s, 1H, CH_{flu}), 3.52 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.9 Hz, 1H, CH_{ind}), 2.62 (m, 2H, CH_2), 2.20 (m, 2H, CH_2), 1.77 (m, 2H, CH_2), -0.15 (m, 3H, CH_3), -0.4 (m, 3H, CH_3)	145.5, 145.1, 145.0, 144.8, 142.3, 140.6 (C_q) ^{c)} , 138.8 ($=\text{CH}$), 129.0, 128.9, 126.3, 126.2, 125.6, 124.8, 124.2, 123.8, 123.0, 120.2, 119.2 (CH) ^{c)} , 114.7 ($=\text{CH}_2$), 42.2, 41.9 (CH), 33.7, 27.8, 27.1 (CH_2), -5.8, -6.7 (CH_3)	7.2
 9	7.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 2H), 7.59 (2H) ^{b)} , 7.45–7.16 (8H) ^{b)} , 6.01 (s, 1H, CH_{ind}), 5.88 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.05 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.13 (s, 1H, CH_{flu}), 3.52 (s, 1H, CH_{ind}), 2.60 (m, 2H, CH_2), 2.15 (m, 2H, CH_2), 1.67 (m, 2H, CH_2), 1.55 (m, 2H, CH_2), -0.17 (s, 3H, CH_3), -0.43 (s, 3H, CH_3)	145.5, 145.2, 145.1, 145.0, 144.9, 142.5, 140.6 (C_q), 138.9 ($=\text{CH}$), 128.8, 126.2, 125.6, 124.8, 124.3, 124.2, 124.1, 123.8, 122.9, 120.1, 120.0, 119.2 (CH) ^{c)} , 114.4 ($=\text{CH}_2$), 42.1, 41.8 (CH), 33.7, 28.9, 28.0, 27.5 (CH_2), -5.7, -6.8 (CH_3)	7.1
 10	8.01–7.89 (2H) ^{b)} , 7.58–7.17 (10H) ^{b)} , 6.34 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.8 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.80 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.00 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.12 (s, 1H, CH_{flu}), 3.57 (s, 1H, CH_{ind}), 2.12 (m, 2H, CH_2), 1.48–1.33 (4H, CH_2) ^{b)} , 0.92 (m, 2H, CH_2), 0.25 (s, 6H, CH_3), -0.03 (s, 3H, CH_3), -0.45 (s, 3H, CH_3)	147.9, 145.3, 145.1, 145.0 (C_q), 144.9 (CH), 141.3, 140.7 (C_q), 139.1 ($=\text{CH}$), 126.4, 126.1, 126.0, 125.9, 124.8, 124.4, 124.3, 124.2, 123.3, 122.9, 122.2, 120.2, 120.1 (CH) ^{c)} , 114.2 ($=\text{CH}_2$), 45.7, 42.2 (CH), 33.4, 32.8, 23.6, 15.6 (CH_2), -2.6, -2.8 (CH_3)	7.1, -8.0

Tabelle 2 (Continued)

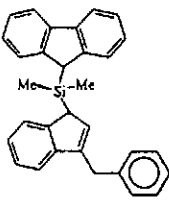
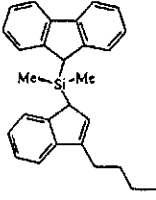
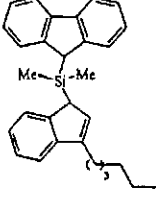
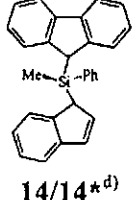
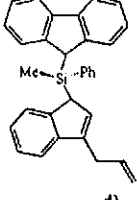
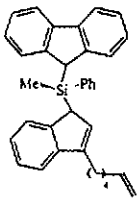
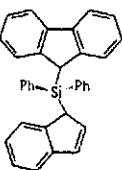
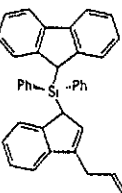
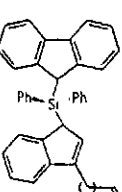
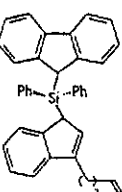
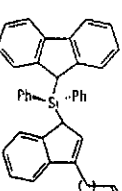
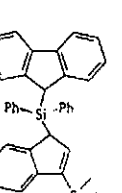
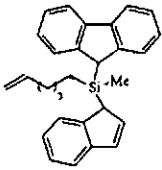
	$^1\text{H-NMR}^a)$	$^{13}\text{C-NMR}^a)$	$^{29}\text{Si-NMR}^a)$
 11	7.92 (m, 2H), 7.60–7.54 (3H) ^{b)} , 7.38–7.16 (12H) ^{b)} , 5.99 (s, 1H, CH _{ind}), 4.09 (s, 1H, CH _{ind}), 3.93 (s, 2H, CH ₂), 3.53 (m, 1H, CH _{ind}), -0.19 (s, 3H, CH ₃), -0.45 (s, 3H, CH ₃)	146.0, 145.3, 145.3, 144.6, 141.8, 141.0, 140.5 (C _q), 131.6, 129.3, 128.8, 126.7, 126.5, 126.1, 125.3, 125.0, 124.6, 124.4, 123.4, 120.6, 120.6, 120.1, 42.5, 42.4 (CH) ^{c)} , 34.9 (CH ₂), -5.1, -6.1 (CH ₃)	7.5
 12	7.93 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 2H), 7.57 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 2H), 7.45–7.17 (8H) ^{b)} , 6.02 (s, 1H, CH _{ind}), 4.12 (s, 1H, CH _{ind}), 3.53 (s, 1H, CH _{ind}), 2.59 (m, 2H, CH ₂), 1.70–1.38 (4H, CH ₂), 0.99 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 3H, CH ₃), -0.20 (s, 3H, CH ₃), -0.44 (s, 3H, CH ₃)	147.0, 145.9, 145.6, 145.6, 145.4, 143.2, 141.1 (C _q), 129.1, 126.7, 126.0, 125.2, 124.7, 124.6, 124.2, 123.4, 120.6, 120.5, 119.6, 42.6, 42.1 (CH) ^{c)} , 31.2, 27.8, 23.2 (CH ₂), 14.5, -5.3, -6.3 (CH ₃)	7.2
 13	7.92 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 2H), 7.56 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 2H), 7.45–7.17 (8H) ^{b)} , 6.01 (s, 1H, CH _{ind}), 4.12 (s, 1H, CH _{ind}), 3.52 (s, 1H, CH _{ind}), 2.59 (m, 2H, CH ₂), 1.70–1.20 (8H, CH ₂) ^{b)} , 0.94 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 3H, CH ₃), -0.20 (s, 3H, CH ₃), -0.45 (s, 3H, CH ₃)	145.9, 145.6, 145.5, 145.4, 143.2, 141.1 (C _q) ^{c)} , 129.1, 126.7, 126.0, 125.2, 124.7, 124.6, 124.2, 123.4, 120.6, 120.5, 119.6, 42.6, 42.2 (CH) ^{c)} , 32.2, 29.9, 29.0, 28.1, 23.1 (CH ₂), 14.6, -5.3, -6.3 (CH ₃)	7.2
 14/14* ^{d)}	7.84 (m, 2H), 7.70 (m, 1H), 7.50–7.01 (11H) ^{b)} , 6.96–6.86 (3H) ^{b)} , 6.67 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.3 Hz, 1H, CH _{ind}), 6.61 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.3 Hz, 1H, CH _{ind}), 4.48 (s), 4.42 (s, 1H, CH), 4.20 (s, 1H, CH), -0.05 (s), 0.21 (s, 3H, CH ₃)	144.8, 144.5, 144.4, 140.9 (C _q) ^{c)} , 135.0, 134.3, 133.9, 130.4, 130.3, 129.6, 129.3, 127.1, 127.0, 126.2, 126.2, 125.7, 125.3, 124.5, 124.4, 124.1, 124.0, 123.4, 123.0, 121.5, 121.4, 120.1, 120.0, 43.1, 43.0, 41.6, 41.1 (CH) ^{c)} , -8.4, -9.0 (CH ₃)	0.7, -0.3
 15/15* ^{d)}	7.85 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 2H), 7.70–7.60 (2H) ^{b)} , 7.36–7.00 (11H) ^{b)} , 6.95–6.88 (2H) ^{b)} , 6.38 (s), 6.25 (s, 1H, CH _{ind}), 6.00 (m, =CH), 5.87 (m, 1H, =CH), 5.09 (m, 2H, =CH ₂), 4.44 (s), 4.38 (s, 1H, CH), 4.05 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.7 Hz, 1H), 3.30 (m, 2H, CH ₂), -0.12 (s), -0.24 (s, 3H, CH ₃)	145.0, 144.7, 144.6, 144.4, 140.9, 140.8 (C _q) ^{c)} , 135.7 (=CH), 134.2, 133.9, 132.7, 132.2, 129.7, 129.3, 129.1, 127.0, 126.8, 126.1, 126.0, 125.6, 125.6, 125.0, 124.9, 124.4, 124.4, 124.3, 124.2, 124.0, 123.3, 122.9, 120.0, 120.0, 119.9, 119.9, 119.5 (CH) ^{c)} , 116.0, 115.8 (=C ₂), 41.5, 41.3, 41.1, 40.9 (CH), 32.4, 32.3 (CH ₂), -9.1, -9.5 (CH ₃)	1.0, 0.5
 16/16* ^{d)}	7.82–7.77 (2H) ^{b)} , 7.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.1 Hz, 1H), 7.41–7.08 (11H) ^{b)} , 7.01 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.4 Hz, 1H), 6.87 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.7 Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.8 Hz, 2H), 6.24 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.1 Hz), 6.18 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.1 Hz, 1H, CH _{ind}), 5.84 (m, 1H, =CH), 5.01 (m, 2H, =CH ₂), 4.45 (s), 4.38 (s, 1H, CH), 4.01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.6 Hz, 1H, CH), 2.52 (m, 2H, CH ₂), 2.15 (m, 2H, CH ₂), 1.64–1.43 (4H) ^{b)} , -0.1 (s), -0.3 (s, 3H, CH ₃)	145.1, 145.0, 144.5, 143.2, 143.1, 140.7 (C _q) ^{c)} , 138.9, 138.8 (=CH), 134.2, 133.8, 129.3, 129.1, 128.6, 128.1, 127.0, 126.8, 126.1, 126.0, 125.5, 124.9, 124.9, 124.4, 124.4, 124.3, 124.2, 123.8, 123.3, 122.9, 120.0, 119.9, 119.9, 119.8, 119.3, 119.2 (CH), 114.3, 114.3 (=CH ₂), 41.4, 41.1, 41.0, 40.8 (CH), 33.6, 29.0, 28.8, 27.9, 27.5, 27.5 (CH ₂) ^{c)} , -9.0, -9.5 (CH ₃)	0.9, 0.1

Tabelle 2 (Continued)

	$^1\text{H-NMR}^a)$	$^{13}\text{C-NMR}^a)$	$^{29}\text{Si-NMR}^a)$
 17	7.65–7.54 (4H) ^{b)} , 7.38 (m, 1H), 7.27–7.14 (9H) ^{b)} , 7.04–6.98 (4H) ^{b)} , 6.96–6.90 (4H) ^{b)} , 6.78 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.4 Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.4 Hz, 1H, CH _{ind}), 6.71 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 5.4 Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.4 Hz, 1H, CH _{ind}), 4.79 (s, 1H, CH), 4.56 (s, 1H, CH)	144.9, 143.9, 143.8, 143.8, 141.1, 140.9 (C _q), 135.3, 135.2, 133.7, 130.8 (CH), 129.5 (C _q), 129.4, 129.4 (CH), 129.1 (C _q), 126.7, 126.0, 125.6, 125.6, 125.2, 124.6, 123.9, 123.4, 121.3, 119.8, 41.9, 39.7 (CH) ^{c)}	–4.3
 18	7.72–7.51 (4H) ^{b)} , 7.36 (m, 1H), 7.23–7.10 (10H) ^{b)} , 6.99–6.84 (8H) ^{b)} , 6.44 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.7 Hz, 2H), 5.70 (m, 1H, =CH), 4.91 (m, 2H, =CH ₂), 4.77 (s, 1H, CH), 4.45 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.7 Hz, 1H), 3.09 (m, 2H, CH ₂)	144.9, 144.6, 141.7, 141.4, 141.2 (C _q) ^{c)} , 135.6 (=CH), 135.3, 135.1, 129.3, 129.2, 128.7, 126.6, 125.9, 125.5, 125.4, 124.9, 124.6, 124.5, 123.9, 123.5, 119.7, 119.4 (CH) ^{c)} , 115.8 (=CH ₂), 40.2, 39.6 (CH), 32.6 (CH ₂)	–4.0
 19	7.65–7.42 (4H) ^{b)} , 7.23–6.95 (11H) ^{b)} , 6.88–6.81 (4H) ^{b)} , 6.76–6.73 (3H) ^{b)} , 6.28 (s, 1H, CH _{ind}), 5.64 (m, 1H, =CH), 4.85 (m, 2H, =CH ₂), 4.63 (s, 1H, CH), 4.31 (s, 1H, CH), 2.28 (m, 2H, CH ₂), 1.95 (m, 2H, CH ₂)	145.1, 144.5, 143.9, 143.8, 143.2, 141.1, 141.0 (C _q), 138.2 (=CH), 135.2, 135.1 (CH), 129.9, 129.4 (C _q), 129.2, 129.2, 127.8, 126.6, 125.9, 125.5, 125.5, 125.4, 124.9, 124.6, 124.5, 123.9, 123.5, 119.7, 119.1 (CH) ^{c)} , 114.4 (=CH ₂), 40.0, 39.6 (CH), 32.4, 27.0 (CH ₂)	–4.2
 20	7.55–7.38 (4H) ^{b)} , 7.21–6.97 (10H) ^{b)} , 6.87–6.81 (4H) ^{b)} , 6.75–6.72 (4H) ^{b)} , 6.25 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.6 Hz, 1H, CH _{ind}), 5.65 (m, 1H, =CH), 4.84 (m, 2H, =CH ₂), 4.64 (s, 1H, CH), 4.29 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.6 Hz, 1H, CH), 2.21 (m, 2H, CH ₂), 1.83 (m, 2H, CH ₂), 1.31 (m, 2H, CH ₂)	145.3, 144.8, 143.8, 143.8, 143.6, 141.1, 141.0 (C _q), 138.7 (=CH), 135.2, 135.0 (CH), 129.9, 129.3 (C _q), 129.2, 129.2, 127.7, 126.6, 125.9, 125.5, 125.4, 124.9, 124.6, 124.5, 123.8, 123.4, 119.7, 119.2 (CH) ^{c)} , 114.5 (=CH ₂), 39.9, 39.6 (CH), 33.6, 27.5, 27.0 (CH ₂)	–4.3
 21	7.65–7.51 (4H) ^{b)} , 7.35–7.11 (11H) ^{b)} , 7.00–6.85 (8H) ^{b)} , 6.37 (s, 1H, CH _{ind}), 5.78 (m, 1H, =CH), 4.98 (m, 2H, =CH ₂), 4.77 (s, 1H, CH), 4.42 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.5 Hz, 1H, CH), 2.31 (m, 2H, CH ₂), 2.01 (m, 2H, CH ₂), 1.38–1.32 (4H) ^{b)}	145.3, 144.6, 143.8, 141.1, 140.9 (C _q) ^{c)} , 139.0 (=CH), 135.3, 135.1 (CH), 129.8, 129.4 (C _q), 129.3, 129.2, 127.6, 126.6, 125.9, 125.5, 125.4, 124.9, 124.6, 124.5, 123.8, 123.5, 119.7, 119.2 (CH) ^{c)} , 114.3 (=CH ₂), 39.9, 39.7 (CH), 33.6, 29.0, 27.9, 27.5 (CH ₂)	–4.2
 22	4.65–4.55 (4H) ^{b)} , 7.35–7.16 (10H) ^{b)} , 6.99–6.85 (8H) ^{b)} , 5.80 (m, 1H, =CH), 4.97 (m, 2H, =CH ₂), 4.80 (s, 1H, CH), 4.62 (s, 1H, CH), 2.02 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 14.0 Hz, 7.5 Hz, 2H, CH ₂), 1.41–1.20 (4H) ^{b)} , 0.62 (m, 2H, CH ₂), 0.10 (s, 3H, CH ₃), 0.06 (s, 3H, CH ₃)	148.5, 144.8, 143.8, 143.7 (C _q), 143.3 (CH), 143.0, 141.1, 140.8 (C _q), 139.1, 135.2, 135.1, 134.9 (CH), 129.6 (C _q), 129.4, 129.3 (CH), 129.1 (C _q), 127.6, 126.7, 126.0, 125.6, 125.5, 125.0, 124.7, 124.5, 123.6, 123.5, 122.3, 119.8 (CH), 114.1 (CH ₂), 43.8, 39.7 (CH), 33.4, 32.7, 23.3, 15.3 (CH ₂), –2.9, –3.0 (CH ₃)	–4.3, –8.3

222

Tabelle 2 (Continued)

	¹ H-NMR ^{a)}	¹³ C-NMR ^{a)}	²⁹ Si-NMR ^{a)}
 23/23* ^{d)}	8.15–7.93 (2H) ^{b)} , 7.73–7.31 (10H) ^{b)} , 7.01 (m), 6.82 (m, 1H), 6.54 (m, 0.2H, CH _{ind}), 6.38 (m, 0.2H, CH _{ind}), 5.84 (m, 1H, =CH), 5.08 (m, 2H, =CH ₂), 4.41 (s), 4.29 (s), 4.25 (s), 4.22 (s, 1H, CH), 3.74 (s), 3.70 (s, CH _{ind}), 3.61 (s, 1H, CH _{2,ind}), 2.01 (m, 2H, CH ₂), 1.48–1.40 (4H) ^{b)} , 1.12 (m, 2H, CH ₂), 0.15 (s), 0.04 (s), –0.20 (s), –0.21 (s, 3H, CH ₃)	147.8 (C _q), 146.8 (CH), 145.0, 144.5, 144.5, 141.7, 140.7 (C _q) ^{e)} , 138.7 (=CH), 135.0, 129.4, 126.2, 125.9, 125.5, 125.3, 125.0, 124.3, 123.7, 122.9, 122.1, 121.2, 120.1, 119.8 (CH), 114.2 (=CH ₂), 43.1, 43.0 (CH), 41.0 (CH ₂), 40.9, 40.7, 39.6 (CH), 34.1, 33.2, 33.1, 33.0, 33.0, 32.5, 32.5, 32.4, 23.1, 22.8, 12.3, 11.6, 10.9 (CH ₂), –7.0, –7.1, –7.2, –7.9 (CH ₃)	7.1

^{a)} in CDCl₃ (gesättigte Lösung) bei 25°C. ^{b)} Als Verschiebungsbereich angegeben wegen Resonanzüberlagerungen. ^{c)} ¹³C-NMR-Signale nicht vollständig separiert aufgrund von Resonanzüberlagerungen. ^{d)} Die vollständige spektroskopische Aufklärung der Isomergemische der Ligandenvorstufen wurde nicht durchgeführt.

gering. Keinen erkennbaren Unterschied in den Molekulargewichten der Polyethylene ergibt die Substitution einer Methylgruppe gegen nur eine Phenylgruppe am Brückenelement (siehe Tabellen 5 und 6).

Die starke Abschwächung des 'Phenyleffekts' bei der Substitution des Brückenkohlenstoffatoms durch Silicium weist auf einen sterischen Effekt hin, da Si-verbrückte Komplexe nicht so gespannt sind wie C₁-verbrückte.

Die Schmelzenthalpien und Schmelztemperaturen lassen keinen Einfluß des Brückensubstituenten erkennen. Die Schmelztemperaturen liegen im Bereich von 134.0–141.0°C, die Schmelzenthalpien bei 120 ± 10 J g^{–1} (≡ Kristallisationsgrade von 38–45% [23]) und sind damit tendenziell um 10 J g^{–1} höher als bei den C₁-verbrückten Komplexen [8] (Abb. 9).

Die Abb. 10 und 11 verdeutlichen den Einfluß der Kettenlänge eines ω-Alkenylsubstituenten in der 3-Position des Indenylidenliganden auf die Polymerisationsaktivitäten der jeweiligen Katalysatoren und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren. Die Daten der isopropylidenverbrückten Fluorenyliden-Indenyliden-Komplexe und der diphenylsilylenverbrückten Fluorenyliden-Indenyliden-Komplexe sind in den folgenden Abbildungen aufgetragen.

In entsprechenden Metallocendichloridkomplexen befindet sich die 3-Position des Indenylidenliganden unterhalb eines Chloratoms und damit in unmittelbarer Nähe der Koordinationsphäre des Metalls. Die gegenüberliegende Seite ist durch den anellierten Benzoring des Fluorenylidenliganden abgeschirmt. Für die wachsende Polymerkette bleibt vorzugsweise nur die 'benzofreie' Seite übrig, so daß man von einer 'chain-stationary-insertion' [22] ausgehen kann. Die unsubstituierten Metallocenkomplexe besitzen nach der Aktivierung die geringsten Polymerisationsaktivitäten. Durch die Einführung eines Allylsub-

stituenten in die Position 3 des Indenylidenliganden erhöht sich die Aktivität gegenüber dem unsubstituierten Komplex. Mit Butenyl- und Pentenylsubstituenten konnten die Aktivitäten nochmals gesteigert werden, während die Einführung eines Hexenylrestes zu einem Abfall der Polymerisationsaktivität führt. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethylene hängen ebenfalls von der Kettenlänge des ω-Alkenylsubstituenten ab, wobei mit den hexenylsubstituierten Komplexen/MAO die höchsten Werte erreicht wurden.

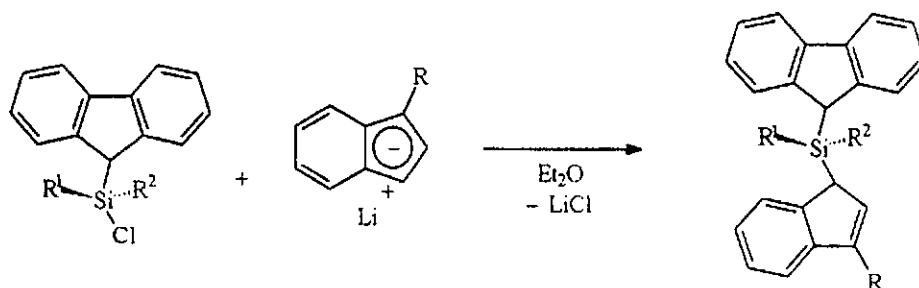
3. Experimenteller Teil

3.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen die Geräte Jeol JNM-EX 270 E, Bruker ARX 250 und Bruker DRX 500 zur Verfügung. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und routinemäßig in CDCl₃ bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels (δ = 7.24 ppm für CHCl₃, bei den ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal (δ = 77.0 ppm für CDCl₃ und bei den ²⁹Si-NMR-Spektren auf TMS extern (δ = 0.0 ppm).

3.2. Massenspektroskopie

Routinemessungen erfolgten an einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV). GC/MS-Spektren wurden an einem Varian 3700-Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Varian MAT 312-Massenspektrometer, aufgenommen.



Schema 2. Allgemeine Synthese von Tetraorganylsilanen.

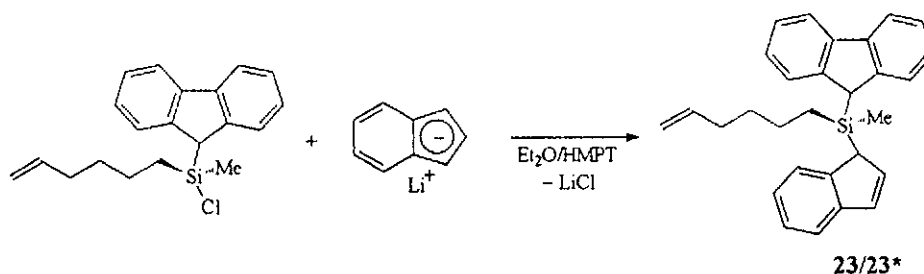


Abb. 3. Synthese der Verbindung 23/23*.

3.3. Gaschromatographie

Zur Analyse organischer Verbindungen wurde ein Gaschromatograph Carlo Erba HRGC mit Flammenionisationsdetektor verwendet. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen J&W Fused-Silica-Säule (DB1, Filmdicke 0.25 μm) ausgerüstet. Als Trägergas diente Helium; der Fluß durch die Säule betrug 3.8 ml min⁻¹, Split 1:30. Septumpspülung 1.3 ml min⁻¹. Folgendes Temperaturprogramm wurde routinemäßig angewendet: 3 min bei 50°C (Startphase), 5 K min⁻¹ (Aufheizphase), 15 min bei 310°C (Plateauphase). Die Retentionszeit wurde in Sekunden angegeben.

3.4. Synthese von 9-Fluorenyldi(methyl)chlorsilan (1)

2.06 g (120 mmol) Fluorenyllithium werden zu einer Lösung aus 23.3 g (180 mmol) Dimethyldichlorsilan in 700 ml Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Natriumsulfat filtriert, der Rückstand auf der Fritte dreimal mit 150 ml Pentan gewaschen. Das Filtrat wird auf 150 ml eingeeengt und bei -30°C kristallisiert. Die hellgelben Kristalle werden mit Pentan gewaschen. Ausbeute: 24.8 g (80%).

3.5. Synthese von 9-Fluorenylmethylphenylchlorsilan (2)

2.06 g (120 mmol) Fluorenyllithium werden zu einer Lösung aus 29.3 ml (180 mmol) Dimethyldichlorsilan in 700 ml Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Natriumsulfat filtriert, der Rückstand dreimal mit 150 ml Pentan gewaschen. Das

Filtrat wird auf 150 ml eingeeengt und bei -30°C kristallisiert. Die hellgelben Kristalle werden mit Pentan gewaschen. Ausbeute: 30.8 g (80%). GC: 2350 s.

3.6. Synthese von 9-Fluorenyldi(phenyl)chlorsilan (3)

2.06 g (120 mmol) Fluorenyllithium werden zu einer Lösung aus 23.3 g (180 mmol) Diphenyldichlorsilan in 700 ml Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird eingedampft, der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung über Natriumsulfat filtriert und auf 150 ml eingeeengt. Die Kristallisation erfolgt bei -30°C. Ausbeute: 36.8 g (80%).

3.7. Synthese von 9-Fluorenyl-5-hexenylmethylchlorsilan (4)

Eine Suspension aus 1.03 g (60.2 mmol) Fluorenyllithium in 100 ml Pentan wird mit 11.8 g (60.2 mmol) Hexenylmethyldichlorsilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel eingedampft. Dieses Rohprodukt (rötliches Öl) wurde für die weitere Reaktion eingesetzt. Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt): 90%. GC: 2330 s.

3.8. Allgemeine Synthesevorschrift für die dimethylsilylenverbrückten Ligandenvorstufen 5–13

10 mmol des jeweiligen ω -alkenyl- bzw. alkylsubstituierten Indenderivates in 60 ml Diethylether werden mit 6.25 ml *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt und mindestens vier Stunden gerührt. Zu dieser Lösung werden bei -78°C 2.58 g (10 mmol) 9-Fluorenyldimethylchlorsilan gegeben und über Nacht

237

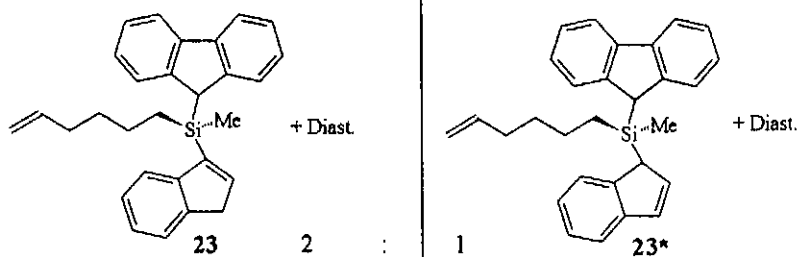


Abb. 4. Isomere von 23/23*.

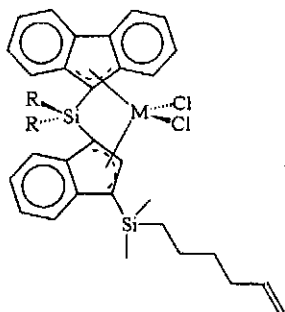
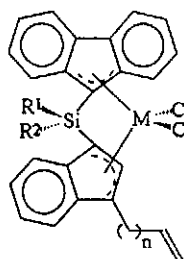
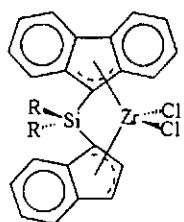
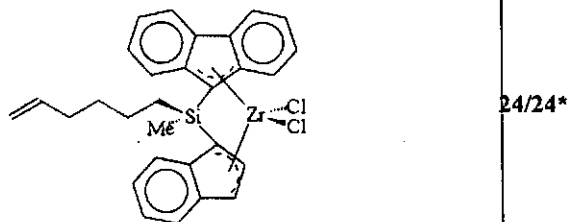


Abb. 5. Übersicht über die dargestellten Metallocendichoridkomplexe.