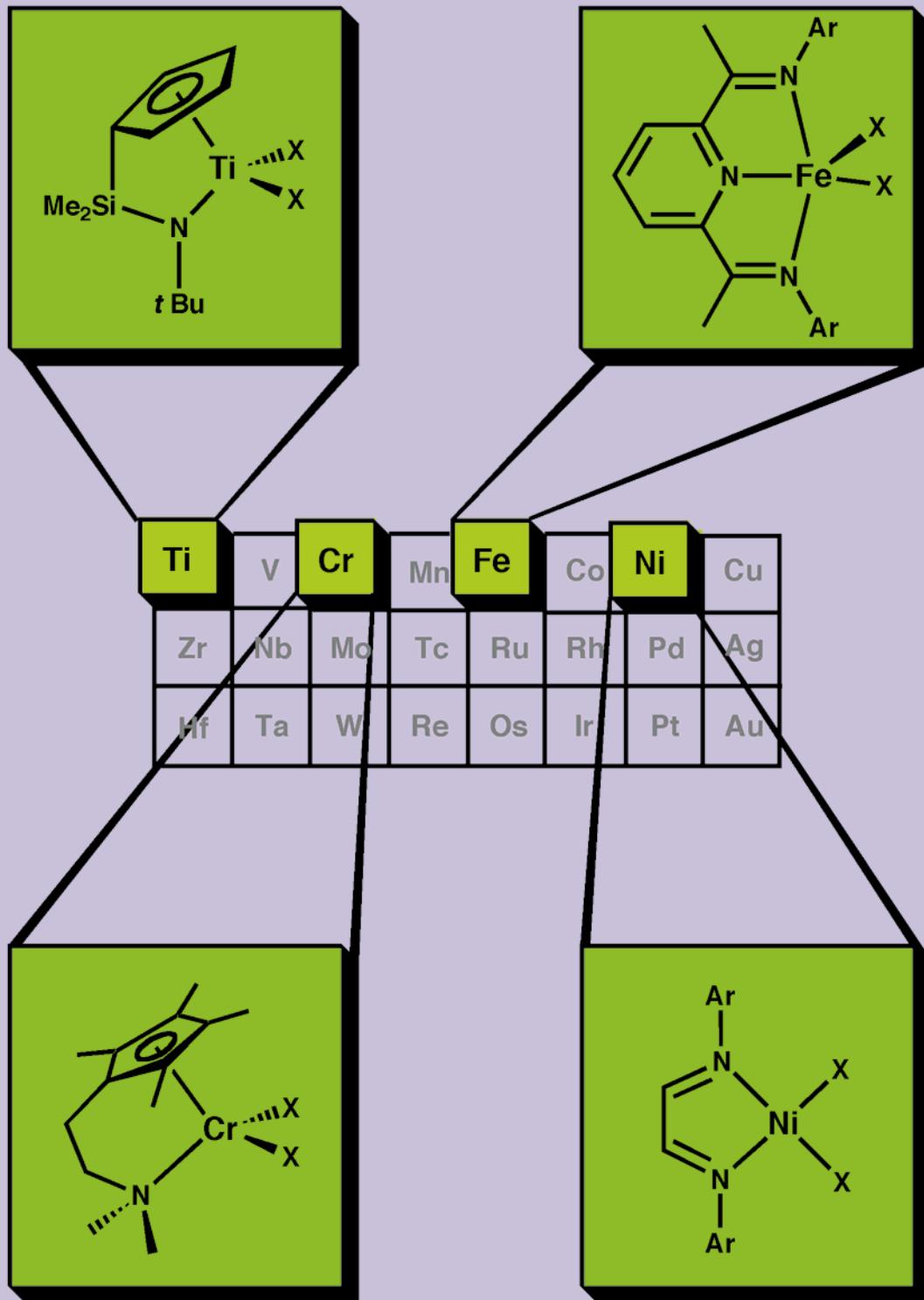


Nicht-Metallocen-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation : hochaktive Komplexe aus der ersten Übergangsmetallreihe



Auf der Suche nach einer neuen Generation von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation: „Leben“ jenseits der Metallocene

George J. P. Britovsek, Vernon C. Gibson* und Duncan F. Wass

Die Einführung wohldefinierter, „Single-site“-Organoobergangsmetallkatalysatoren zur Olefinpolymerisation in den frühen achtziger Jahren veranschaulichte die Möglichkeiten, die Eigenschaften von Standard-Polymerprodukten wie Polyethylen und Polypropylen zu kontrollieren und erheblich zu verbessern. Metallocen- und Halbsandwich-Titanamid-Komplexe der 4. Gruppe („Constraint-geometry“-Katalysatoren) standen in vorderster Linie dieser Entwicklungen, und nun, in den späten neunziger Jahren, finden diese Katalysatoren immer mehr ihren Weg in kommerzielle Prozesse. Es ist jedoch allgemein aner-

kannt, daß keine einzelne Klasse von Katalysatoren in der Lage sein wird, alle makromolekularen Parameter zu kontrollieren, die für einen weiten und vielfältigen Bereich polyolefinischer Produkte relevant sind. Im Laufe der letzten Jahre entwickelte sich daher sowohl in akademischen als auch industriellen Forschungslabors eine intensive Suche nach Katalysatoren einer neuen Generation. Einige der bemerkenswertesten neueren Entwicklungen ergaben sich bei den Systemen der späten Übergangsmetalle. Insbesondere die Entdeckung außerordentlich aktiver Katalysatoren auf Eisenbasis, ein Metall, das noch nie auf

diese Art eingesetzt worden war, wies den Weg zu weiteren, technologisch bedeutenden Fortschritten auf diesem Gebiet. Im folgenden illustrieren wir die entscheidenden Fortschritte, die sich bei der Entdeckung und Entwicklung von Metallocenkatalysatoren, die nicht zur 4. Gruppe gehören, ergaben, wobei wir zeigen werden, daß es jenseits der Metallocene der 4. Gruppe „Lebenszeichen“ gibt.

Stichwörter: Homogene Katalyse • Olefine • Polymerisationen • Übergangsmetalle

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Die vergangenen 15 Jahre zeugen von gewaltigen Fortschritten in Design und Anwendung metallorganischer Komplexe als Katalysatoren zur α -Olefinpolymerisation, von denen viele bereits die ersten Stufen der kommerziellen Verwertung erreicht haben. Diese Entwicklungen entstanden aus einem tieferen Verständnis der Faktoren, die wichtig sind, um polymerisationsaktive Metallzentren zu stabilisieren und deren Aktivität und Selektivität zu kontrollieren; dazu kommt die industriell wichtige Entdeckung, daß Methylalumoxan(MAO)-Cokatalysatoren zu hochaktiven und langlebigen Katalysatorsystemen führen. Bis heute standen Metallocen- (**A**) und verwandte Katalysatorsysteme der 4. Gruppe

wie die Halbsandwich-Amid-Katalysatoren oder „Constraint-geometry“-Katalysatoren (**B**) in vorderster Linie dieser Entwicklungen (Schema 1).



Schema 1. Metallocene der 4. Gruppe (**A**) und „Constraint-geometry“-Katalysatoren (**B**).

Jedoch erscheint die Suche nach neuen Katalysatoren keineswegs vorbei zu sein. Angetrieben durch den Wunsch der Industrie, eine immer größere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu erhalten und die Produktpalette auf neue Monomerkombinationen auszudehnen, schreitet die Suche nach immer neuen, hochaktiven, selektiven und gegenüber vielen funktionellen Gruppen toleranten Katalysatorsystemen immer schneller voran. Im

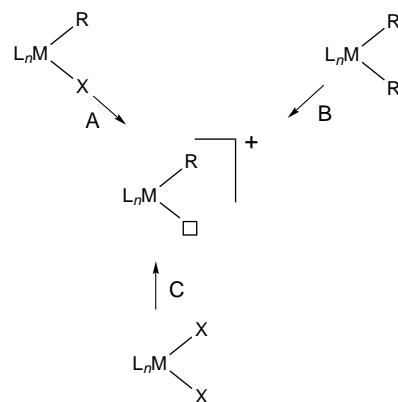
[*] Prof. Dr. V. C. Gibson, Dr. G. J. P. Britovsek, D. F. Wass
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
Exhibition Road, South Kensington,
London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-5945810
E-mail: v.gibson@ic.ac.uk

folgenden werden wir die in jüngerer Zeit bei der Suche nach neuen Katalysatoren gemachten Fortschritte beleuchten, wobei wir uns in erster Linie auf das Design von Ligand-Metall-Komplexen und die Katalysatoraktivität konzentrieren und nicht auf die Eigenschaften der resultierenden polymeren Materialien. Wir werden ein einfaches Klassifikationsschema skizzieren, aus dem Ligand-Metall-Kombinationen abgeleitet werden können, die zu aktiven Katalysatoren führen. Auf Variationen von Metallocen-Katalysatorsystemen der 4. Gruppe gehen wir hier nicht ein, da diese andernorts ausführlich in Übersichtsartikeln beschrieben wurden.^[1-7]

1.2. Die aktive Stelle

Generell herrscht Einigkeit darüber, daß die bei der Olefinpolymerisation katalytisch aktive Spezies ein koordinativ ungesättigter kationischer Alkylkomplex $[L_nMR]^+$ ist, der durch mehrere Liganden L stabilisiert wird (Schema 2). Verbindungen dieser Art lassen sich nach mehreren Methoden herstellen; in Schema 2 sind drei Routen (A–C) gezeigt.

Routen A beinhaltet die Abspaltung eines anionischen Liganden, z.B. eines Halogenids, und dessen Substitution durch ein „nichtkoordinierendes“ Anion durch eine Salzeliminierung. In der Regel werden für die späteren Übergangsmetalle $Na[B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_4]$ ^[8] oder Silbersalze wie $AgBF_4$ oder $AgOSO_2CF_3$ ($AgOTf$) eingesetzt. Routen B beinhaltet die Abspaltung eines Alkylliganden oder, strenger, eines Alkylanions. Für diese Liganden eingesetzte Reagentien sind z.B. $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$, $[H(OEt_2)_2][B\{3,5-(CF_3)_2C_6H_3\}_4]$ ^[8] oder $B(C_6F_5)_3$. Während das Tritylreak-



Schema 2. Routen zur katalytisch aktiven Spezies $[L_nMR]^+$ (Einzelheiten siehe Text). □ steht für eine koordinativ ungesättigte Stelle.

gens das Anion abstrahiert, entfernen das Aniliniumsalz und die Säure den Alkylgruppen durch Protonierung. Im Fall von $B(C_6F_5)_3$ wird der Alkylgruppen nur teilweise abgespalten, was zu einer „kationartigen“ katalytischen Spezies führt.^[9, 10] Der Einsatz von Perfluorphenyl-substituierten Boranen und Boraten als Cokatalysatoren wurde vor kurzem in Übersichtsartikeln beschrieben.^[11] Routen C ist ein kombinierter Alkylierungs- und Abspaltungsprozeß, der erreicht werden kann, wenn man einen Dihalogenid-Prokatalysator zuerst mit einem Alkylierungsmittel und dann mit einem der erwähnten alkylabstrahierenden Reagenzien, z.B. mit einer Trialkylaluminiumverbindung und dann mit $B(C_6F_5)_3$, umsetzt. Einige Reagenzien können beide Vorgänge bewirken, z.B. Alkylaluminumhalogenide und speziell Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Obwohl die Struktur von MAO noch weitgehend unbekannt ist, sind die damit erzielten hohen

Vernon C. Gibson, geboren 1958 in Grantham (England), studierte Chemie an der University of Sheffield, bevor er an die University of Oxford wechselte, wo er 1983 bei M. L. H. Green mit einer Arbeit über die Koordinations- und die metallorganische Chemie der frühen Übergangsmetalle promovierte. Danach forschte er zwei Jahre als NATO-Postdoc bei J. E. Bercaw am California Institute of Technology, bevor er nach England zurückkehrte, wo er 1986 an der Durham University eine Professur in Chemie annahm. 1993 wurde er auf einen von BP Chemicals geförderten Lehrstuhl für Chemie in Durham berufen. 1995 wechselte er mit seiner Arbeitsgruppe an das Imperial College in London, wo er Direktor des Centre for Catalysis and Advanced Materials ist.



V. C. Gibson



G. J. P. Britovsek



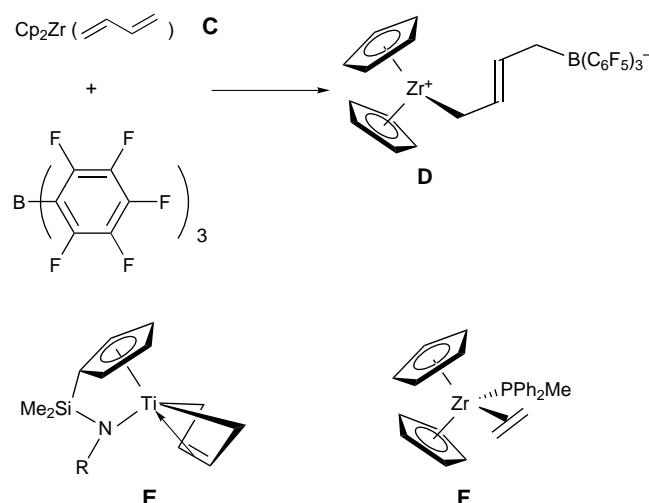
D. F. Wass

George J. P. Britovsek, geboren 1966 in Heerlen (Niederlande), studierte Chemie an der Technischen Universität Aachen. 1993 promovierte er hier bei W. Keim. Er forschte dann zwei Jahre als Postdoc bei K. J. Cavell an der University of Tasmania (Australien) und schloß sich 1996 der Gruppe von V. C. Gibson am Imperial College in London an.

Duncan F. Wass, geboren 1973 in Leicester (England), studierte Chemie an der Durham University und wechselte 1995 zum Imperial College, wo er unter der Leitung von V. C. Gibson an seiner Doktorarbeit arbeitet.

Aktivitäten und langen Lebenszeiten der Katalysatoren, gut dokumentiert und immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung.^[12–15]

Neben diesen klassischen Aktivierungsmethoden wurde von Erker et al. eine alternative Vorgehensweise zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies eingeführt.^[16] Die Umsetzung eines $[Cp_2Zr(\text{butadien})]$ -Komplexes (**C**) mit $B(C_6F_5)_3$ führt zu einem Metallocen-Borat-Betainsystem (**D**), das bei der Olefinpolymerisation hochaktiv ist (Schema 3).^[17, 18] In diesen Systemen werden die kationischen und anionischen Teile im gleichen Molekül, dem „zwitterionischen Metallocen“, kombiniert.^[19] Unabhängig davon zeigten Devore und Mitarbeiter, daß die gleichen Prinzipien für die „Constraint-geometry“-Titankomplexe **E** gelten.^[20] Piers und Mitarbeiter zeigten vor kurzem, daß einfache Alkene, z. B. koordiniertes Ethylen in $[Cp_2Zr^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ **F**, ebenfalls mit $B(C_6F_5)_3$ unter Bildung eines zwitterionischen Metallocens reagieren, das in der Lage ist, die Olefinpolymerisation zu initiieren.^[21]



Schema 3. Der zwitterionische Ansatz zu aktiven Polymerisationskatalysatoren.

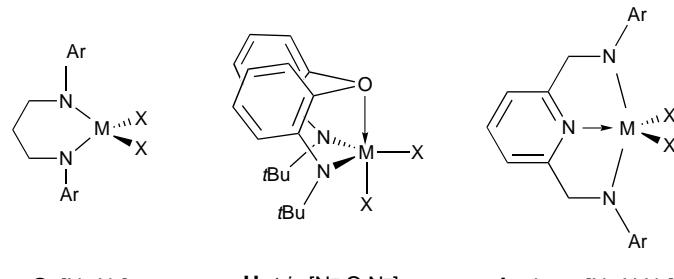
In diesem Übersichtsartikel gehen wir, außer in jenen Fällen, wo über wohldefinierte Katalysatoren berichtet wird, nicht detailliert auf die jeweils verwendete Aktivierungsmethode ein. Der bei weitem gebräuchlichste Ansatz bestand in der Aktivierung einer Dialkyl- oder Dihalogenidvorstufe mit MAO. In diesen Fällen wird die Alkyl- oder Halogenidgruppe allgemein als X bezeichnet.

1.3. Liganden

Die Liganden der polymerisationsaktiven Metallkomplexe spielen vier wichtige Rollen: 1) Kontrolle der Metallkoordinationszahl, 2) Kontrolle der Koordinationsgeometrie des Metalls, 3) Kontrolle der formalen Oxidationszahl des Metalls und 4) sterischer Schutz des aktiven Zentrums und Einfluß auf die (Stereo-) Selektivität. Um dem Leser zu helfen, polymerisationsaktive Metall-Ligand-Kombinationen in Kategorien einzuteilen und dadurch mögliche Wege zum Kata-

lysatordesign aufzuzeigen, benutzten wir ein einfaches System zur Klassifizierung von Liganden, das die Einteilung der Liganden nach Zahl und Art der Donoratome und der Ladung des Liganden ermöglicht; darüber hinaus gibt dieses System auch einen Hinweis darauf, welches der am Metall befindlichen Ligandenatome die formale Ladung trägt.

Man betrachte z. B. die Reihe der aktiven Zirconium-Prokatalysatoren **G–I** (Schema 4). Je nach Wahl der dianionischen Diamid-Chelatliganden können Dichlorozirconium(IV)-Fragmente entweder in einer pseudotetraedrischen



Schema 4. Einige Zirconium(IV)-Prokatalysatoren, die die Ligandklassifizierungen illustrieren.

(**G**) oder verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung (**H** und **I**) stabilisiert werden. Darüber hinaus beeinflußt die Wahl einer Ether- oder Pyridylbrücke die relativen Anordnungen der am Metall befindlichen Atome, was im Fall von **H** zu einer trigonalen Anordnung des N-, O- und N-Atoms des Liganden führt, bei der das O-Atom die axiale Position der trigonalen Bipyramide einnimmt. Dagegen ist im Fall von **I** das dreizähnige N,N,N-Chelat planar, wobei für die Chloroliganden die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide bleiben. Die Liganden in **G–I** kann man mit $[N^-, N^-]$, $trig-[N^-, O, N^-]$ bzw. $planar-[N^-, N, N^-]$ bezeichnen. Solche Beschreibungen befinden sich neben den graphischen Darstellungen der diskutierten Prokatalysatoren, werden allerdings nicht weiter diskutiert.

1.4. Katalysatoraktivität

Der vorliegende Übersichtsartikel konzentriert sich hauptsächlich auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators bei der Ethylenpolymerisation, obwohl auch auf die Polymerisation anderer α -Olefine hingewiesen wird, sofern über sie berichtet wurde. Beim Vergleich der Katalysatoraktivitäten, über die von verschiedenen Forschungsgruppen berichtet wird, ist ein gesundes Mißtrauen angebracht, da experimentell bestimmte Werte stark von den genauen Reaktionsbedingungen, darunter Rührgeschwindigkeit und Bauweise des Reaktors, abhängen. Ebenso erhält man oft wenig oder überhaupt keine Informationen über das kinetische Profil oder die Lebenszeit des Katalysators, was zur Folge hat, daß ein kurzer Polymerisationsdurchlauf mit einem Katalysator, der nur 30 Sekunden aktiv ist, bevor er inaktiv wird, im Vergleich zu einer Aktivität, die sich auf einen einstündigen Durchlauf bezieht, zu einem überhöhten Gütegrad führt. Informationen

über das kinetische Profil des Katalysators sind insofern sehr nützlich, als daß sie die Wahl der am besten geeigneten Reaktionsbedingungen ermöglichen; so benötigen Katalysatoren in Lösung allgemein kürzere Reaktorverweilzeiten als ein geträgerter Katalysator für eine Gasphasenreaktion.

Um ein Gefühl dafür zu vermitteln, wie aktiv ein Katalysator im Vergleich zu anderen Systemen ist, haben wir die in der Literatur verfügbaren Werte der Aktivität jeweils in $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ angegeben und die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Güte eingestuft (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einstufung der Effizienz eines Katalysators nach seiner Aktivität.

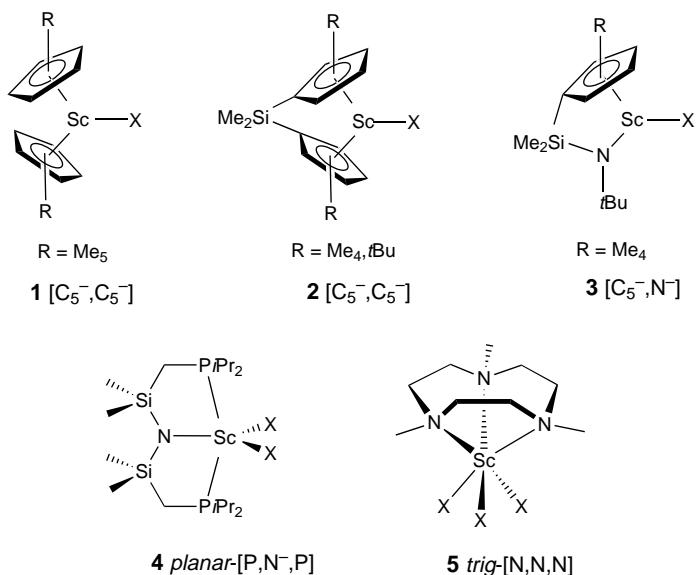
Einstufung	Aktivität [$\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$]
sehr niedrig	< 1
niedrig	1–10
mäßig	10–100
hoch	100–1000
sehr hoch	> 1000

2. Katalysatoren mit Metallen der 3. Gruppe und Seltenerdmetallen

2.1. Katalysatoren mit Metallen der 3. Gruppe

Neutrale Alkylkomplexe der 3. Gruppe (Scandium, Yttrium) sind isoelektronisch mit kationischen Alkylkomplexen der 4. Gruppe (z. B. $[\text{Cp}_2\text{ScR}]$ und $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$). Beim Design von Olefinpolymerisationskatalysatoren der 3. Gruppe hat man sich diese Analogie zunutze gemacht, wie am Beispiel der in Schema 5 und 6 dargestellten Komplexe gezeigt wird.

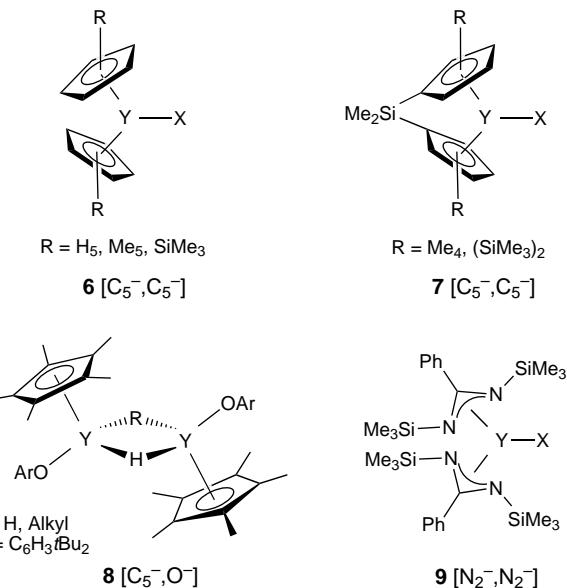
Ein potentiell bedeutender Vorteil von Katalysatoren der 3. Gruppe ist, daß sie nur aus einer Komponente bestehen; ein Cokatalysator ist nicht nötig. Im allgemeinen sind die neutralen Alkylkomplexe $[\{\text{L}_2\text{MR}\}]_2$ im festen Zustand und in Lösung dimer und reagieren mit H_2 unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Hydriden $[\{\text{L}_2\text{MH}\}]_2$. Monomere Komplexe wurden durch Einsatz sehr sperriger Liganden oder die Addition eines Donorliganden erhalten. Die allgemein niedrige Olefinpolymerisationsaktivität von Scandiumkomplexen wie **1**–**3** (Schema 5) ermöglichte detaillierte mechanistische Untersuchungen des Polymerisationsprozesses.^[22–26] Mono(pentamethylcyclopentadienyl)alkoxyscandium-Verbindungen wiesen keine Polymerisationsaktivität auf, was möglicherweise durch die Bildung eines sauerstoffverbrückten Komplexes bedingt ist;^[27] dies steht im Gegensatz zu dem, was man bei den analogen Yttriumkomplexen feststellte (siehe unten).^[28] Ein anionischer Scandiumkomplex mit einem dianionischen Dicarbollidliganden erwies sich als bemerkenswert unreaktiv gegenüber Ethylen,^[29] ähnlich verhielt sich der analoge neutrale Titankomplex.^[30] Die meisten der Ligandsysteme, die bei Katalysatoren der 3. Gruppe eingesetzt werden, enthielten Liganden, die sich bei Systemen der 4. Gruppe als erfolgreich erwiesen haben, obwohl die Metalle der 3. Gruppe in der Regel viel weniger gut erforscht sind. Kürzlich wurden Scandium-Prokatalysatoren mit drei-



Schema 5. Scandiumkomplexe als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.

ähnlichen Liganden beschrieben: Einer besaß einen monoanionischen *planar*-[P,N[−],P]-Amiddiphosphanliganden (**4**) und der andere einen neutralen *trig*-[N,N,N]-Triazacyclonanliganden (**5**). Beide können Ethylen polymerisieren, wenn auch für die Aktivität keine Werte angegeben wurden.^[31, 32]

Das Design von Liganden der Organoyttriumkatalysatoren zur Olefinpolymerisation folgte ebenfalls den Tendenzen der Katalysatoren der 4. Gruppe (Schema 6). Die Bis(cyclopentadienyl)komplexe **6** waren die ersten, die als



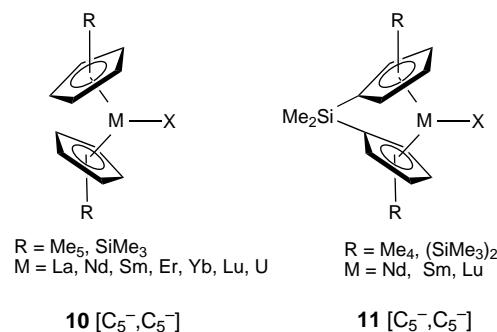
Schema 6. Yttriumkomplexe als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.

mäßig aktive Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation ($42 \text{ g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$) beschrieben wurden.^[33] Die Ansa-Metallocen-Analoga **7** wurden sowohl von Bercaw und Mitarbeitern als auch von Yasuda und Mitarbeitern untersucht, letztere berichteten über hohe Aktivitäten bei der

Ethylenpolymerisation ($584 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[34–37] Die Reaktion von Hydridoyttriumkomplexen, die sperrige Aryloxidliganden tragen, mit Ethylen führt zu einer schnellen Bildung von Polyethylen. Es liegen keine quantitativen Daten vor, jedoch wurden von der Reaktion des Initiators **8** (welcher ein verbrücktes Hydrid enthält) mit Olefinen wertvolle mechanistische Informationen erhalten.^[28, 38, 39] Von Teuben und Mitarbeitern wurden Benzamidinatliganden (**9**) eingesetzt, die bei der Ethylenpolymerisation allerdings nur eine sehr niedrige Aktivität aufwiesen.^[40, 41]

2.2. Seltenderdmetall-Katalysatoren

Lanthanoid- und Actinoidkatalysatoren zur Olefinpolymerisation (**10**, Schema 7) wurden ausnahmslos mit substituierten Cyclopentadienylliganden stabilisiert. Die ersten Berichte



Schema 7. Lanthanoid- und Actinoid-Metallocene, die als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation untersucht wurden.

über den Einsatz von Organometallkomplexen der Selten-erdmetalle bei der Ethylenpolymerisation erschienen 1978. Ballard und Mitarbeiter bei ICI setzten einen Alkylmetallocenkomplex des Erbiums ein und erhielten bei 100°C mäßige katalytische Aktivitäten ($82 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[33] Marks et al. beschrieben Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-uranmonochlorid als wirkungsvollen Katalysator zur Ethylenpolymerisation.^[42] Wenige Jahre später berichteten Watson und Mitarbeiter bei DuPont über mechanistische Untersuchungen zur reversiblen Insertion von Propen in die Lu-H-Bindung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}]_2$, auf die miteinander konkurrierende β -H- oder β -Me-Eliminierungen folgen. Sie zeigten auch, daß Alkylmetallocenkomplexe des Lutetiums mäßig aktive Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation sind ($66 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[43–45] Untersuchungen von Schumann, Marks und Mitarbeitern über Hydrid- und Ansa-Metallocenkomplexe von Lanthan, Neodym, Samarium und Lutetium (**11**) ergaben bemerkenswert hohe Aktivitäten ($146\,400 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ bei Lanthan). Jedoch sind diese Zahlen nur Anfangsaktivitäten, da die Polymerisationen nur sehr kurze Zeit durchgeführt wurden (typischerweise fünf Sekunden).^[46–48] Die entsprechenden Alkylmetallocenkomplexe ($\text{X} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) von La, Nd und Lu werden als bei Raumtemperatur gegenüber Ethylen inaktiv beschrieben.^[48] Im Unterschied dazu wiesen Alkylmetallocenkomplexe

($\text{X} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) des Samariums mäßige Aktivitäten auf,^[37, 49] und der Nd-Komplex soll bei höheren Temperaturen (160°C) ein „guter“ Katalysator sein.^[50]

3. Katalysatoren mit Metallen der 4. Gruppe

Auf der Suche nach neuen Nicht-Metallocen-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation richtete sich die große Mehrheit der neueren Forschungsanstrengungen auf die Synthese alternativer Katalysatoren der 4. Gruppe. Die große Zahl der untersuchten Prokatalysatoren erforderte eine systematische Behandlung der verschiedenen Ligandtypen. In Abschnitt 3.1 werden Prokatalysatoren des Typs $[\text{L}_n\text{MX}_2]$ beschrieben, die bei der Aktivierung kationische alkyllische aktive Spezies $[\text{L}_n\text{MR}]^+$ geben; Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffliganden werden dabei in einzelnen Unterabschnitten besprochen. Der Abschnitt 3.2 gibt einen Überblick über Anwendungen mit dianionischen Liganden ($(\text{L}^2)^-$) zur Bildung neutraler 14-Elektronen-Komplexe $[\text{L}^1\text{L}^2\text{MR}]$ (wobei L^1 typischerweise ein monoanionischer Cp-Ligand ist) als aktive Zentren.

3.1. Kationische Metallkomplexe der 4. Gruppe

3.1.1. C-Liganden

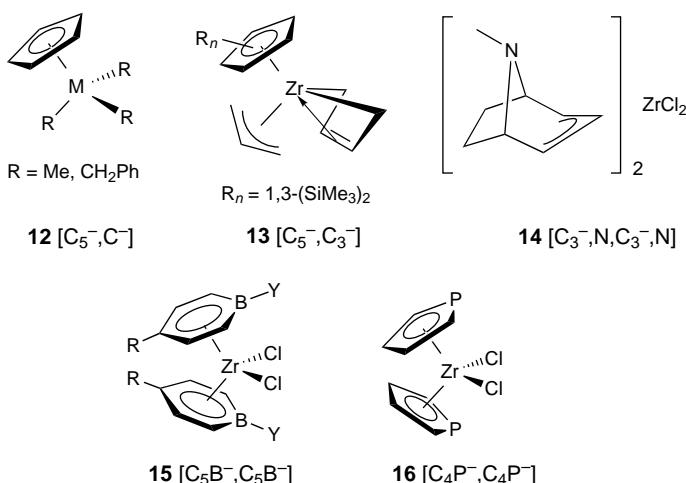
3.1.1.1. Alkyliliganden $[\text{C}^-]$

Einfache homoleptische σ -Alkyl-Übergangsmetallkomplexe der 4. Gruppe, z. B. $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ oder $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, gaben bei der Aktivierung mit geeigneten Lewis-Säuren wie MAO, $[\text{Me}_2\text{NPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aktive Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation.^[51–54] Die mit diesen Systemen erhaltenen Aktivitäten sind nur mäßig.

Baird et al. sowie Zambelli et al. berichteten bei den Monocyclopentadienyltrialkylkomplexen **12** (Schema 8), bei denen das Ligandsystem des Katalysators $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+$ aus einem Cp- und einem Alkyliliganden besteht $[\text{C}^-, \text{C}_5^-]$, über mäßige Aktivitäten ($46\,557 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ bzw. $80 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[52, 58] Die von Bochmann et al. erhaltenen Ergebnisse der Ethylenpolymerisation deuten darauf hin, daß die Aktivität in folgender Reihe abnimmt: $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+ > [\text{CpZrR}_2]^+ > [\text{ZrR}_3]^+$.^[53] Baird und Mitarbeiter berichteten, daß eine Cp-Aryl-Kombination (Aryl = C_6F_5) zu einer mäßigen Aktivität bei der Ethylenpolymerisation führt ($16 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[57]

3.1.1.2. Allylliganden $[\text{C}_3^-]$

Verglichen mit den Alkyl- (Zwei-Elektronen-Donor) und dem Cyclopentadienylliganden (Sechs-Elektronen-Donor) wurde den Allylliganden (Vier-Elektronen-Donor) wenig Aufmerksamkeit gewidmet, da sie an der Katalyse der Olefinpolymerisation nicht beteiligt sind. Dies mag durch die dem Allylliganden innewohnende, im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden höhere Reaktivität bedingt sein. Mit einem $[\text{Cp}(\text{allyl})\text{Zr}(\text{dienyl})]$ -Komplex vom Typ **13** (Schema 8), der (nach der von Erker et al. beschriebenen



Schema 8. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit Alkyl $[C_5^-]$ -, Allyl $[C_3^-]$ - und modifizierten $Cp[C_nX^-]$ -Liganden.

Methode^[16]) mit $B(C_6F_5)_3$ zu einem zwitterionischen Diallylzirconiumkomplex aktiviert werden kann, wurden bei der Polymerisation mäßige Aktivitäten festgestellt ($98 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), aber die breite Molekulargewichtsverteilung läßt den Schluß zu, daß die Einheitlichkeit der aktiven Stelle verlorengeht.^[59] Kürzlich zeigten Bergman und Lavoie, daß Allylliganden mit einem zusätzlichen Donor $[C_3^-, N]$ geeignete Ligandsysteme sind, um Zirconiumkomplexe des Typs **14** herzustellen, die mäßige Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation aufweisen ($17 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[60]

3.1.1.3. Die Cp -Analoga $[C_5X^-]$ und $[C_4X^-]$

Eine Modifikation eines Cp -Liganden erhält man durch formale Insertion einer BY-Einheit in den Cp -Ring, was zu einem Boratabenzolliganden $[C_5B^-]$ führt. Bazan et al. berichteten über Zirconiumkomplexe mit den Boratabenzolliganden **15** (Schema 8); in Kombination mit MAO werden bei der Polymerisation hohe Aktivitäten festgestellt ($105 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[61, 62] Tauscht man den am Bor befindlichen Substituenten Y (Diisopropylamin) gegen eine Phenyl- oder Ethoxidgruppe aus, erhöht sich interessanterweise die Geschwindigkeit der β -Eliminierung, so daß anstelle des Polymers Oligomere mit niedrigerem Molekulargewicht entstehen.^[63] In Kombination mit einem „Constraint-geometry“-Titankatalysator wurde verzweigtes Polyethylen erhalten.^[64]

Ein anderes Cp -Analogon erhält man durch die Substitution einer CH-Einheit durch ein P-Atom, was zu Phosphacyclopentadienylliganden $[C_4P^-]$ **16** führt, die von einigen Forschungsgruppen untersucht wurden (Schema 8).^[65–68] Diese Katalysatoren weisen allgemein sehr hohe Aktivitäten auf, die ähnlich hoch sind wie die von Zirconocendichlorid.

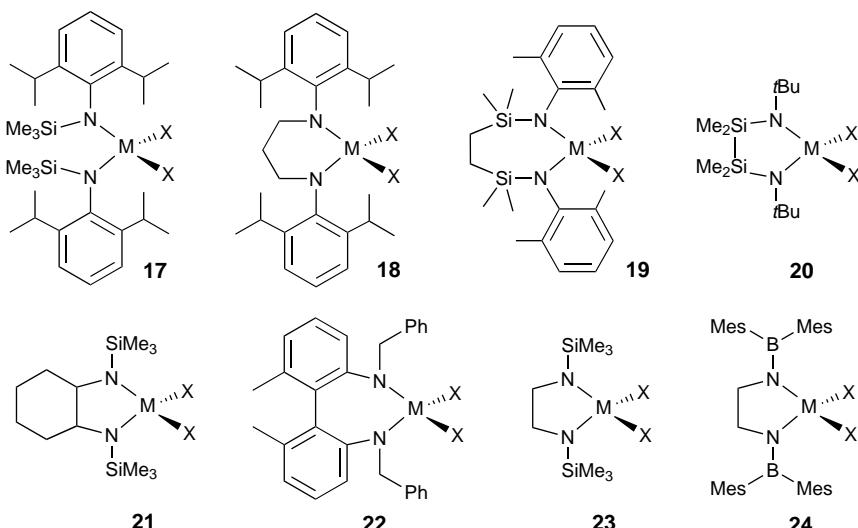
3.1.2. N-Liganden

3.1.2.1. Amidliganden $[N^-, N^-]$

In den vergangenen zehn Jahren stellte sich heraus, daß Metallkomplexe der 4. Gruppe mit Amidliganden vielversprechende Systeme für Anwendungen in der Olefinpolymerisationskatalyse sind. Eine niedrigere formale Elektronenzahl ($(R_2N)_2ZrR^+$) ist eine Zehn-Elektronen-Spezies, vgl. hiermit den 14-Elektronen-Komplex $[Cp_2ZrR^+]$) führt wahrscheinlich zu einem elektrophilen und daher potentiell aktiveren Katalysatorfragment.

Über den Einsatz einzähniger Amidliganden ist kaum berichtet worden. Der Substituent am Stickstoffatom ist entweder Trimethylsilyl oder eine sperrige Arylgruppe.^[69, 70] Der Zirconiumkomplex **17** (Schema 9) weist mit MAO als Cokatalysator mäßige Aktivitäten auf ($13 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Dagegen wurde Bis(amido)-Komplexe mit einem zweizähnigen $[N^-, N^-]$ -Liganden system in den letzten zwei Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die jeweiligen Katalysatorvorstufen sind in Schema 9 gezeigt.

Die Aktivitäten bei der Olefinpolymerisation, die mit diesen Komplexen erhalten wurden, weisen bedeutende Unterschiede auf und nehmen in Schema 9 von Verbindung **18** nach **24** ab. Im Fall der Komplexe **23**^[73] und **24**^[71, 72] sind die Aktivitäten sehr niedrig bis niedrig. Eine mäßige Aktivität ($13 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) beobachtet man bei dem von Cloke et al. untersuchten Biphenylderivat **22**.^[74] Zirconiumverbindungen des Typs **21** wiesen mäßige Aktivitäten auf ($50 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$);^[75] für das Titananalogen wurden keine Werte für die Polymerisationsaktivität angegeben.^[76] Der Komplex **20** mit einem Siliciumgerüst erwies sich als beträchtlich aktiver ($100 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) als das Analogon **23** mit einem Kohlenstoffgerüst. Man nimmt an, daß eine Erniedrigung der Elektronendichte am Metallzentrum und eine insgesamt stabilisierende Wirkung der Grund für diesen „Siliciumeffekt“ sind.^[77] Für das von McConville und Mitarbeitern entwickelte Diamidsystem **18** wurden keine Aktivitäten



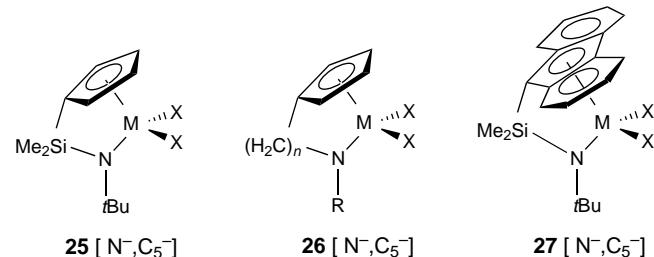
Schema 9. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit Diamid $[N^-, N^-]$ -Liganden. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

tätsdaten zur Ethylenpolymerisation angegeben, aber die Ergebnisse der α -Olefinpolymerisation weisen auf eine sehr hohe Aktivität hin.^[78–81] Bei den Titankomplexen wurde über eine lebende Polymerisation von 1-Hexen berichtet.^[79] Die in unserem Labor entwickelten siliciumverbrückten Diamidkomplexe **19** bilden ebenfalls hochaktive Ethylenpolymerisations-Katalysatoren ($990 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Sowohl die Polymerisationsaktivität als auch das kinetische Profil werden durch die Größe des Chelattrings erheblich beeinflußt.^[82] Beide Systeme enthalten sperrige Arylsubstituenten an den Stickstoffdonoratomen, wodurch ein Angriff des Cokatalysators (MAO) am Amidliganden sterisch verhindert wird. Ein solcher Angriff kann zur Desaktivierung des Katalysators entweder durch die vollständige Abspaltung des Liganden (Eisen und Mack)^[83] oder durch intramolekulare C–H-Aktivierung (Horton und de With)^[84] führen. In beiden Fällen bilden die resultierenden Komplexe immer noch ein aktives katalytisches System, aber aus anderen als den beabsichtigten Gründen.

3.1.2.2. Kombinationen eines Amid- mit anderen Liganden

Mit Cp -Liganden $[N^-, C_5^-]$

Eine wichtige Klasse von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation wurde bei Dow und Exxon entwickelt, indem Cp -Liganden mit einer Amidofunktionalität $[N^-, C_5^-]$ zu einem „Halbmetallocen“-Hybrid, einem Katalysator mit eingeschränkter Geometrie (constrained geometry catalyst, CGC; **25**, Schema 10) verknüpft wurden.^[70, 85, 86] Diese Katalysatorsysteme sind hochaktiv ($1500 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), und es wird

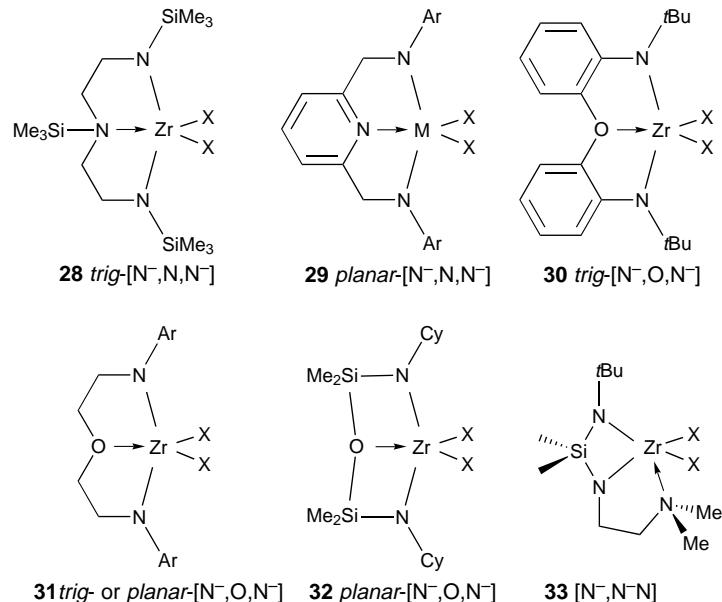


Schema 10. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit Halbsandwich-Amid $[N^-, C_5^-]$ -Liganden.

daran gearbeitet, sie kommerziell nutzbar zu machen. Der Titankomplex **25** ($M=\text{Ti}$; $X=\text{Benzyl}$) ermöglicht nach Aktivierung mit MAO einen guten Einbau des Comonomers 1-Hexen.^[86] Kürzlich wurde über Varianten dieses Katalysators berichtet: Teuben et al. sowie Green und Mitarbeiter benutzten statt einer Silicium- eine Kohlenstoffbrücke (**26**),^[87–89] und Okuda et al. untersuchten eine Reihe verschiedener Cp -Analoga (**27**).^[90] Die Copolymerisation von Ethylen und Styrol ist ebenfalls beschrieben worden.^[91] Wie die Metallocene waren diese CGC-Katalysatoren Thema mehrerer theoretischer Untersuchungen.^[92–95]

Mit zusätzlichen Donoren $[N^-, Y, N^-]$

Bis heute sind drei Bis(amido)-Komplexe der 4. Gruppe mit einem zusätzlichen Donor Y , d.h. einem in das Liganden-System eingebautem Amin-, Pyridyl- oder Etherdonor, beschrieben worden. Die von Horton et al.^[96] entwickelten Ligandsysteme *trig*- $[N^-, N, N^-]$ (Komplex **28**, Schema 11) und die *planar*- $[N^-, O, N^-]$ -Systeme (Komplex **32**) von Bochmann und Mitarbeitern^[75] gaben mäßige Aktivitäten (46 bzw.



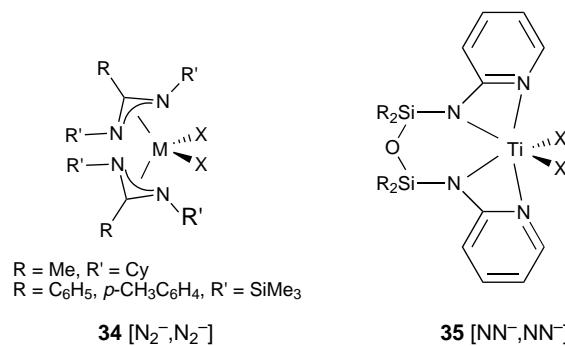
Schema 11. Komplexe der 4. Gruppe mit Diamidliganden, die einen zusätzlichen Donor enthalten (es ist nur die Ligandenkonnektivität dargestellt). Cy = Cyclohexyl.

$40 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) bei der Ethylenpolymerisation. Es wurde gezeigt, daß das ethylenverbrückte $[N^-, O, N^-]$ -System (**31**) sowohl *planar* ($X=\text{Me}$) als auch *trigonal* ($X=\text{Benzyl}$) koordiniert; Einzelheiten der Ethylenpolymerisation wurden nicht angegeben.^[97] Der Komplex mit dem analogen arylverbrückten Liganden *trig*- $[N^-, O, N^-]$ (**30**) wies eine mäßige Aktivität auf ($100 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[98] Interessanterweise sorgt ein zusätzlicher Pyridyldonor zwischen den Amidgruppen (**29**) für sehr hohe Aktivitäten ($1500 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$);^[99] dagegen war das Titananalagon bei der Ethylenpolymerisation nur sehr wenig aktiv, was möglicherweise durch die Reduktion zu Titan(III) bedingt ist.^[100] Wiederum spielen in diesem System, wie bei den $[N^-, N^-N]$ -Bis(amido)-Komplexen (Schema 9), sperrige Arylsubstituenten eine Rolle. Ein neueres Beispiel für einen Zirkoniumkomplex mit einem Liganden des $[N^-, N^-N]$ -Typs (**33**) wurde von Schrock und Mitarbeitern synthetisiert; er erwies sich bei der Polymerisation von 1-Hexen als inaktiv,^[101] was zu dem Schluß führte, daß die Donorgruppe idealerweise zwischen den Amidofunktionalitäten liegen sollte.

3.1.2.3. Amidinatliganden $[N_2^-]$

Ein Amidinatligand, welcher ein monoanionischer Sechs-Elektronen-Ligand ist, kann formal als eine Kombination aus einem Amido- und einem Imindonor betrachtet werden. Nur

wenige Beispiele wurden untersucht, entweder solche mit einem Methylsubstituenten im Gerüst und einer Cyclohexylgruppe am Stickstoffatom^[102] oder mit einer Phenyl- oder *p*-Tolylgruppe im Gerüst und SiMe_3 -Gruppen an den Stickstoffatomen (**34**, Schema 12).^[103–106] Bisher wurden nur mäßige Aktivitäten erhalten. Über die Polymerisation von Styrol



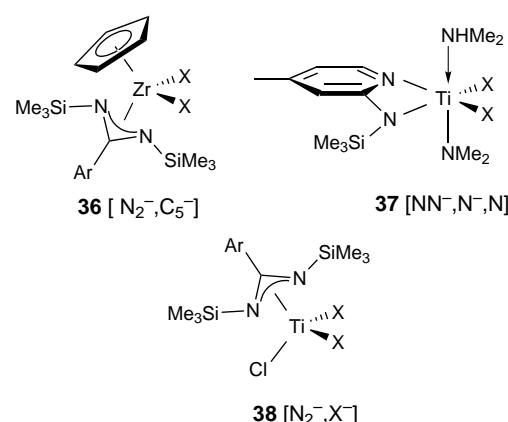
Schema 12. Bis(amidinat)-Prokatalysatoren der 4. Gruppe.

mit diesen Komplexen wurde ebenfalls berichtet.^[107] Die Iminkomponente des Amidinatliganden kann auch Teil eines aromatischen Systems sein, z.B. ein Pyridin- oder Pyrimidinligand, was zu Aminopyridinatliganden (**35**) führt. Die Komplexe mit diesen Liganden wiesen jedoch nur niedrige Aktivitäten auf.^[108]

3.1.2.4. Kombinationen eines Amidinatliganden mit anderen Liganden

Mit Cp-Liganden $[\text{N}_2^-, \text{C}_5^-]$

Auch die den CGC-Katalysatoren mit einem Cp- und einem Amidinatliganden elektronisch ähnlichen Katalysatoren mit Kombinationen aus Cp- und Amidinatliganden (**36**, Schema 13) wurden von Green, Teuben und Mitarbeitern erforscht. Es wurden mäßige Aktivitäten erhalten, eingesetzt wurden entweder die Dihalogenidvorstufe mit MAO^[109, 110] oder die Dimethylvorstufe mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[111]



Schema 13. Mono(amidinat)-Komplexe der 4. Gruppe mit anderen Hilfsliganden.

Mit Amidliganden $[\text{N}_2^-, \text{N}^-]$

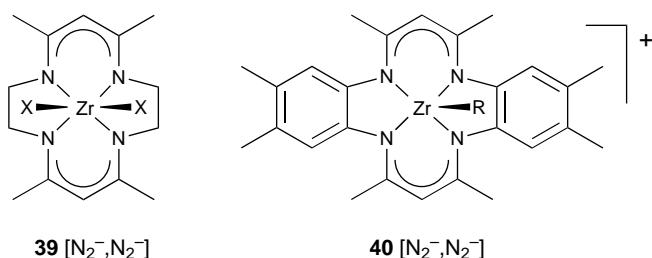
Über den kombinierten Einsatz eines Amidinatliganden (Aminopyridinat) und eines Amidliganden bei Titan- und Zirconiumkomplexen (z.B. **37**, Schema 13) liegt eine 1996 erschienene Publikation von Kempe et al. vor. Zur Ethylenpolymerisation wurden zwar keine Daten angegeben, aber die Ergebnisse der Polymerisation von Propen und 1-Buten deuten auf bemerkenswert hohe Aktivitäten hin.^[112]

Mit Halogenidliganden $[\text{N}_2^-, \text{X}^-]$

Monoamidinat-Trihalogenid-Komplexe (**38**, Schema 13) können analog zu Monocyclopentadienyl-Trihalogenid-Komplexen als Kombination aus einem Amidinat- und einem Halogenidliganden angesehen werden. Titankomplexe dieses Typs waren mäßig aktiv ($80 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$),^[113] wohingegen die analogen Zirconiumkomplexe bekanntermaßen nur eine sehr niedrige Aktivität in der Ethylenpolymerisation aufweisen.^[104]

3.1.2.5. β -Diketimatliganden $[\text{N}_2^-]$

1993 berichteten Jordan und Mitarbeiter über die Synthese kationischer d^0 -Metallalkylkomplexe der 4. Gruppe mit makrocyclischen Tetraazaliganden und deren Einsatz als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation.^[114] Diese β -Diketiminate können als höhere Homologe der Amidinatliganden angesehen werden (Schema 14). Die entsprechenden Zirconiumkomplexe **39** sind etwa um den Faktor 30 weniger aktiv als $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ und fallen damit in die Kategorie mäßig aktiver Katalysatoren. Vor kurzem wurde über wohldefinierte kationische Komplexe des Typs **40** berichtet, die bei der Ethylenpolymerisation nur eine äußerst niedrige Aktivität aufwiesen.^[115]



Schema 14. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit Bis(diketimat)-Liganden.

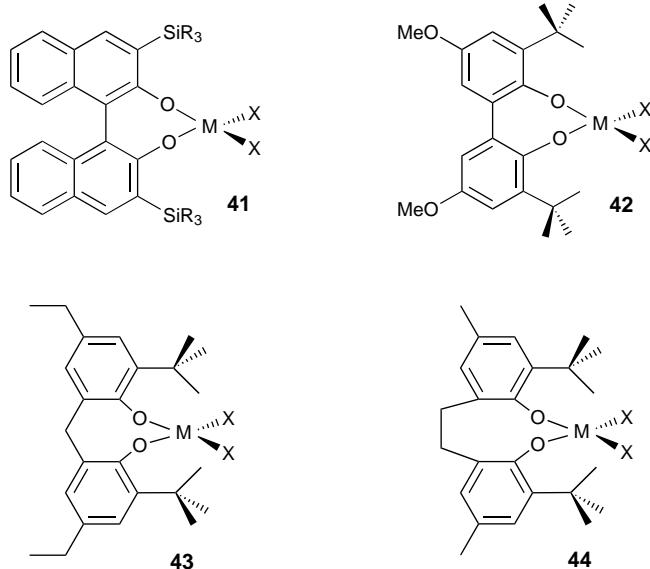
Porphyrine wurden ebenfalls als Hilfsliganden zur Stabilisierung von Zirconium- und Hafniumalkylkomplexen eingesetzt.^[116] Diese Komplexe erwiesen sich jedoch als unreaktiv gegenüber Ethylen.

3.1.3. O-Liganden

3.1.3.1. Alkoxidliganden $[\text{O}^-]$

Donoren mit endständigem Sauerstoff wie Phenoxidliganden wurden erfolgreich bei der Olefinpolymerisationskatalyse eingesetzt. 1995 stellten Schaverien et al. eine Untersuchung verschiedener sterisch gehinderter Phenoxid-Chelatkomplexe von Titan und Zirconium als Katalysatoren zur

Olefinspolymerisation vor.^[117] Tests der Ethylenpolymerisation mit den Komplexen **41** oder **42** (Schema 15) ergaben nur mäßige Aktivitäten; der Komplex **43** mit einer Methylenbrücke gab eine höhere Aktivität ($130 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Okuda et al. setzten ethylenverbrückte Bis(alkoxid)-Komplexe **44** erfolgreich bei der Copolymerisation von Ethylen mit Styrol ein, über Ergebnisse der Homopolymerisation wurde nicht berichtet.^[118, 119] Theoretische Rechnungen an diesen Systemen wurden von Morokuma und Mitarbeitern durchgeführt.^[120]



Schema 15. Metallkomplexe der 4. Gruppe mit zweizähnigen Alkoxid $[\text{O}^-, \text{O}^-]$ -Liganden.

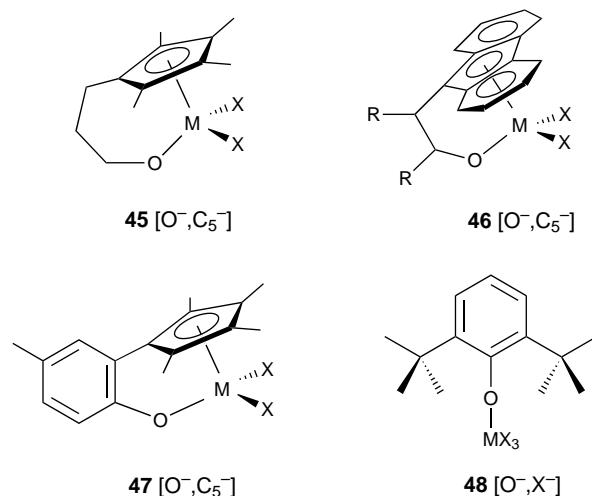
3.1.3.1. Kombinationen von Alkoxiden mit anderen Liganden

Mit Cp -Liganden $[\text{O}^-, \text{C}_5^-]$

Obwohl mehrere Veröffentlichungen über die Synthese von Metallkomplexen der 4. Gruppe mit Cp -Alkoxidliganden $[\text{O}^-, \text{C}_5^-]$ erschienen sind, sind nur wenige Anwendungen als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation (Schema 16) bekannt. Hessen und Mitarbeiter berichteten über die Polymerisation von Propylen mit wohldefinierten Cp -Alkoxid-Titankomplexen (**45**).^[121] Rieger zeigte, daß ein Fluorenyl-alkoxidzirconiumdichlorid-Komplex (**46**) mit MAO zu einem aktiven Katalysator für die Olefinpolymerisation aktiviert werden kann,^[122] und Marks et al. stellten fest, daß die Kombination eines Cp - mit einem Aryloxidliganden (**47**) zu einem hochaktiven Polymerisationskatalysator für Ethylen ($2100 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), Propylen und auch Styrol führt.^[123] Darüber hinaus berichteten Baird et al. über erfolgreiche Versuche, Monoalkoxid- Cp -Komplexe als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation einzusetzen; es wurden jedoch keine Einzelheiten angegeben.^[124]

Mit Halogenidliganden $[\text{O}^-, \text{X}^-]$

Ein anderes erwähnenswertes System ist der Monoalkoxidtitankomplex **48** (Schema 16) als Katalysator zur Olefinpolymerisation. Er kann als eine Kombination aus einem



Schema 16. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit einem Alkoxidliganden und einem anderen Hilfsliganden.

Alkoxid- und einem Halogenidliganden $[\text{O}^-, \text{X}^-]$ angesehen werden. Die katalytische Aktivität dieses Komplexes wurde anhand der Copolymerisation von Ethylen und Styrol untersucht. Es wurde jedoch kein Copolymer, sondern eine Mischung aus Polyethylen und Polystyrol erhalten.^[125]

3.1.3.3. Bis(alkoxide) mit zusätzlichen Donoren

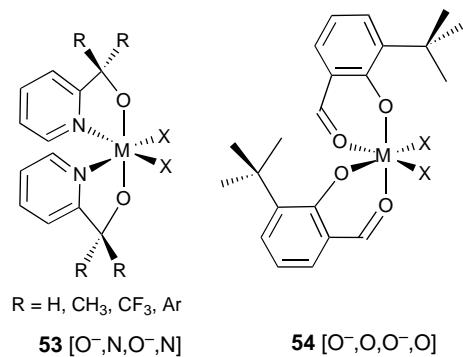
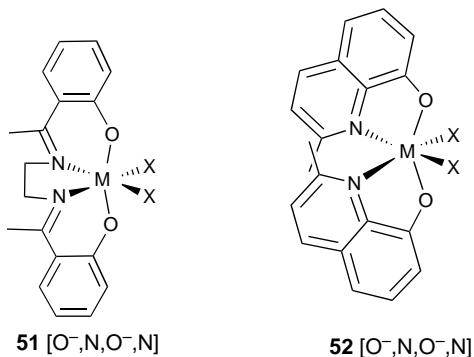
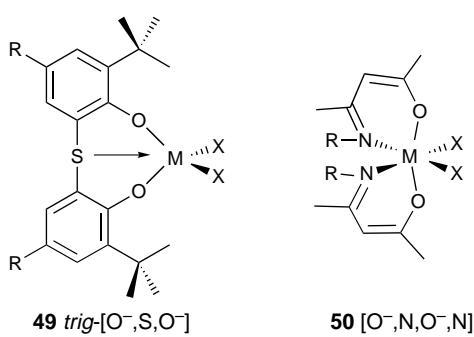
Monoanionische Alkoxidliganden, die mit Cp^- isonumerisch^[126] und isolobal sind, können über ein σ - und zwei π -Orbitale ein Metall binden. Sie können gegenüber dem Metallzentrum potentiell als Donor von bis zu sechs Elektronen auftreten, was zu einer kationischen 14-Elektronen-Spezies $[\text{L}_2\text{MR}]^+$ führt. Jedoch wird die Alkoxideinheit infolge der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gewöhnlich als Vier-Elektronen-Ligand angesehen. Dadurch können weitere Donoren addiert werden, um eine kationische 14-Elektronen-Spezies zu bilden.

Bis(alkoxide) mit einem zusätzlichen Donor $[\text{O}^-, \text{Y}, \text{O}^-]$

In mehreren Publikationen wurde gezeigt, daß sich die Aktivität der Bis(alkoxid)metall-Katalysatoren der 4. Gruppe erheblich verbessert, wenn sie einen zusätzlichen Donor im Gerüst des Liganden enthalten (Schema 17). Die ersten Berichte erschienen 1989 von Kakugo et al., die einen Phenoxyd-Titan-Chelatkomplex (**49**) beschrieben.^[127, 128] Weitere Arbeiten von Schaverien et al.^[117] sowie Okuda et al. zeigten die Bedeutung, die der zusätzliche Schwefeldonor im Liganden für eine hohe katalytische Aktivität hat.^[118, 129] Zwar ist die Schwefel-Titan-Wechselwirkung nur schwach, für die Stabilisierung der aktiven kationischen Spezies ist sie allerdings wahrscheinlich von großer Bedeutung.^[130]

Bis(alkoxide) mit zwei zusätzlichen Donoren $[\text{O}^-, \text{Y}, \text{O}^-, \text{Y}]$

Der Einsatz von N,O -Chelatliganden bei Metallkatalysatoren der 4. Gruppe zur Olefinpolymerisation wurde von Jordan et al. untersucht. Liganden vom Acentyp (**50**, Schema 17) waren die ersten, die untersucht wurden; sie waren jedoch nur mäßig aktiv, was wahrscheinlich durch die planare



Schema 17. Prokatalysatoren der 4. Gruppe, die Alkoxidliganden mit anderen Donoren enthalten.

Koordinationsgeometrie bedingt war, die bei diesen Liganden oft auftritt.^[131, 132] Cavell et al. zeigten, daß diese Verbindungen auch als hochaktive Oligomerisierungskatalysatoren fungieren können.^[133] Salen-Komplexe (**51**), die zu dieser Kategorie gehören, gaben hohe Aktivitäten ($600 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, SiO_2 -Träger).^[134]

Alkoxidliganden mit einem anderen Stickstoffdonor, z.B. Pyridin (**52**, **53**), wurden von Jordan et al. untersucht. Mit $\text{R} = \text{CF}_3$ wurden mäßige Aktivitäten beschrieben ($56 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), wohingegen mit $\text{R} = \text{CH}_3$ keine Aktivität festzustellen war.^[135, 136] Bemerkenswerterweise ist mit $\text{R} = p\text{-}tert\text{-Butylphenyl}$ die Aktivität bedeutend höher ($280 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).^[137]

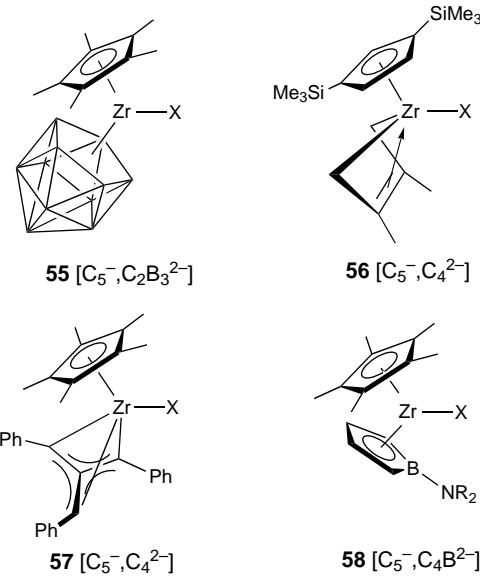
Der Einsatz zusätzlicher Sauerstoffdonoren (**54**) wurde von Matilainen und Mitarbeitern untersucht. Sie berichten über eine hohe katalytische Aktivität ($400 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) in Gegenwart von MAO, es entsteht Polyethylen mit einem hohen Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung.^[138]

3.1.4. Halogenidliganden $[\text{X}^-]$

Der Einsatz einfacher Halogenidliganden wie in ZrCl_4 zusammen mit einem Cokatalysator geht auf die frühen Entdeckungen von Ziegler zurück. Kombinationen von Halogeniden X^- mit anderen Liganden wurden, mit Ausnahme der Kombination mit Cp -Liganden $[\text{X}^-, \text{C}_5^-]$, bereits diskutiert. Monocyclopentadienyltitantrichlorid ist in Kombination mit Alkylaluminum-Cokatalysatoren wegen einer schnellen Reduktion des Titans bei der Olefinpolymerisation nahezu inaktiv. Cp -Liganden mit Donoren, z.B. Aminen, waren stabiler und in der Polymerisation aktiver.^[139] $[\text{CpZrCl}_3]$ gibt mäßige Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation.^[140]

3.2. Neutrale Metallkomplexe der 4. Gruppe

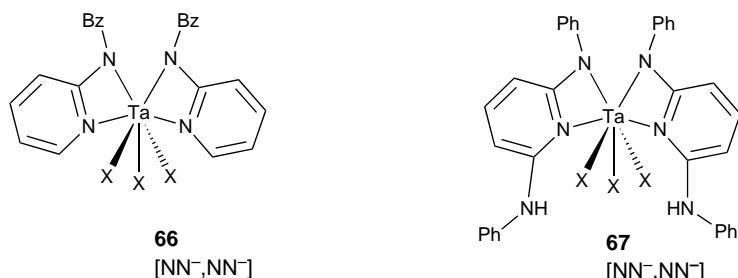
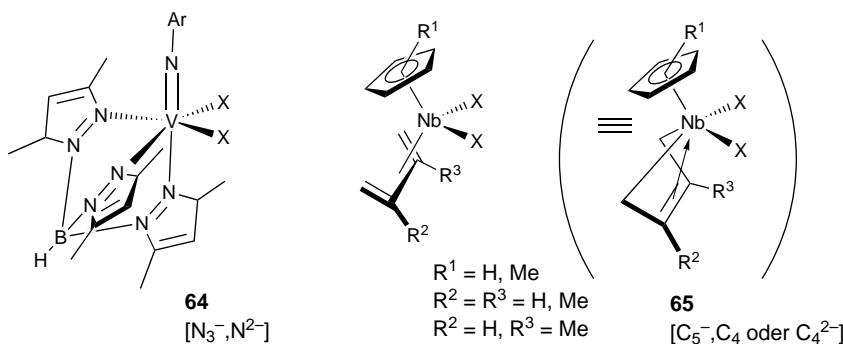
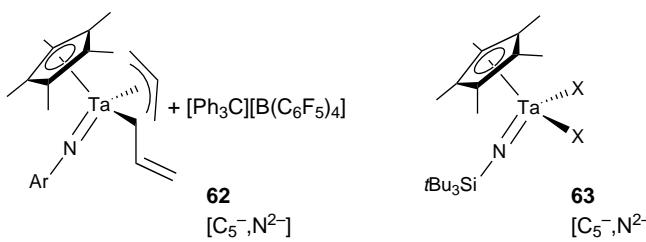
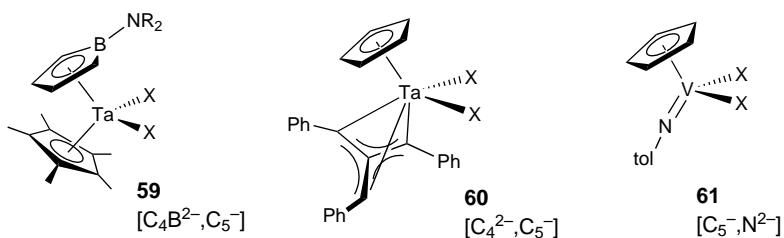
Der formale Austausch eines einfach negativ geladenen Cp -Liganden in $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ durch isolobale, zweifach negativ geladene Liganden verringert die Gesamtladung um eine Einheit, läßt aber die Strukturen und die Eigenschaften der Metallgrenzorbitale im großen und ganzen unverändert. Einige zweifach negativ geladene Liganden wurden synthetisiert und zu den entsprechenden Monocyclopentadienylzirconiumkomplexen (Schema 18) umgesetzt. Die Komplexe mit $\text{X} = \text{Cl}$ werden in der Regel als LiCl -Addukte isoliert, während die Monoalkylderivate ($\text{X} = \text{Alkyl}$) durch koordinierte Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden.



Schema 18. Prokatalysatoren der 4. Gruppe mit einem dianionischen Liganden.

Interessanterweise bieten diese neutralen Katalysatoren eine attraktive Alternative zu Metallocenkatalysatoren, da kein Cokatalysator nötig ist. Jedoch wurde vorgeschlagen, daß die neutrale Ladung der aktiven Spezies durch eine Schwächung der M-C-Bindung möglicherweise die $\beta\text{-H}$ -Eliminierung erleichtert.^[30] Beim Cp -Carboranzirconiumkomplex **55** wurde über eine mäßige Aktivität

(70 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) berichtet,^[141] während der analoge Titankomplex Ethylen langsam zu Buten dimerisiert.^[30] Das von Bochmann und Mitarbeitern beschriebene Cp-Dien-System **56** gab geringfügig höhere Aktivitäten (120 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹).^[142] Die Analyse der Oligomere, die mit einem Cp-Dienylkomplex hergestellt wurden, ergab, daß sich diese Katalysatoren wie solche für lebende Polymerisationen verhalten.^[143] Auf Trimethylenmethan basierende Katalysatoren (**57**), die von Bazan und Rodriguez^[144, 145] beschrieben wurden, wiesen hohe Aktivitäten auf (400 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹). Für den Borollidkomplex **58** liegen keine quantitativen Befunde über die Polymerisation vor.^[146]



Schema 19. Metall-Prokatalysatoren der 5. Gruppe. tol = *p*-CH₃C₆H₄.

4. Katalysatoren mit Metallen der 5. Gruppe

Der üblichste Ansatz zum Design von Katalysatoren der 5. Gruppe bestand darin, sich die Beziehungen zwischen dem monoanionischen Cyclopentadienylganden und isolobalen dianionischen Fragmenten zunutze zu machen; dies ähnelt dem Ansatz, der im vorigen Abschnitt bei neutralen Katalysatoren der 4. Gruppe skizziert wurde. Ersetzt man einen Cp-Liganden eines Metallocens der 4. Gruppe durch einen isolobalen dianionischen Liganden und das Metall durch eines der 5. Gruppe, erhält man hochvalente kationische 14-Elektronen-Alkylierungen, von denen man eine Metallocen-artige Reaktivität erwarten kann. Durch eine Vielfalt dianionischer Liganden solcher Art stabilisierte Komplexe wurden untersucht, obwohl die Aktivitäten im Vergleich zu denen ihrer Analoga der 4. Gruppe in der Regel enttäuschend sind.

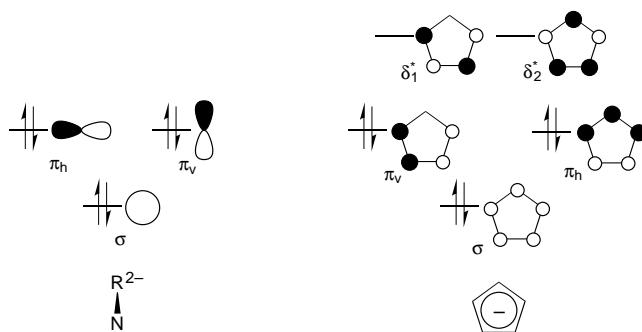
Die Substitution einer CH- durch eine BNR₂-Einheit in einem Cp-Ring führt zum dianionischen Borollidliganden. Der durch diesen Liganden stabilisierte Tantalkomplex **59** (Schema 19) wies bei der Ethylenpolymerisation eine niedrige Aktivität auf.^[147] Man nimmt an, daß die Reaktivität dieses [Cp*Ta^V(*η*⁵-borollid)Cl₂]-Komplexes möglicherweise durch einen Beitrag der Resonanzstruktur [Cp*Ta^{III}(*η*⁴-dien)Cl₂] beeinflußt wird. Beim Komplex **60** macht man sich die Isolobalbeziehung zwischen [C(CH₂Ph)₃]²⁻ und Cp-Einheiten zunutze.^[145] Man findet eine mäßige Polymerisationsaktivität von 40 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹.

Zwischen endständigen Imido- und Cp-Gruppen läßt sich eine Isolobalanalogie herstellen,^[126] da beide Gruppen über eine σ- und zwei π-Wechselwirkungen Elektronendichte an

das Metallzentrum (Schema 20) liefern. Die energetisch höher liegenden δ*-Orbitale des Cp-Liganden kann man vernachlässigen, da es nicht wahrscheinlich ist, daß sie einen bedeutenden Beitrag zur Metall-Cp-Bindung an ein d⁰-Metallzentrum leisten. Ein Halbsandwich-Cp-Imidofragment der 5. Gruppe kann daher als isolobal mit einem Metallocen der 4. Gruppe angesehen werden.

Die Halbsandwich-Vanadiumverbindung **61** (Schema 19) ist mäßig aktiv (27 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹), wenn sie mit MAO behandelt wird.^[148] Das analoge Niobsystem ist, obwohl es mit Zirconocen isolobal ist, weit weniger aktiv.

Die Umsetzung des *η*¹,*η*³-Diallyltantalkomplexes **62** mit einem Tritylfluororoboratsalz liefert ein katalytisches System mit geringer Aktivität bei der Ethylenpolymerisation. Das Allylsubstitutionsschema ist für die Komplexstabilität not-



Schema 20. Orbitaldiagramm, das die Isolobalbeziehung zwischen Cyclopentadienid- und Imidgruppen zeigt.

wendig, und obwohl man den aktiven Katalysator als ein „Single-site“-Allyl- oder Alkylkation ansehen kann, bildet sich ein Polymer mit hohem Molekulargewicht und hoher Polydispersität.^[149] Die verwandte Verbindung **63** wird durch einen sehr sperrigen Silylimidliganden stabilisiert und hat mit MAO als Cokatalysator eine mäßige Aktivität von $14 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Es bildet sich ein Polymer mit einem ähnlichen Molekulargewicht, aber geringerer Polydispersität.^[149]

Bei Verbindung **64** wird nicht nur die Isolobalbeziehung zwischen Cp und der dianionischen Imidgruppe genutzt, sondern auch die mit dem monoanionischen Trispyrazolylboratliganden. Bei der Ethylenpolymerisation ergibt sich eine mäßige Aktivität von $14 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$, und Propylen wird ebenfalls zu einem Material mit niedrigem Molekulargewicht polymerisiert.^[150]

Die Niobkomplexe **65** bestehen abhängig von der Betrachtungsweise entweder aus einem neutralen Butadien(C_4)-Liganden und einem Niob(III)-Metallzentrum oder aus einem dianionischen Butadienid(C_4^{2-})-Liganden und einem Niob(V)-Zentrum. Die Polymerisationsaktivität ist mit $39 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ mäßig, man erhält ein Polyethylen mit einem Molekulargewicht über 100 000.^[151-153] Die Polydispersitäten sind mit diesen Katalysatoren sehr gering, besonders bei niedrigen Temperaturen, wo Werte von nur 1.05 erhalten wurden. Diese Werte gehören zu den niedrigsten für Polyethylenpolymerisations-Katalysatoren und lassen den Schluß zu, daß möglicherweise eine lebende Polymerisation auftritt. Die ebenfalls bekannten, analogen Tantalkatalysatoren weisen eine niedrige Aktivität auf.^[152]

Die aktivsten bekannten Katalysatoren der 5. Gruppe sind die Verbindungen **66** und **67**.^[154] Diese sind bei 80°C und einem Ethylendruck von 5 bar sehr aktiv (bis zu $4780 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$). Bei niedrigeren Temperaturen ist die Aktivität beträchtlich verringert. Der Bereich der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere ist von der Polymerisationstemperatur abhängig; die Polydispersitäten sind gering. Mit den Trihalogenidvorstufen wird als Cokatalysator MAO eingesetzt, es liegen jedoch keine Informationen über die aktive Spezies vor.

5. Katalysatoren mit Metallen der 6. Gruppe

Bei der kommerziellen Produktion von Polyethylen spielen heterogene Katalysatoren der 6. Gruppe eine zentrale Rolle.

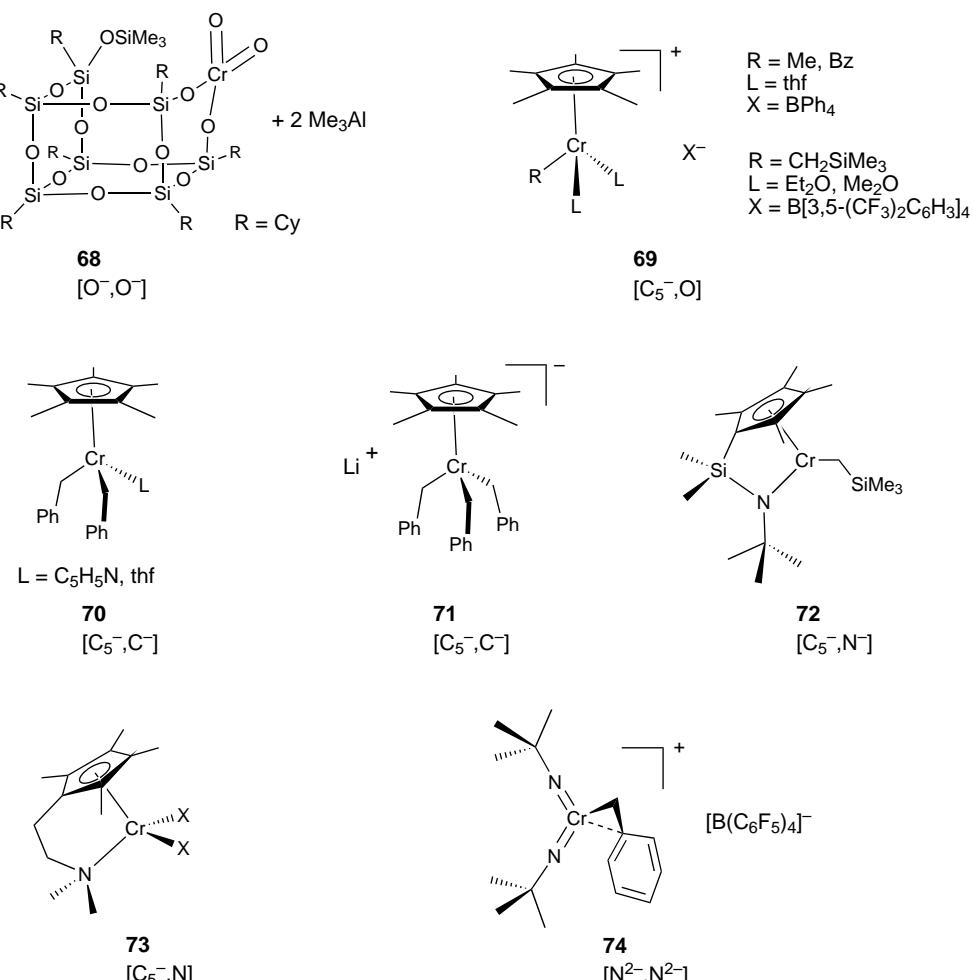
Bei dem bereits 1958 von Hogan und Banks entdeckten Phillips-Katalysator^[155, 156] wird auf einen Siliciumdioxidträger aufgebrachtes CrO_3 zu einer niedervalenten Spezies reduziert, die der aktive Katalysator ist. Der Katalysator von Union Carbide enthält dagegen Chromocen mit zweiwertigem Chrom auf Siliciumdioxid. Beide Systeme sind hochaktiv und bieten den Vorteil, daß ein Cokatalysator nicht nötig ist. Die Art der aktiven Stellen dieser Systeme muß noch aufgeklärt werden. Vielleicht aus diesem Grund oder wegen der analytischen Probleme, die mit der Untersuchung paramagnetischer, niedervalenter Chromspezies verbunden sind, kamen homogene Analoga dieser Katalysatoren, die den Metallocen/MAO-Systemen der 4. Gruppe entsprechen, erst später auf. Die homogenen Polymerisationskatalysatoren des Chroms wurden vor kurzem in Übersichtsartikeln beschrieben.^[157, 158]

Viele Katalysatoren der 6. Gruppe basieren auf niedervalenten Chromspezies, die als Modelle für heterogene Katalysatoren dienen. Das vermutlich wirklichkeitsgetreueste Modell ist Verbindung **68** (Schema 21) von Feher et al.,^[159, 160] die ein Chromylfragment enthält, das durch zwei benachbarte Siloxygruppen eines polyedrischen Oligosilsesquioxans stabilisiert wird. Obwohl dieser Prokatalysator Cr^{VI} -Zentren enthält, bildet sich ein aktiver Katalysator erst nach der Behandlung mit Me_3Al , von dem man annimmt, daß es das Metall zu Chrom(III) reduziert.

Theopold und Mitarbeiter berichteten über einige Chrom(III)-Katalysatoren, die durch den Pentamethylcyclopentadienylliganden stabilisiert werden.^[161-164] Das aktivste System ist die kationische Verbindung **69**, die in Gegenwart nichtkoordinierender Anionen eine mäßige Aktivität von $56 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ aufweist.^[164] Es wird angenommen, daß sich die aktive Spezies durch die Dissoziation eines labilen Tetrahydrofuranliganden bildet und sich so eine $[\text{C}_5^-, \text{O}]$ -Donorgruppe bildet, die die Koordination von Ethylen an das elektrophile Metallzentrum ermöglicht. Man erhält Polyethylen mit einem Molekulargewichtsbereich, der vom Katalysator und den eingesetzten Bedingungen abhängt; über die Oligomerisierung höherer α -Olefine wird ebenfalls berichtet. Es wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{ClMe}]^+$ als Modellkatalysator für diese Systeme dient.^[165]

Die neutralen Komplexe **70** weisen eine niedrige Aktivität auf.^[161] Wiederum bildet sich der aktive Katalysator durch die Abspaltung des labilen Liganden L. Die verwandte anionische Verbindung **71** weist ebenfalls eine niedrige Aktivität auf,^[161] doch in diesem Fall nimmt man an, daß die aktive Spezies identisch mit der aus dem neutralen Komplex **70** gebildeten ist und sich beim Verlust von LiBz bildet. Unterstützt wird diese Annahme durch die hemmende Wirkung, die die Zugabe von LiBz hat. Verbindung **72** basiert auf einem Cp-Amido-CGC-Katalysator.^[166] Die Aktivität ist sehr niedrig, und höhere α -Olefine werden nur oligomerisiert oder isomerisiert. Versuche, Ethylen mit höheren α -Olefinen zu copolymerisieren, führen anders als mit CGC-Katalysatoren der 4. Gruppe^[70, 85, 86] dazu, daß das Comonomer nicht eingebaut wird.

Ein sehr aktiver Katalysator bildet sich, wenn **73** mit nur 100 Äquivalenten MAO behandelt wird.^[167, 168] Es wird über



Schema 21. Metall-Prokatalysatoren der 6. Gruppe.

Aktivitäten von $8300 \text{ g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ berichtet. Diese Komplexe sind mit CGC-Systemen verwandt. Sie basieren auf verbundenen Cp -Amin $[\text{C}_5^-, \text{N}]$ -Liganden und wurden als Modelle für die Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen untersucht. Propylen wird ebenfalls polymerisiert, Ethylen und Norbornen polymerisieren zu einem alternierenden Copolymer.

Ein alternativer Ansatz zur Entwicklung von Katalysatoren der 6. Gruppe bestand in der Erweiterung des Isolobalprinzips, die man sich bei den Metallen der 5. Gruppe zunutze machte. Ersetzt man beide Cp -Gruppen eines Metallocens der 4. Gruppe mit isolobalen, dianionischen Imidoliganden, erhält man hochvalente Chrom(vi)-Verbindungen mit Metallocen-artigen Eigenschaften. Die erweiterte Isolobalbeziehung nutzten wir zur Entwicklung des wohldefinierten Katalysators **74**.^[169] Man erhält bei der Ethylenpolymerisation eine mäßige Aktivität von bis zu $65 \text{ g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$.

6. Katalysatoren mit Metallen der 8. Gruppe

Zu den neuesten Beiträgen zur kleinen, aber wachsenden Zahl hochaktiver Nicht-Metallocen-Polymerisationskatalysatoren gehören die in Schema 22 gezeigten Eisen(II)-Komple-

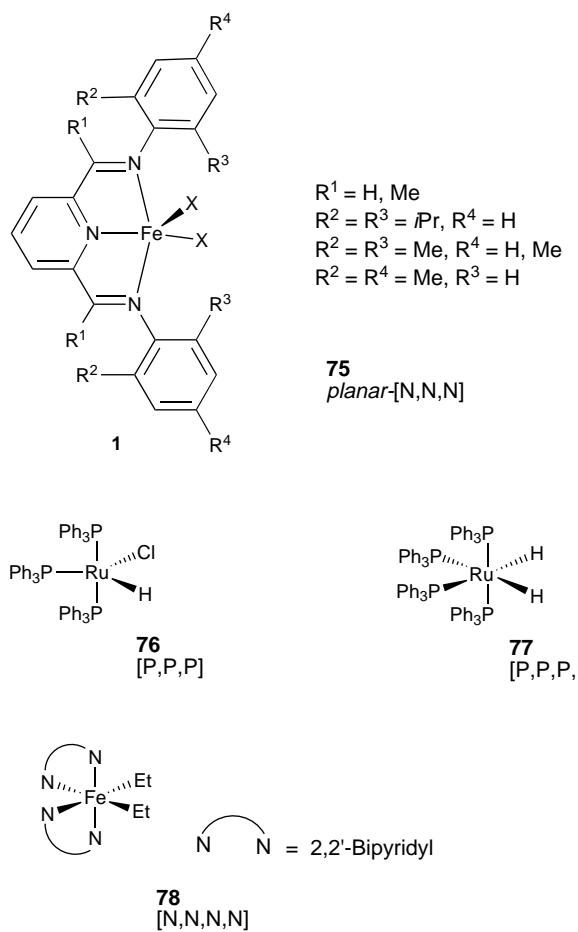
xe.^[170, 171] Der Komplex **75** basiert auf einem fünffach koordinierten Eisenzentrum, das von einem neutralen dreizähnigen 2,6-Bis(imino)pyridinliganden stabilisiert wird, und weist bei der Aktivierung mit MAO eine außergewöhnlich hohe Aktivität auf. In vielen Fällen sind die Aktivitäten gleich hoch oder sogar höher als diejenigen, die man unter analogen Bedingungen mit Metallocenen der 4. Gruppe erhält. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polyethylens hängt merklich vom Arylsubstitutionsmuster ab. Arylsubstituenten mit nur einem kleinen *ortho*-Substituenten geben hochaktive Oligomerisationskatalysatoren mit außergewöhnlich hohen Selektivitäten für die Bildung von α -Olefinen.^[170, 172] Wenn dieser Substituent auf die Dimensionen einer *t*Bu-Gruppe vergrößert wird oder wenn beide *ortho*-Positionen substituiert sind, erhält man einen Katalysator, mit dem Polyethylen mit einem hohen Molekulargewicht gebildet wird. Die Analyse der Endgruppen dieser Polymere

durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie deutet auf gesättigte Endgruppen und nur wenige Vinylgruppen hin. Dies paßt zu einem Kettenabbruchmechanismus, bei dem zusätzlich zur β -H-Übertragung auch der Transfer einer Alkylgruppe auf den Aluminiumcokatalysator eine Rolle spielt. So können durch eine geschickte Wahl der Ligandensubstituenten und der Polymerisationsbedingungen Materialien von α -Olefinen bis zum Polyethylen erhalten werden.

Bis heute ist nur über einen anderen Ethylenpolymerisations-Katalysator der 8. Gruppe berichtet worden.^[173] Der Rutheniumkomplex **76** weist bei der Ethylenpolymerisation eine sehr niedrige Aktivität auf. Die Kinetik der Polymerisation mit diesem Katalysator wurde ausführlich untersucht; es entsteht ein verzweigtes Polyethylen.

In einer Reihe von Publikationen von Yamamoto und Mitarbeitern wird über die Polymerisation funktionalisierter Vinylmonomere durch Eisen- und Rutheniumkomplexe berichtet.^[174-176] Beispielsweise weist der Komplex **77**, obwohl er mit dem Komplex **76** verwandt ist, keine Aktivität bei der Ethylenpolymerisation auf. Acrylnitril wird dagegen in fünf Minuten zu 57% polymerisiert.^[176]

Von Komplex **78** ist bekannt, daß er eine ganze Reihe von Monomeren einschließlich Methylmethacrylat, Acrolein, Methylvinylketon und Acrylnitril polymerisiert.^[174] Die Reak-



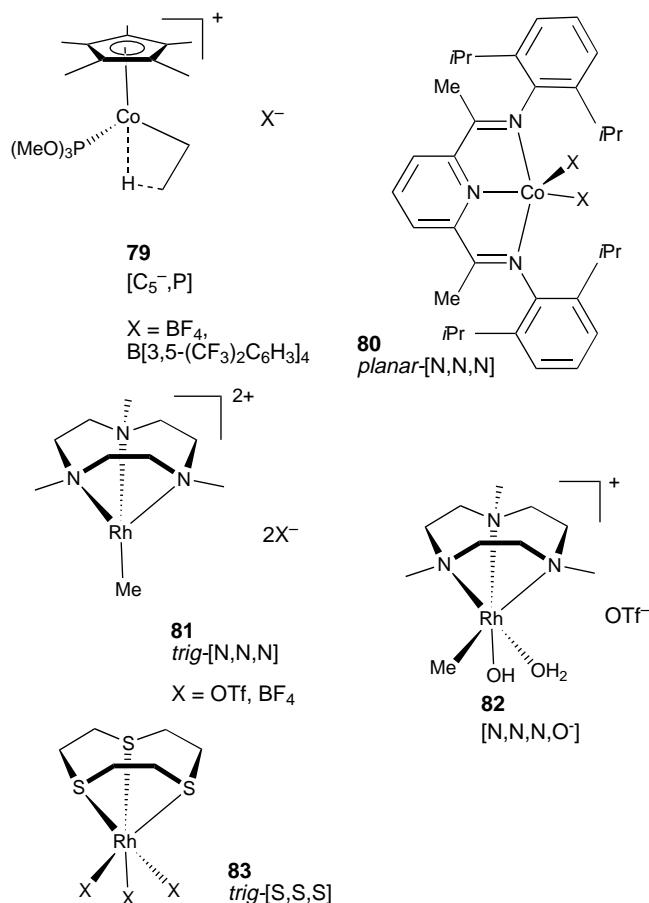
Schema 22. Metall-Prokatalysatoren der 8. Gruppe.

tionsgeschwindigkeiten sind niedrig, und Ethylen wird nicht polymerisiert. Es wurde vorgeschlagen, daß der Mechanismus der Polymerisation über einen koordinativen Weg unter teilweiser Dissoziation eines 2,2'-Bipyridylliganden verläuft.^[175]

7. Katalysatoren mit Metallen der 9. Gruppe

Der am ausführlichsten untersuchte Katalysator der 9. Gruppe ist der Cobalt(III)-Komplex **79** (Schema 23).^[8, 177–181] Diese kationische Verbindung weist eine β -agostische Wechselwirkung auf und baut Ethylen in einer lebenden Polymerisation ein, bis ein hohes Molekulargewicht mit geringer Polydispersität erreicht ist. Die Aktivitäten sind gering, und den aktivsten Katalysator erhält man, wenn nichtkoordinierende Gegenionen eingesetzt werden. Höhere α -Olefine werden nur oligomerisiert, doch wurden mit diesen Systemen erfolgreich endfunktionalisierte Polyethylen-Materialien synthetisiert.

Der Cobalt(II)-Komplex **80** weist mit MAO als Cokatalysator eine Aktivität von $460 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ auf.^[170, 171] Obwohl dieser Wert die höchste bekannte Aktivität eines Katalysatorsystems der 9. Gruppe ist, ist er um eine Größenordnung geringer als der des analogen Eisenkatalysators **75** (Schema 22). Das erhaltene Polyethylen hat eine Vinylgruppe



Schema 23. Metall-Prokatalysatoren der 9. Gruppe.

am Ende, was mit einer β -H-Eliminierung als vorherrschendem Kettenabbruchprozeß in Einklang ist.

Der dikationische Rhodium(III)-Komplex **81**, der den harten Triamindonor Triazacyclononan enthält, wird als ein aktiver Katalysator zur Ethylenpolymerisation beschrieben,^[182] wenngleich kein Wert für seine Aktivität angegeben wird. Als stabilisierenden Liganden betrachtet man hier, im Unterschied zu den planar-[N,N,N]-Liganden der hochaktiven Katalysatoren **75** und **80**, den trig-[N,N,N]-Donor. Der Komplex **81** ist der erste Katalysator, der Ethylen in Wasser polymerisieren kann.^[183] Man nimmt an, daß sich die aktive Spezies in wässriger Lösung über die Dissoziation des gebundenen Wassermoleküls von **82** bildet. Die Aktivität ist extrem niedrig und entspricht bei 60 bar nur einer Umsetzung pro Tag. Darüber hinaus ist die Katalyse wegen des Gleichgewichts der in wässriger Lösung vorliegenden Spezies pH-empfindlich.

Die verwandten trig-[S,S,S]-Trithiacyclononan-Derivate wurden ebenfalls hergestellt, und der neutrale Prokatalysator **83** wies bei der Ethylenpolymerisation mit MAO als Cokatalysator eine niedrige Aktivität auf.^[184]

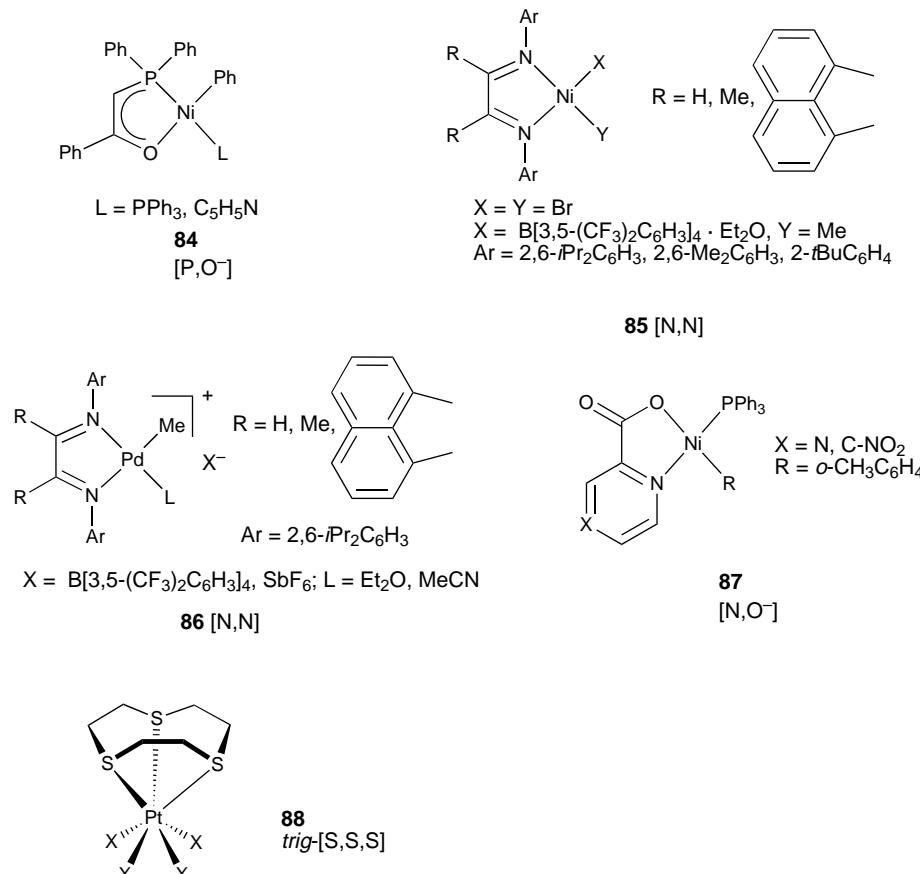
8. Katalysatoren mit Metallen der 10. Gruppe

Von Verbindungen der 10. Gruppe mit anionischen P,O-Liganden, die im Shell Higher Olefin Process (SHOP) eine

zentrale Rolle spielen, ist bekannt, daß sie Ethylen oligomerasieren. Es gibt ebenfalls Berichte darüber, daß Oligomerisierungskatalysatoren vom SHOP-Typ Ethylen unter bestimmten Bedingungen polymerisieren können.^[185–192] Verbindung **84** (Schema 24) mit z.B. $L = PPh_3$ weist eine sehr hohe Polymerisationsaktivität auf und liefert Materialien mit Molekulargewichten über 100 000.^[186, 187] Entscheidend für die Bildung langkettiger Polymere anstelle von Oligomeren ist die Entfernung von L mit Phosphanabfangreagentien wie $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) oder der Einsatz labilerer Gruppen als Liganden L wie Pyridin oder Ylide. Diese Katalysatoren waren auch bei der Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen oder ω -funktionalisierten α -Olefinen aktiv.^[186] Ein alternativer Ansatz bestand darin, solche Katalysatoren auf organische Polymere aufzubringen.^[185] Durch diese heterogenen Systeme wird mit sehr hoher Aktivität Polyethylen erhalten.

Der Komplex **87**, ein gemischtes N,O -Donor-Chelat, weist eine niedrige Polymerisationsaktivität auf.^[193] Interessanterweise ist für die Polymerisation der Einsatz von elektronegativen Substituenten oder von Pyrazindionen entscheidend. Der Einbau einfacher Pyrazindionen führt nur zur Oligomerisierung.

Die von Brookhart und Mitarbeitern beschriebenen Nickel(II)- und Palladium(II)-Systeme,^[194, 195] die auf quadratisch-planaren, kationischen Alkylverbindungen basieren, welche durch sperrige Diimin[N,N]-Liganden stabilisiert werden, waren die ersten Katalysatoren der späten Übergangsmetalle,



Schema 24. Metall-Prokatalysatoren der 10. Gruppe.

die sowohl höhere α -Olefine als auch Ethylen zu Verbindungen mit hohem Molekulargewicht polymerisieren konnten.

Das Nickeldibromidderivat von **85** weist in Gegenwart von MAO eine sehr hohe Aktivität von bis zu $11\,000 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ auf.^[195] Die wohldefinierte kationische Alkylspezies ist ebenfalls aktiv. Eine β -Eliminierung von der wachsenden Polymerkette führt zur Kettenverzweigung oder zur Kettenübertragung. Die Bildung langkettiger Polymere ist möglich, weil der sterische Schutz der freien axialen Koordinationsstellen die Geschwindigkeit der assoziativen Verdrängung von β -eliminierten Olefinhydridkomplexen und damit die Geschwindigkeit der Kettenübertragung verringert. Polyethylen-Materialien mit Molekulargewichten bis zu einer Million und mit Verzweigungsgraden von linear bis zu über 70 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome sind durch einfache Variation von Temperatur, Druck und Ligandenarchitektur zugänglich. Bei niedrigen Temperaturen tritt eine lebende Polymerisation auf, und Zweier- und Dreierblock-Ethylen/ α -Olefin-Copolymere können synthetisiert werden.^[196] Ebenfalls bei niedrigen Temperaturen wird Propylen unter „Chain-end“-Kontrolle zu syndiotaktischem Polypropylen polymerisiert.^[197] Bei höheren Temperaturen werden infolge von β -Eliminierung und Reinsertion, die zur Kettenbegradiung führen, α -Olefine zu lineareren Materialien als erwartet polymerisiert.

Die analogen Palladium(II)-Verbindungen **86** (Schema 24) sind mäßig aktiv und geben stark verzweigtes, amorphes Polyethylen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und bis zu 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome. Der Mechanismus der Polymerisation mit diesen Katalysatoren wurde untersucht, und die „resting states“ des Alkyl-Olefin-Katalysators wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Diese Katalysatoren können auch α -Olefine mit funktionalisierten Comonomeren wie Methylacrylat copolymerisieren, was zu hochverzweigten zufälligen Copolymeren mit Estergruppen an einigen Kettenenden führt.^[198, 199] Der Mechanismus der Copolymerisation verläuft über eine 2,1-Insertion des Acrylats und Expansion des Chelattrings, gefolgt von der Insertion der Ethyleneinheiten. Die Aktivitäten erweisen sich jedoch als viel niedriger als bei der Homopolymerisation.

Sowohl an Nickel- als auch an Palladiumsystemen wurden Rechnungen durchgeführt,^[200–203] die die entscheidende Rolle des axialen sterischen Schutzes bei der Bildung langkettiger Polymere bestätigen.^[200] Die Entwicklung dieser Katalysatoren schreitet rasch voran, sowohl was die Modifika-

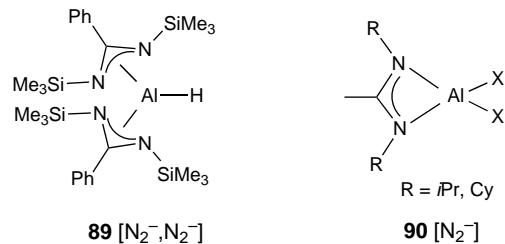
tion der Liganden als auch neue Aktivierungswege betrifft.^[204, 205]

Ein Beispiel für einen Platin(iv)-Katalysator ist bekannt.^[184] Der Tri thiacyclonanonkomplex **88** weist bei der Ethylenpolymerisation mit MAO-Aktivierung eine mäßige Aktivität von $12 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ auf. Wie bei der verwandten Rhodiumverbindung **83** liegen keine Informationen bezüglich der Art der aktiven katalytischen Spezies vor.

9. Katalysatoren mit Metallen der 13. Gruppe

Vor fast 40 Jahren berichteten Ziegler et al. über „Reaktionen der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung mit Olefinen“. Die Aufbaureaktion, die schrittweise Addition der Al-C-Bindung einer Trialkylaluminiumverbindung an Ethylen, lieferte unter hohem Druck und bei hoher Temperatur α -Olefine.^[206] Die Aktivitäten dieser Trialkylaluminiumverbindungen waren, was in die Bildung von festem Polyethylen betrifft, extrem niedrig.^[207]

In neuerer Zeit erschienen zwei Berichte, in denen homogene Aluminiumverbindungen beschrieben wurden, welche Ethylen unter milden Bedingungen polymerisieren können. Ein System, über das Teuben und Mitarbeiter berichteten,^[208] beinhaltet den zwei Benzamidinatliganden enthaltenden Aluminiumhydridkomplex **89** (Schema 25). Unter moderaten Bedingungen (4 atm, 40°C , 2 h) wurde aus Ethylen eine geringe Menge Polyethylen erhalten. Quantitative Angaben liegen nicht vor.



Schema 25. Aluminiumkomplexe als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.

Coles und Jordan berichteten über einen anderen Aluminiumkatalysator.^[209] Der nur einen Benzamidinatliganden enthaltende neutrale Dialkylaluminiumkomplex **90** wird wie bei vielen Übergangsmetallsystemen durch die Umwandlung in eine kationische Monoalkylverbindung aktiviert. So gab die Aktivierung von **90** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol unter moderaten Bedingungen (2 atm, 85°C) eine Aktivität von $3 \text{ gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Obwohl die bisher erhaltenen Polymerisationsaktivitäten niedrig sind, sind diese Katalysatoren insofern bedeutsam, als daß sie die ersten wohldefinierten Hauptgruppenkomplexe sind, die als Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation fungieren.

10. Zusammenfassung

Um die große Zahl von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation, die hier vorgestellt wurden, in Kategorien einordnen zu können, sind in Tabelle 2 alle diskutierten Katalysatoren zusammengefaßt. Dabei sind die Katalysatoren entsprechend der in Tabelle 1 angegebenen Aktivitätskategorien nach Gruppen des Periodensystems aufgelistet. Tabelle 2 sollte

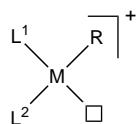
Tabelle 2. Überblick über die in diesem Beitrag diskutierten Katalysatoren und ihre Einstufung nach ihrer Aktivität.

Gruppe	Aktivität ^[a]				
	sehr niedrig < 1	niedrig 1–10	mäßig 10–100	hoch 100–1000	sehr hoch > 1000
3	Y: 9	Sc: 1–3	Y: 6 RE: ^[b] 10	Y: 7	RE: ^[b] 11
4	Ti: 24	Ti: 23, 35	Ti: 12, 34, 38, Zr: 24, 38, 40 41, 42	Ti: 20, 43, 49, 54	Ti: 18, 25, 37, 47
5			Ta: 59, 62	V: 61, 64 Nb: 65 Ta: 60, 63	Ta: 66, 67
6	Cr: 72	Cr: 70	Cr: 69, 74		Cr: 73
8	Ru: 76				Fe: 75
9	Rh: 82	Co: 79 Rh: 83		Co: 80	
10		Ni: 87	Pd: 86 Pt: 88		Ni: 84, 85
13	Al: 89	Al: 90			

[a] In $\text{gmmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$. [b] RE = Seltenerdmetalle.

allerdings eher als Indikator für Aktivitätstrends denn als absolutes Maß für die Katalysatorleistung genutzt werden, da die Aktivitäten Polymerisationsbedingungen unterliegen, die möglicherweise nicht optimiert wurden.

Nachdem wir einen Überblick über einige der bei der Suche nach neuen Katalysatoren zur Olefinpolymerisation maßgebenden Entwicklungen gegeben haben, sollen nun kurz die für die Bildung hochaktiver Katalysatoren wichtigen Faktoren benannt werden. Entscheidend sind drei Eigenschaften: 1) Alle bekannten Katalysatoren sind Elektronenmangelverbindungen; mit Ausnahme weniger 15- und 16-Elektronen-Verbindungen weisen sie meist 14 oder weniger Elektronen auf. 2) Das aktive Zentrum muß in der Nachbarschaft der wachsenden Polymerkette eine freie Koordinationsstelle haben. 3) Der aktive Katalysator sollte vorzugsweise ein positiv geladenes Metallzentrum haben, das die Elektrophilie der aktiven Stelle erhöht und auch die Blockierung bestimmter Desaktivierungswege unterstützt (beispielsweise die Dimerisierung, die z. B. mit einigen neutralen Katalysatoren wie $[\text{Cp}_2\text{ScH}]_2$ auftritt). Es wurde auch immer klarer, besonders seit der Entwicklung hochaktiver Katalysatoren der späten Übergangsmetalle, daß eine vierte Eigenschaft, der sterische Schutz, eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung des einmal gebildeten aktiven Zentrums, ihrer Selektivität gegenüber olefinischen Substraten und der Kontrolle des Molekulargewichts der resultierenden Polymere spielt.



Schema 26. Allgemeine Struktur eines kationischen Katalysators zur Olefinpolymerisation (Einzelheiten siehe Text). \square steht für eine koordinativ ungesättigte Stelle.

Anhand dieser Leitlinien läßt sich eine Matrix von Metall-Ligand-Kombinationen konstruieren, die zu polymerisationsaktiven Metallzentren führen. Aktive kationische Katalysatoren können durch die in Schema 26 gezeigte allgemeine Formel wiedergegeben werden: L^1 und L^2 stehen für koordinierte Liganden, und R kann entweder eine einfache Alkylgruppe einer Vorstufe oder die verlängerte Alkylkette des wachsenden Polymers sein.

Es wird so vorgegangen, daß der Formalismus des Elektronenzählens

der geladenen Liganden angewendet wird. Dabei wird angenommen, daß die Liganden sämtliche verfügbaren Elektronen abgeben; beispielsweise ist die Cyclopentadienylgruppe eine monoanionische Cp^- -Einheit, die sechs Elektronen an das Metallzentrum abgibt ($6e^-$, -1), und eine Imidogruppe ist eine dianionische RN^{2-} -Einheit, die im linearen Bindungsmodus maximal sechs Elektronen beisteuert ($6e^-$, -2). Die wachsende Polymerkette ist eine monoanionische R^- -Einheit, die zwei Elektronen zur Verfügung stellt. Anhand des Ladungsformalismus läßt sich der Oxidationszustand des Metallzentrums gut ermitteln und man kann gemäß dem Oxidationszustand des Metalls eine Matrix für kationische 14-Elektronen-Komplexe konstruieren (Tabelle 3).

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Matrix zusätzlich zu den gut eingeführten aktiven Katalysatorklassen wie den Metallocenen sowie den Systemen auf Nickel- und Chrombasis die Identifizierung anderer Metall-Ligand-Kombinationen ermöglicht, die kationische 14-Elektron-Alkylverbindungen geben, und somit Hinweise auf potentielle neue Katalysator-Zielsysteme liefert. Beispiele für einige der aktivsten bis heute in dieser Klasse entdeckten Katalysatorsysteme sind fett gezeichnet.

Ein Beispiel für ein vor kurzem entdecktes kationisches Alkyl-Katalysatorsystem mit 14 Elektronen, das in Tabelle 3 hervorgehoben ist, ist das $[[\text{Bis(imino)pyridin}]FeCl_2]$ -System **75** (siehe Schema 22).^[170, 171] Eisen(II) benötigt einen neutralen Zwei- und einen neutralen Vier-Elektronen-Donorliganden (entsprechend insgesamt drei Zwei-Elektronen-Donorliganden). Es stellte sich heraus, daß der dreizähnige Pyridyldiiminligand diesen Anforderungen perfekt entspricht. Die Aktivierung des Komplexes mit MAO liefert einen hochaktiven Ethylenpolymerisationskatalysator.

Schließlich sollte man sich vor Augen halten, daß nicht alle Katalysatoren zur Olefinpolymerisation 14-Elektronen-Spezies oder kationisch sind. Aktive Katalysatoren müssen lediglich koordinativ ungesättigt sein, d. h. 16 Elektronen oder weniger haben, und können kationisch oder neutral sein. Beispielsweise sind kationische 13-Elektronen-Chrom(III)-,^[157] dikationische 14-Elektronen-Rhodium(III)-^[182] und neutrale 15-Elektronen-Chrom(III)-Systeme^[166] bekannt. Für neutrale und auch geladene Verbindungen mit einer anderen Elektronenzahl lassen sich ähnliche Matrices konstruieren, und auch diese können dazu dienen, neue Katalysatorklassen zu identifizieren.

11. Ausblick

Das Gebiet der katalytischen α -Olefinpolymerisation hat sich in den letzten fünf Jahren erheblich entwickelt, wobei einige der bedeutendsten neueren Fortschritte bei den späten Übergangsmetallen erzielt wurden. Die Entdeckung einer hochaktiven Gruppe von Katalysatoren auf Eisenbasis – ein Metall, das auf diesem Gebiet zuvor nie eine Rolle spielte – weist auf die Möglichkeiten hin, weitere neue Katalysatoren zu entdecken. Die Suche nach neuen Katalysatoren muß sich nicht mehr auf Metalle beschränken, die bekanntermaßen polymerisationsaktive Zentren geben. Die Geschwindigkeit, mit der ein Katalysator entdeckt wird, hängt wahrscheinlich nur vom Gespür und von der Phantasie des auf dem Gebiet der synthetisch-metallorganischen und der Koordinationschemie arbeitenden Wissenschaftlers beim Design von Liganden ab. Speziell die späten Übergangsmetalle liefern wahrscheinlich einen fruchtbaren Boden für künftige Entwicklungen; auch die größere Toleranz der späten Übergangsmetalle gegenüber funktionellen Gruppen bietet eine attraktive Aussicht auf den Einbau polarer Comonomere. Ein relativ kleiner Anteil an funktionellen Gruppen kann beispielsweise die Haftung und die Benetzbarkeit von Polyolefinen erheblich verändern; stärker funktionalisierte Produkte bieten die Aussicht auf Materialien mit völlig neuen Eigenschaften und Leistungsparametern. Es ist offensichtlich, daß der Prozeß der Entdeckung und Entwicklung von Katalysatoren für die katalytische Olefinpolymerisation noch lange nicht abgeschlossen ist.

Eingegangen am 26. Mai 1998 [A 283]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428–447
Übersetzt von Dr. Martin Fritz, München

Tabelle 3. Matrix von Metall-Ligand-Kombinationen, die kationische 14-Elektronen-Komplexe geben.^[a]

	2, 0	2, -1	4, 0	4, -1	4, -2	6, 0	6, -1	6, -2
2, 0	Ni^{II}, Pd^{II}	Au^{III}	Fe^{II}, Ru^{II}	Co ^{III} , Rh ^{III}	Pd ^{IV} , Pt ^{IV}	Cr ^{II} , Mo ^{II}	Mn ^{III} , Re ^{III}	Fe ^{IV} , Ru ^{IV}
2, -1			Co ^{III} , Rh ^{III}	Pd ^{IV} , Pt ^{IV}		Mn ^{III} , Re ^{III}	Fe ^{IV} , Ru ^{IV}	
4, 0			Cr ^{II} , Mo ^{II}	Mn ^{III} , Re ^{III}	Fe ^{II} , Ru ^{IV}	Ti ^{II} , Zr ^{II}	V ^{III} , Nb ^{III}	Cr ^{IV} , Mo ^{IV}
4, -1				Fe ^{IV} , Ru ^{IV}		V ^{III} , Nb ^{III}	Cr ^{IV} , Mo ^{IV}	
4, -2						Cr ^{IV} , Mo ^{IV}	Mn ^V , Re ^V	
6, 0							Cr ^V , Re ^V	
6, -1							Mg ^{II} , Ca ^{II}	Sc ^{III} , Y ^{III}
6, -2							Sc ^{III} , Y ^{III}	Ti ^{IV} , Zr ^{IV}
							Ti ^{IV} , Zr ^{IV}	V ^V , Nb ^V , Ta ^V
								Cr ^{VI} , Mo ^{VI}

[a] Die koordinierenden Liganden L^1 und L^2 (Schema 26) werden durch x und y dargestellt, wobei x die Zahl der maximal verfügbaren Elektronen und y die Ladung ist.

- [1] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [3] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1–29.
- [4] V. K. Gupta, S. Satish, I. S. Bhardwaj, *Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1994**, *34*, 439–514.
- [5] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418.
- [6] K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503–1546.
- [7] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387.
- [8] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [9] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625.
- [10] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [11] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.
- [12] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907–3945.
- [13] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453.
- [14] S. Pasynkiewicz, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 1–13.
- [15] A. R. Barron, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 15–25.
- [16] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867–1869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755–1757.
- [17] B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919.
- [18] J. Karl, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1261–1267.
- [19] W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13–18.
- [20] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *114*, 3132–3134.
- [21] Y. Sun, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Chem. Commun.* **1998**, 127–128.
- [22] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623–4640.
- [23] P. J. Shapiro, E. E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867–869.
- [24] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566–1577.
- [25] S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 1147–1154.
- [26] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, *74*–84.
- [27] W. E. Piers, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 51–60.
- [28] C. J. Schaverien, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 177–183.
- [29] G. C. Bazan, W. P. Schaeffer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1993**, *12*, 2126–2130.
- [30] C. Kreuder, R. F. Jordan, H. Zhang, *Organometallics* **1995**, *14*, 2993–3001.
- [31] M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 3329–3336.
- [32] S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45–53.
- [33] D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 994–995.
- [34] J. P. Mitchell, S. Hajela, S. K. Brookhart, K. I. Hardcastle, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1045–1053.
- [35] E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606–7607.
- [36] H. Yasuda, E. Ihara, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4563–4570.
- [37] H. Yasuda, E. Ihara, M. Morimoto, M. Nodono, S. Yoshioka, M. Furo, *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 203–216.
- [38] C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 11–13.
- [39] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69–82.
- [40] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931–4932.
- [41] R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291–2302.
- [42] *Chem. Eng. News* **1978**, *56*(31), 24.
- [43] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337–339.
- [44] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471–6473.
- [45] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51–56.
- [46] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558–9575.
- [47] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103–8110.
- [48] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103.
- [49] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 774–776.
- [50] J. F. Pelletier, A. Mortreux, F. Petit, X. Olonde, K. Bujadoux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 249.
- [51] C. Pellecchia, A. Proto, P. Longo, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 663–667.
- [52] C. Pellecchia, A. Proto, P. Longo, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 277–281.
- [53] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633–640.
- [54] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160–1162.
- [55] R. Quyoun, Q. Wang, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6435–6436.
- [56] Q. Wang, R. Quyoun, D. J. Gillis, M.-J. Tudoret, D. Jeremic, B. K. Hunter, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, *15*, 693–703.
- [57] S. W. Ewart, M. J. Sarsfield, D. Jeremic, T. L. Tremblay, E. F. Williams, M. C. Baird, *Organometallics* **1998**, *17*, 1502–1510.
- [58] C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473–4478.
- [59] G. Jiménez Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2457–2460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2358–2361.
- [60] G. G. Lavoie, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2555–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2450–2452.
- [61] G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2291–2292.
- [62] G. C. Bazan, G. Rodriguez, *Organometallics* **1997**, *16*, 2492–2494.
- [63] J. S. Rogers, G. C. Bazan, C. K. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9305–9306.
- [64] R. W. Barnhart, G. C. Bazan, T. Mourey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1082–1083.
- [65] T. Wada, T. Tsukahara, T. Sugano, T. Takahama, H. Kurokawa (Mitsubishi Kagaku Kk), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP-A 07188,335, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 199705v].
- [66] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517–1529.
- [67] E. J. M. De Boer, H. J. Heeres, H. J. R. De Boer (Shell), EP-B 638,593, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 199670e].
- [68] T. Tsukahara, T. Wada, T. Sugano, T. Takahama, K. Yamamoto (Mitsubishi Kagaku Kk), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP-A 07188,319, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 199704u].
- [69] S. A. A. Shah, H. Dorn, A. Voigt, H. W. Roesky, E. Parisini, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 3176–3181.
- [70] J. A. M. Canich, H. W. Turner (Exxon), WO-A 92/12162, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 81615j].
- [71] T. W. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, *15*, 562–569.
- [72] T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 308–321.
- [73] S. Tinkler, R. J. Deeth, D. J. Duncalf, A. McCamley, *Chem. Commun.* **1996**, 2623.
- [74] F. G. N. Cloke, T. J. Geldbach, P. B. Hitchcock, J. B. Love, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 343–345.
- [75] N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2487–2494.
- [76] B. Tsuie, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 1392–1400.
- [77] F. Jäger, H. W. Roesky, H. Dorn, S. Shah, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 399–403.
- [78] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromol.* **1996**, *29*, 5241–5243.
- [79] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008–10009.
- [80] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810–1812.
- [81] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1997**, *16*, 4415–4420.
- [82] V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Howard, *Chem. Commun.* **1998**, 313–314.
- [83] H. Mack, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 81–87.

- [84] A. D. Horton, J. de With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375–1376.
- [85] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), EP-B 0416815, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93163m].
- [86] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649–3657.
- [87] P. J. Sinnema, K. Liekelema, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Abstr. Pap. 213th ACS National Meeting* (San Francisco, CA) **1997**, INOR-285.
- [88] P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245–4247.
- [89] P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 121–125.
- [90] J. Okuda, F. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789–795.
- [91] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, J. Okuda, *J. Poly. Sci. A* **1997**, *35*, 1571–1578.
- [92] T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252–2261.
- [93] T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 432–433.
- [94] L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 2018–2026.
- [95] T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *Organometallics* **1997**, *16*, 3454–3468.
- [96] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672–2674.
- [97] R. R. Schrock, F. Schattenmann, M. Aizenberg, W. M. Davis, *Chem. Commun.* **1998**, 199.
- [98] R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830–3831.
- [99] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1996**, *15*, 5586–5590.
- [100] F. Guérin, D. H. McConville, N. C. Payne, *Organometallics* **1996**, *15*, 5085–5089.
- [101] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 989–992.
- [102] A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, *17*, 446–451.
- [103] D. Herskovics-Korine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307–314.
- [104] D. Walther, R. Fischer, H. Görls, J. Koch, B. Schweder, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 13–22.
- [105] R. Schlund, M. Lux, F. Edelmann, U. Reissmann, W. Rohde (BASF), EP-B 687,693, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 147160q].
- [106] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3087–3096.
- [107] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 1827–1833.
- [108] M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1087–1091.
- [109] A. N. Chernega, R. Gómez, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1415.
- [110] R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 153–158.
- [111] R. Gómez, M. L. H. Green, J. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607.
- [112] H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6742–6745.
- [113] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 2106–2108.
- [114] R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8493–8494.
- [115] A. Martin, R. Uhrhammer, T. G. Gardner, R. F. Jordan, *Organometallics* **1998**, *17*, 382–397.
- [116] H. Brand, J. A. Capriotti, J. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 4469–4473.
- [117] A. van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008–3021.
- [118] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, S. Fokken, J. Okuda, *Macromol.* **1997**, *30*, 1562–1569.
- [119] S. Fokken, T. P. Spaniol, J. Okuda, F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, *Organometallics* **1997**, *16*, 4240–4242.
- [120] R. D. J. Froese, D. G. Musaev, T. Matsubara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190–7196.
- [121] E. E. C. G. Gielens, J. Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652–1654.
- [122] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C17–C20.
- [123] Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958–5963.
- [124] M. J. Sarsfield, S. W. Ewart, T. L. Tremblay, A. W. Roszak, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3097–3104.
- [125] P. Aaltonen, J. Seppälä, L. Matilainen, M. Leskelä, *Macromol.* **1994**, *27*, 3136–3138.
- [126] V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1607.
- [127] T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 349–352.
- [128] T. Miyatake, K. Mizunuma, M. Kakugo, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 203–214.
- [129] S. Fokken, T. P. Spaniol, H.-C. Kang, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1996**, *15*, 5069.
- [130] L. Porri, A. Ripa, P. Colombo, E. Miano, S. Capelli, S. V. Meille, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 213–217.
- [131] E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1995**, *14*, 371–386.
- [132] E. B. Tjaden, R. F. Jordan, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 231–235.
- [133] D. Jones, A. Roberts, K. Cavell, W. Keim, U. Englert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 255–262.
- [134] T. Repo, M. Klinga, P. Pietikäinen, M. Leskelä, A.-M. Uusitalo, T. Pakkanen, K. Hakala, P. Aaltonen, B. Löfgren, *Macromol.* **1997**, *30*, 171–175.
- [135] X. Bei, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3282–3302.
- [136] T. Tsukahara, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3303–3313.
- [137] I. Kim, Y. Nishihara, R. F. Jordan, R. D. Rogers, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 3314–3323.
- [138] L. Matilainen, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 219–225.
- [139] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4140–4142.
- [140] J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Poly. Sci. A* **1990**, *28*, 15–38.
- [141] D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1455–1457.
- [142] G. Jiménez Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3115–3127.
- [143] B. Hessen, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11670–11671.
- [144] G. Rodriguez, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 343–352.
- [145] G. Rodriguez, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10155–10156.
- [146] A. Pastor, A. F. Kiely, L. M. Henling, M. W. Day, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 65–75.
- [147] G. C. Bazan, S. J. Donnelly, G. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2671–2672.
- [148] M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 529–533.
- [149] D. M. Antonelli, A. Leins, J. M. Stryker, *Organometallics* **1997**, *16*, 2500–2502.
- [150] S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627–2629.
- [151] K. Mashima, S. Fujikawa, H. Urata, E. Tanaka, A. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1623.
- [152] K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, *14*, 2633–2640.
- [153] K. Mashima, Y. Tanaka, M. Kaidzu, A. Nakamura, *Organometallics* **1996**, *15*, 2431–2433.
- [154] K. Hakala, B. Löfgren, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 635–638.
- [155] J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), US-A 2,825,721, **1958** [*Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 8621h].
- [156] J. P. Hogan, *J. Poly. Sci. A* **1970**, *8*, 2637.
- [157] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
- [158] K. H. Theopold, *CHEMTECH* **1997**, *27*(10), 26–32.
- [159] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1614.
- [160] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5886.
- [161] G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1995**, *14*, 738–745.

- [162] B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5902–5903.
- [163] B. J. Thomas, S. Kyun Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893–902.
- [164] P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5473–5475.
- [165] V. R. Jensen, K. J. Borve, *Organometallics* **1997**, *16*, 2514–2522.
- [166] Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284–5286.
- [167] R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, *16*, 1511.
- [168] P. W. Jolly, K. Jonas, G. P. J. Verhovnik, A. Dohring, J. Gohre, J. C. Weber (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), WO-A 98/04570, **1998** [Chem. Abstr. **1998**, *128*, 167817v].
- [169] M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1709.
- [170] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
- [171] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [172] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144.
- [173] B. R. James, L. D. Markham, *J. Catal.* **1972**, *27*, 442–451.
- [174] T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1104.
- [175] T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1111.
- [176] T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 101.
- [177] G. F. Schmidt, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1433–1444.
- [178] M. J. Tanner, M. Brookhart, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7617–7618.
- [179] M. Brookhart, D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8719–8720.
- [180] M. Brookhart, A. F. J. Volpe, D. M. Lincoln, I. T. Horvath, J. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5634–5636.
- [181] M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromol.* **1995**, *28*, 5378–5380.
- [182] L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3169–3170.
- [183] L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999–7000.
- [184] S. Timonen, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, *J. Mol. Catal.* **1996**, *111*, 267–272.
- [185] G. Braca, A. M. Raspolli Galletti, M. Di Girolamo, G. Sbrana, R. Silla, P. Ferrarini, *J. Mol. Catal.* **1995**, *96*, 203–213.
- [186] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123–134.
- [187] U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Poly. Sci. A* **1987**, 1989–2003.
- [188] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1978**, *90*, 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466–467.
- [189] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 190–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206.
- [190] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 116–117.
- [191] W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knock, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1012–1013.
- [192] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 599–601.
- [193] S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 163.
- [194] L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, M. S. Brookhart (DuPont), WO-A 96/23010, **1996** [Chem. Abstr. **1996**, *125*, 222773t].
- [195] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.
- [196] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
- [197] C. Pellecchia, Zambelli, A., *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 333.
- [198] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.
- [199] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.
- [200] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [201] L. Deng, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094.
- [202] D. G. Musaev, M. Svensson, K. Morokuma, S. Strömberg, K. Zetterberg, P. E. M. Siegbahn, *Organometallics* **1997**, *16*, 1933–1945.
- [203] D. G. Musaev, R. D. J. Froese, M. Svensson, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367.
- [204] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.
- [205] R. F. de Souza, R. S. Mauler, L. C. Simon, F. F. Nunes, D. V. S. Vescia, A. Cavagnolli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 795.
- [206] K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 121.
- [207] H. Martin, H. Brettinger, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1283–1288.
- [208] R. Duchateau, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **1996**, 223–224.
- [209] M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125–8126.