

# Verbrückte Indenyliden–Cyclopentadienylidenkomplexe des Typs $(C_9H_5CH_2Ph-X-C_5H_4)MCl_2$ ( $X = CMe_2, SiMe_2; M = Zr, Hf$ ) als Metallocenkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation. Die Molekülstrukturen von $(C_9H_5CH_2Ph-CMe_2-C_5H_4)MCl_2$ ( $M = Zr, Hf$ )

Helmut G. Alt \*, Michael Jung, Wolfgang Milius

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

Received 23 October 1997

## Abstract

The synthesis and NMR spectroscopic characterization of new *ansa* metallocene dichloride complexes of the type  $(C_9H_5CH_2Ph-X-C_5H_4)ZrCl_2$  ( $X = CMe_2, SiMe_2; M = Zr, Hf$ ) are reported. These *ansa* metallocene complexes and the unbridged derivative  $(C_9H_6CH_2Ph)(C_5H_5)ZrCl_2$  can be activated with methyl aluminoxane (MAO) to polymerize ethylene. The benzyl substituent in the 3-position of the indenyl ligand and the nature of the bridge X have an influence on the activity of these catalysts. These parameters also determine the molecular weights of the polymers. Two *ansa* metallocene complexes (**4**, **5**) were also characterized by X-ray diffraction.

## Zusammenfassung

Es wird über die Synthese und NMR-Charakterisierung neuer *ansa*-Metallocendichloridkomplexe des Typs  $(C_9H_5CH_2Ph-X-C_5H_4)ZrCl_2$  ( $X = CMe_2, SiMe_2; M = Zr, Hf$ ) berichtet. Diese *ansa*-Metallocenkomplexe und das unverbrückte Derivat  $(C_9H_6CH_2Ph)(C_5H_5)ZrCl_2$  lassen sich mit Methylaluminoxan (MAO) aktivieren und können dann Ethylen polymerisieren. Der Benzylsubstituent in der Position 3 des Indenylliganden und die Natur der Brücke X beeinflussen die Aktivität dieser Katalysatoren. Diese Parameter bestimmen auch das Molekulargewicht der Polymeren. Die *ansa*-Metallocendichloridkomplexe **4** und **5** wurden auch mit Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Catalysis; Polymerization; Metallocene complexes; Zirconium; Hafnium; X-ray structure

## 1. Einführung

*ansa*-Metallocenkomplexe haben sich in den letzten Jahren als ausgezeichnete Katalysatoren für die Olefinpolymerisation etabliert [1–3]. Der verbrückte Cyclopentadienyliden–Indenylidenkomplex  $(C_9H_5CMe_2-C_5H_4)ZrCl_2$  ist schon seit längerem bekannt [4]; er läßt sich mit Methylaluminoxan (MAO) aktivieren und eignet sich zur Ethylen- und Propylenpolymerisation. Nachdem kürzlich der starke Substituenteneinfluß von *ansa*-Metallocenkomplexen auf die Stereospezifität der Propylenpolymerisation untersucht wurde [5], in-

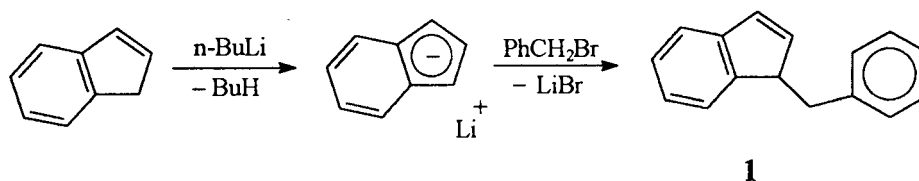
teressierte die Frage, ob die Brücke X und der Benzylsubstituent in der 3-Position des Indenylidenliganden in Komplexen des Typs  $(C_9H_5CH_2Ph-X-C_5H_4)ZrCl_2$  ( $X = CMe_2, SiMe_2; M = Zr, Hf$ ) die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren und das Molekulargewicht der Polymeren bestimmen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese der Ligandenvorstufen

Zur Darstellung der Ligandenvorstufe **1** wird zunächst Inden mit *n*-Butyllithium in einem Lösungsmit-

\* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.



Schema 1.

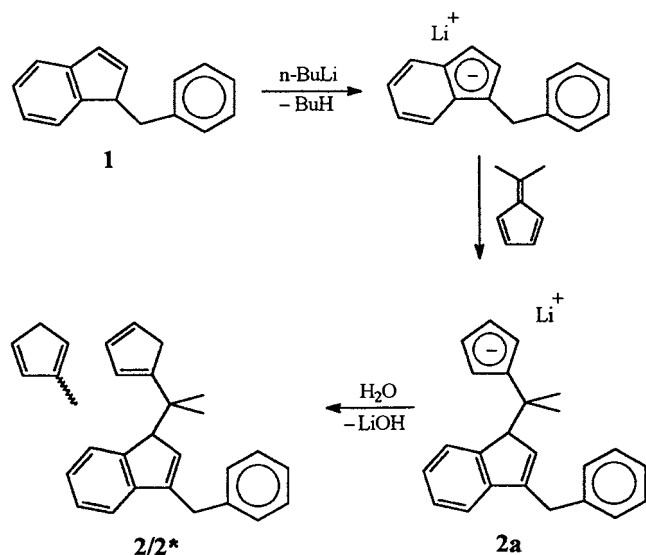
telgemisch von Diethylether/Tetrahydrofuran (90/10) umgesetzt. Das dabei entstehende Indenyllithium wird dann mit Benzylbromid zur Reaktion gebracht, wobei **1** entsteht. Ein geringerer Anteil an Tetrahydrofuran verlangsamt die Reaktion beträchtlich, ein höherer Anteil führt zu disubstituierten Indenderivaten (Schema 1).

Zur Verknüpfung von 1-Benzylinden (**1**) und Cyclopentadien über ein Kohlenstoffatom eignet sich die Fulvenmethode [6–9], die gemäß Schema 2 zu den Isomeren **2/2\*** führt, die sich durch die Anordnung der Doppelbindung im Cyclopentadienylring unterscheiden. Eine Trennung der Isomeren ist nicht erforderlich, da beide Fünfringe vor der anschließenden Komplexierung aromatisiert werden.

Die Si-verbrückte Ligandenvorstufe **3/3\*** erhält man quantitativ als Isomergemisch durch Umsetzung von 1-Benzylindenyllithium mit 1-Cyclopentadienyldimethylchlorsilan in Ether. Um Nebenreaktionen des Cyclopentadienylderivates zu vermeiden, sollte man die Aufarbeitung von **3/3\*** bei Temperaturen vornehmen, die nicht höher als 5°C liegen (Schema 3).

## 2.2. Synthese der Metallocendichloridkomplexe

Die verbrückten Metallocenkomplexe **4–6** wurden in Diethylether dargestellt [10,11]. Dazu wurde die Ligandenvorstufe jeweils mit zwei Äquivalenten *n*-Butyl-



Schema 2.

lithium versetzt und dann mit einem Äquivalent Zirconium- bzw. Hafniumtetrachlorid zur Reaktion gebracht (Schema 4).

Die Synthese des unverbrückten Metallocendichloridkomplexes **7** erfolgte durch Umsetzung von 1-Benzylindenyllithium mit der äquimolaren Menge Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid [12] in Diethylether.

Fig. 1 zeigt eine Übersicht über die synthetisierten Metallocenkomplexe. Tabelle 1 faßt die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **1–7** zusammen. Anhand von Komplex **4** werden diese Daten diskutiert.

## 2.3. Spektroskopische Charakterisierung von Komplex **4**

Fig. 2 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4**. Im Alkylbereich findet man die zwei Singulets für die Methylgruppen der Isopropylidenbrücke (2.18, 1.88 ppm). Das bei  $\delta = 4.20$  ppm auftretende AB-Spinsystem ist der Methylengruppe des Benzylsubstituenten zuzuordnen.

Der Olefinbereich (5.50 bis 7.70 ppm) gliedert sich in die vier Signalgruppen für den Cyclopentadienylidenliganden ( $\delta = 6.58, 6.52, 5.84, 5.54$  ppm) und das Singulett bei  $\delta = 5.80$  ppm für H<sup>1</sup> des Indenylidenliganden.

Die teilweise Überlagerung der Signale des Benzolrings des Indenylidenliganden mit denen des Phenylrings führt zu einem etwas komplexeren Teilspektrum ( $\delta = 6.90$  bis 7.70 ppm). Der Vergleich der <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H)-Kopplungen läßt die Zuordnung der Signale bei  $\delta = 7.62$  (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.0 Hz) und 7.55 ppm (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.1 Hz) für die Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup> und bei  $\delta = 7.30$  (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 8.8 Hz/6.7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.0 Hz) und 7.02 ppm (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 9.0 Hz/6.7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.1 Hz) für die Protonen H<sup>5</sup> und H<sup>4</sup> des Indenylidenliganden zu. Die <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen für den Phenylring ( $\delta = 7.24$ –7.12 ppm) lassen sich erst eindeutig durch ein 2D-<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Verschiebungskorrelationsexperiment (Fig. 3) bestimmen.

## 2.4. Molekülstrukturen von **4** und **5** im Kristall

Von den Komplexen **4** und **5** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Kristallstrukturen beider Komplexe sind isotyp. Fig. 4 zeigt die Struktur der Komplexe.

Tabelle 1  
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a</sup> der Verbindungen 1–7 (250.13 MHz (<sup>1</sup>H), 69.2 MHz (<sup>13</sup>C))

	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a,b</sup>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>a</sup>
<b>1</b>	7.54–7.36 (9H), 6.96 (m, 1H, =CH <sub>ind</sub> ), 6.62 (m, 1H, =CH <sub>ind</sub> ), 3.85 (m, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 2.23 (ABM, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 13.2 Hz; <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 6.8 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> Ph), 2.87 (ABM, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 13.2 Hz; <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> Ph)	147.2, 144.8, 141.0 (C <sub>q</sub> ), 139.1, 131.2 (CH), 129.2 (CH <sub>ph</sub> ), 128.5 (CH <sub>ph</sub> ), 126.9, 126.5, 124.9, 123.4, 121.4 (CH), 52.0 (CH <sub>ind</sub> ), 38.2 (CH <sub>2</sub> )
<b>2</b> <sup>2c,e</sup>	7.32–7.19 (7H) <sup>d</sup> , 7.20–7.00 (2H) <sup>d</sup> , 6.96–6.75 (m), 6.60 (m), 6.40 (m), 6.25 (m), 6.17 (s, 1H), 6.06 (m), 3.92 (s, 2H), 3.70 (m, 1H), 3.08 (s, 2H), 1.31 (s, 3H), 1.06 (s, 3H)	155.4, 146.1, 145.5, 142.9, 139.5 (C <sub>q</sub> ), 134.0, 133.6, 133.0, 132.1, 131.9, 128.9, 128.4, 128.4, 126.4, 126.3, 126.3, 126.1, 126.0, 124.5, 124.4, 124.3, 119.3, 119.2, 59.4, 57.6 (CH), 41.0, 40.6 (C <sub>q</sub> ), 34.4 (CH <sub>2</sub> ), 23.6, 23.0 (CH <sub>3</sub> )
<b>3</b> <sup>3e,f</sup>	7.58–7.45 (2H) <sup>d</sup> , 7.40–7.28 (7H) <sup>d</sup> , 6.69 (m, 2H), 6.37 (m), 6.21 (m), 4.09–3.98 (2H) <sup>d</sup> , 3.55 (m, 1H), 3.44 (m, 1H), –0.02 (m, 3H), –0.22 (s, 3H)	145.8, 144.3, 141.4, 139.9 (C <sub>q</sub> ), 131.5, 130.0, 129.0, 128.9, 128.8, 128.4, 128.4, 128.3, 126.2, 126.1, 126.1, 125.9, 125.1, 124.7, 124.7, 124.1, 123.8, 123.7, 123.1, 123.0, 119.7, 119.4 (CH), 44.7 (CH), 37.8 (C <sub>q</sub> ), 34.5, (CH <sub>2</sub> ), –3.9, –5.2 (CH <sub>3</sub> )
<b>4</b>	7.62 (dd, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz, <sup>4</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 1.0 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.55 (dd, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.8 Hz, <sup>4</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 1.1 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.30 (ddd, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.8 Hz/6.7 Hz, <sup>4</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 1.0 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.23 (m, 1H, CH <sub>ph</sub> ), 7.16 (m, 1H, CH <sub>ph</sub> ), 7.14 (m, 1H, CH <sub>ph</sub> ), 7.02 (ddd, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz/6.7 Hz, <sup>4</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 1.1 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 6.58 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 6.53 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 5.84 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 5.80 (s, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 5.54 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 4.26 (AB, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 16.0 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.11 (AB, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 16.0 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.18 (s, 3H), 1.88 (s, 3H)	140.0 (C <sub>q-ph</sub> ), 129.3 (C <sub>q-</sub> ), 128.6, 128.5 (CH <sub>ph</sub> ), 126.5 (CH <sub>ind</sub> ), 126.3 (CH <sub>ph</sub> ), 126.0, 124.0 (CH <sub>ind</sub> ), 123.6 (C <sub>q</sub> ), 123.4 (CH <sub>ind</sub> ), 120.8, 120.3 (CH <sub>ep</sub> ), 119.9, 118.8 (C <sub>q</sub> ), 113.9 (CH <sub>ind</sub> ), 105.6, 104.1 (CH <sub>ep</sub> ), 99.9 (C <sub>q-ep</sub> ), 39.0 (C <sub>q</sub> , CMe <sub>2</sub> ), 33.5 (CH <sub>2</sub> ), 26.3, 25.5 (CH <sub>3</sub> )
<b>5</b>	7.72 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 9.0 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.58 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.7 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.37–7.19 (6H) <sup>d</sup> , 7.08–7.02 (m, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 6.59 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 6.53 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 5.84 (s, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 5.83 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 5.57 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 4.33 (AB, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 16 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ) 4.18 (AB, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 16.0 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 2.25 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)	140.2 (C <sub>q-ph</sub> ), 128.4 (CH), 128.4 (C <sub>q</sub> ), 128.3, 126.3, 126.2, 125.9, 123.9, 123.3 (CH), 120.9, 120.7 (C <sub>q</sub> ), 119.6, 119.2 (CH), 118.2 (C <sub>q</sub> ), 112.1, 103.3, 101.6 (CH), 100.9 (C <sub>q-ep</sub> ), 39.1 (C <sub>q</sub> , CMe <sub>2</sub> ), 33.5 (CH <sub>2</sub> ), 26.5, 25.7 (CH <sub>3</sub> )
<b>6</b>	7.58 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 8.6 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 7.45–7.39 (2H) <sup>d</sup> , 7.22–7.13 (6H) <sup>d</sup> , 6.82 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 6.78 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 5.89 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 5.88 (s, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 5.79 (m, 1H, CH <sub>ep</sub> ), 4.25 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.02 (s, 3H), 0.78 (s, 3H)	146.4 (C <sub>q</sub> ), 139.2 (C <sub>q-ph</sub> ), 138.0, 134.2, 130.0 (C <sub>q</sub> ), 128.4, 128.4, 127.3, 127.1, 126.4, 126.1, 124.9, 124.4, 124.2, 119.8, 114.6, 111.3 (CH), 106.0 (C <sub>q-ep</sub> ), 34.1 (CH <sub>2</sub> ), –2.5, –4.5 (CH <sub>3</sub> )
<b>7</b> <sup>e</sup>	7.71–7.61 (2H) <sup>d</sup> , 7.35–7.22 (9H) <sup>d</sup> , 6.59 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 3.3 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 6.44 (d, <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 3.3 Hz, 1H, CH <sub>ind</sub> ), 6.16 (s, 5H, CH <sub>ep</sub> ), 4.39 (AB, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 15.9 Hz, 1H), 4.29 (AB, <sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H) 15.9 Hz, 2H)	139.5 (C <sub>q</sub> ), 128.7, 128.5 (CH), 126.6 (C <sub>q</sub> ), 126.5, 126.2, 125.6, 125.5, 124.0, 123.6 (CH), 121.4, 121.3 (C <sub>q</sub> ), 116.1 (CH <sub>ep</sub> ), 96.8 (CH), 34.0 (CH <sub>2</sub> )

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub> (gesättigte Lösung) bei 25 ± 1°C; n, b. = nicht beobachtet.

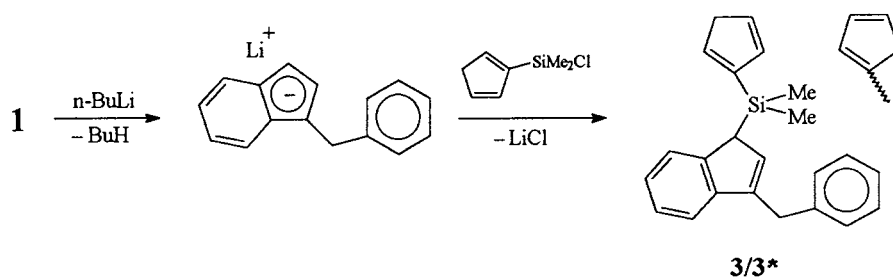
<sup>b</sup> Auf eine Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale im olefinischen Bereich wurde verzichtet.

<sup>c</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Signale nicht vollständig separiert aufgrund von Signalüberlagerungen.

<sup>d</sup> Als Verschiebungsbereich angegeben wegen Signalüberlagerungen.

<sup>e</sup> Die vollständige spektroskopische Aufklärung der Isomerenmische der Ligandenvorstufen wurde nicht durchgeführt.

<sup>f</sup> δ <sup>29</sup>Si (33\*) n.b., δ <sup>29</sup>Si (6) = –12.8 ppm.



Schema 3.

Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel stimmen ziemlich genau mit den entsprechenden Werten für ähnliche, bereits bekannte Komplexe überein [9,14,15]. Das Metall befindet sich nicht zentrosymmetrisch zwischen den Fünfringen, sondern ist versetzt in Richtung Brücke, so daß unterschiedliche Bindungslängen vom Metall zu den Fünfringkohlenstoffatomen resultieren. Der Abstand des Zirconiumatoms zu C(5) ist um 8.2 pm bzw. 9.2 pm kürzer als der Abstand zum C(2) bzw. C(3). Der Abstand des Zirconiumatoms zu C(9) am benzoanelierten Cyclopentadienylidenring verlängert sich um 17.6 bzw. 15.8 pm im Vergleich zu Zr–C(15)/Zr–C(16). Die gestörte Pentahaptizität der Fünfringe läßt sich auch in C1-verbrückten Fluorenyliden–Cyclopentadienyliden–Komplexen feststellen [16].

Der Benzylsubstituent in der 3-Position des Indenylidenliganden weist in beiden Komplexen endo-Konfiguration auf.

Für den Hafniumkomplex **5** werden analoge Befunde erhalten, allerdings mit dem Unterschied, daß Hafnium–Kohlenstoff-Bindungen gegenüber entsprechenden Zirconium–Kohlenstoff-Bindungen geringfügig kürzer sind. Dies spiegelt die höhere Bindungsstärke des Hafniums zum Kohlenstoff wider. In den Tables 2 and 3 sind die Bindungsabstände und -winkel aufgelistet [17].

### 2.5. Polymerisation von Ethylen

Die Komplexe **4**, **6** und **7** besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal einen in der 3-Position mit einer Benzylgruppe substituierten Indenylidenliganden und einen unsubstituierten Cyclopentadienylidenliganden. In Lösung rotiert die Benzylgruppe um das Kohlenstoffatom C(18). Der Phenylring nimmt insofern Einfluß auf die Polymerisationseigenschaften des Komplexes, als dieser während einer Rotation der Benzylgruppe um die C(16)–C(18)-Achse die Koordinationsphäre am Metall beeinflussen kann. In den Komplexen **4** und **6** sind die  $\pi$ -Liganden durch eine Isopropyliden- bzw. eine Dimethylsilylenbrücke miteinander verbunden. Komplex **7** ist unverbrückt. Alle Komplexe sind nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) imstande,

Ethylen zu polymerisieren. In Tabelle 4 sind die Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  der erhaltenen Polyethylene und die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren aufgetragen.

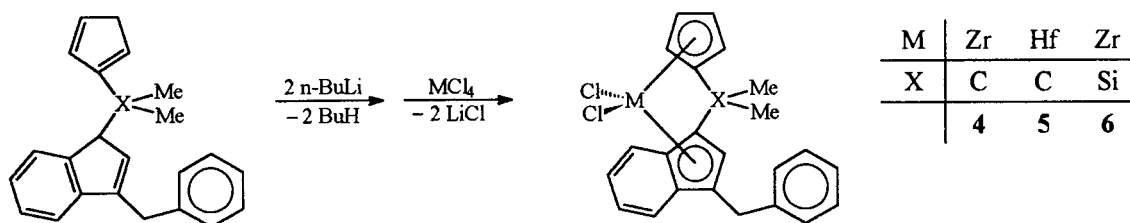
Die Substitution des verbrückenden Kohlenstoffatoms des isopropylidenverbrückten Metallocenkomplexes **4** durch Silicium (**6**) erbringt keine entscheidende Änderung des Molekulargewichts der Polymeren (68000 g mol<sup>-1</sup> (**4**), bzw. 75000 g mol<sup>-1</sup> (**6**)). Die Polymerisationsaktivität von **6**/MAO übertrifft allerdings die von **4**/MAO um den Faktor 6.5. Der unverbrückte Komplex **7**/MAO steigert die Polymerisationsaktivität nochmals um den Faktor 2 gegenüber **6**/MAO. Gleichzeitig erhöhte sich das Molekulargewicht des mit **7**/MAO erzeugten Polyethylens (375000 g mol<sup>-1</sup>) um den Faktor 5 im Vergleich zu **4**/MAO und **6**/MAO. Das Einfügen einer Brücke in die Katalysatorstruktur führt offensichtlich zu einer verstärkten  $\beta$ -H-Wasserstoffeliminierung (verringertes Molekulargewicht) und zu einer Abnahme der Polymerisationsaktivitäten. In Tabelle 4 sind die Polymerdaten der synthetisierten Polyethylene aufgetragen.

Komplex **5**/MAO polymerisiert Ethylen wie erwartet mit einer wesentlich verringerten Aktivität im Vergleich zu **4**/MAO [18], während das Molekulargewicht des erhaltenen Polyethylens um den Faktor 5 ansteigt. Eine höhere Bindungsstärke M–C erschwert bei der Olefinpolymerisation die Insertion des koordinierten Olefins in die Polymerkette. Gleichzeitig führt die verringerte  $\beta$ -H-Wasserstoffeliminierung zu einem höheren Polymerelemolargewicht.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden routinemäßig durch Anwendung der Schlenktechnik unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen über Natrium/Kalium–Legierung (Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol), Phosphorpentoxid und nachfolgend Calci-



Scheme 4.

umhydrid (Methylenchlorid) oder Magnesium (Methanol) getrocknet und unter Schutzgas (Argon) destilliert. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (300 pm) getrocknet, entgast und unter Schutzgas aufbewahrt.

Zur Kühlung von Reaktionen wurden Eis (0°C) bzw. eine Trockeneis (CO<sub>2</sub>)-Isopropanol-Kältemischung (−78°C) verwendet.

### 3.2. Ausgangskemikalien

Inden (Fluka) wurde durch Filtration der Pentanlösung über Kieselgel gereinigt. Cyclopentadien wurde durch Destillation des Dimeren frisch gewonnen, Dimethylchlorsilan wurde umkondensiert.

Methylaluminoxan (Witco (Bergkamen)) wurde als 30%-ige Lösung in Toluol (mittleres Molekulargewicht 1100 g mol<sup>−1</sup>, Gesamtaluminiumgehalt: 13.1 Al.%, davon 3.5% als Trimethylaluminium) eingesetzt.

6,6-Dimethylfulven wurde nach [19] hergestellt; Cyclopentadienyldimethylchlorsilan wurde durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Dimethyldichlorsilan erhalten. Alle weiteren eingesetzten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

### 3.3. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen die Geräte Jeol JNM-EX 270 E, Bruker ARX 250 und Bruker DRX 500 zur Verfügung. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und routinemäßig in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beziehen sich auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels (δ = 7.24 für CHCl<sub>3</sub>), die der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal (δ = 77.0 für CDCl<sub>3</sub>) und in <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren auf TMS extern (δ = 0.0).

### 3.4. Massenspektroskopie

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

### 3.5. Gaschromatographie

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

### 3.6. Charakterisierung der Polymerproben

#### 3.6.1. Differential Scanning Calorimetry

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polymerproben stand ein DSC-7 (Perkin Elmer) zur Verfügung. Die Polymerproben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet. Zur Ermittlung der Schmelzenthalpien wurden jeweils 3–5 mg des Polymeren in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt

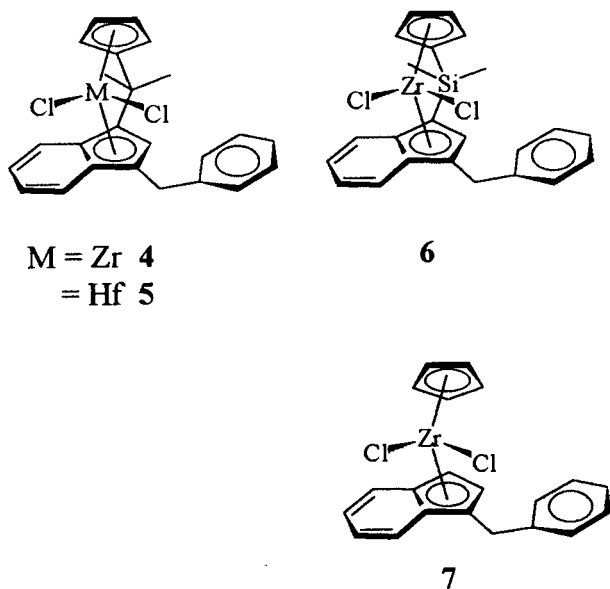


Fig. 1. Übersicht über die synthetisierten Metallocendichloridkomplexe.

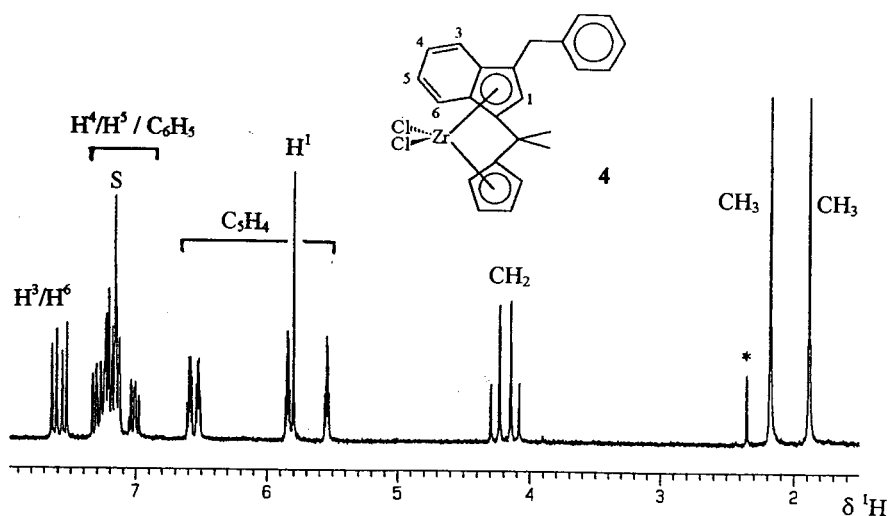


Fig. 2. 250.13 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ); \* = Toluol; S =  $\text{CHCl}_3$ .

und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen: 1. Aufheizphase ( $20 \text{ K min}^{-1}$ ) von  $50^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , Abkühlphase ( $-20 \text{ K min}^{-1}$ ) auf  $50^\circ\text{C}$ , 2. Aufheizphase ( $20 \text{ K min}^{-1}$ ) von  $50^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , 2. Abkühlphase ( $-20 \text{ K min}^{-1}$ ) auf  $50^\circ\text{C}$ . Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Schmp.  $156.6^\circ\text{C}$ ); die Schmelzenthalpie von Indium ( $\Delta H_m = 28.45 \text{ J g}^{-1}$ ) wurde zur Kalibrierung benutzt. Für die Ermittlung des Kristallinitätsgrades  $\alpha$  wurde die Beziehung  $\alpha = \Delta H_m / \Delta H_m^0$  gewählt.  $\Delta H_m$  ergibt sich aus den Daten des zweiten Heizlaufs der DSC, für  $\Delta H_m^0$  als

Schmelzenthalpie. Für 100% kristallines Polyethylen wurden  $290 \text{ J g}^{-1}$  [13] angenommen.

### 3.6.2. Viscosimetrie

Das viskosimetrische Molekulargewichtsmittel  $\bar{M}_n$  wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans* Dekalin bei  $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung in verschleißbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  in einer genau

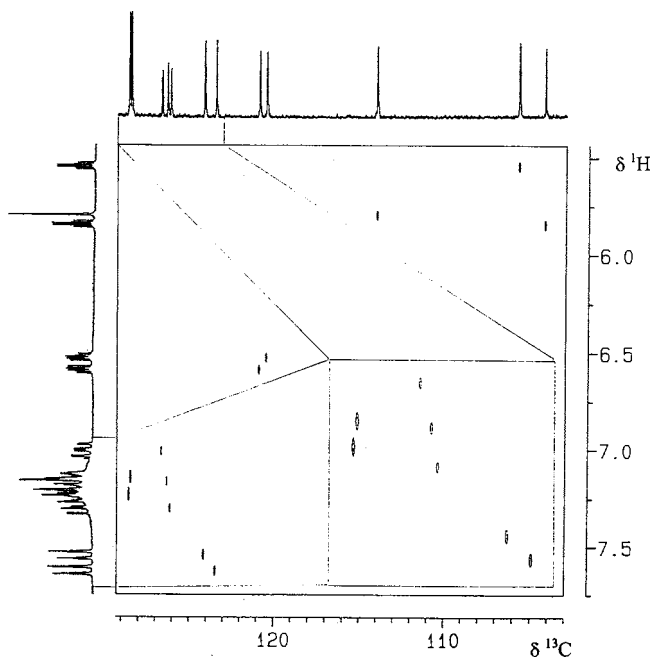


Fig. 3. Konturplot eines  $62.9 \text{ MHz } 2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -heteronuklearen Verschiebungskorrelationsexperiments von **4**; Polarisationsübertragung basierend auf  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 180 \text{ Hz}$ .

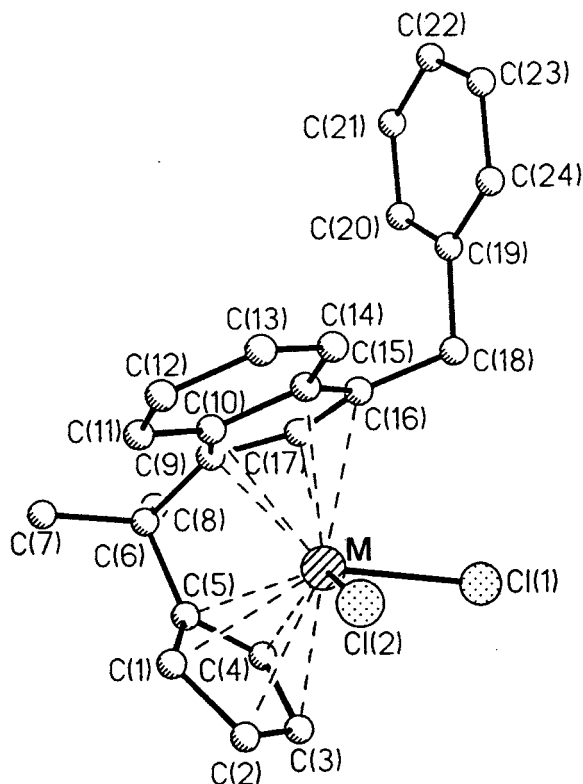


Fig. 4. Kristallstrukturen von **4** und **5**.

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 4

## ► Abstände

Zr–Cl(1)	243.0 (1)
Zr–Cl(2)	240.9 (1)
Zr–C(1)	247.0 (3)
Zr–C(2)	253.9 (4)
Zr–C(3)	252.9 (5)
Zr–C(4)	246.7 (4)
Zr–C(5)	244.7 (3)
Zr–C(9)	243.3 (3)
Zr–C(10)	250.8 (3)
Zr–C(15)	260.9 (4)
Zr–C(16)	259.1 (4)
Zr–C(17)	247.7 (4)
C(1)–C(2)	142.3 (6)
C(1)–C(5)	144.5 (6)
C(2)–C(3)	137.2 (8)
C(3)–C(4)	143.3 (6)
C(4)–C(5)	141.2 (6)
C(5)–C(6)	152.9 (5)
C(6)–C(7)	152.9 (5)
C(6)–C(8)	153.4 (6)
C(6)–C(9)	154.5 (5)
C(9)–C(10)	143.7 (5)
C(9)–C(17)	143.3 (5)
C(10)–C(11)	142.9 (5)
C(10)–C(15)	144.3 (4)
C(11)–C(12)	135.2 (6)
C(12)–C(13)	141.4 (5)
C(13)–C(14)	135.3 (6)
C(14)–C(15)	141.7 (6)
C(15)–C(16)	141.3 (5)
C(16)–C(17)	142.3 (5)
C(16)–C(18)	150.7 (5)
C(18)–C(19)	153.4 (6)
C(19)–C(20)	139.2 (6)
C(19)–C(24)	136.9 (6)
C(20)–C(21)	139.9 (6)
C(21)–C(22)	136.4 (7)
C(22)–C(23)	136.7 (7)
C(23)–C(24)	139.8 (7)

## Winkel

Cl(1)–Zr–Cl(2)	99.2 (1)
Cl(1)–Zr–C(1)	137.8 (1)
Cl(2)–Zr–C(1)	92.9 (1)
Cl(1)–Zr–C(2)	108.9 (1)
Cl(2)–Zr–C(2)	82.6 (1)
C(1)–Zr–C(2)	33.0 (1)
Cl(1)–Zr–C(3)	83.6 (1)
Cl(2)–Zr–C(3)	105.0 (1)
C(1)–Zr–C(3)	54.2 (1)
C(2)–Zr–C(3)	31.4 (2)
Cl(1)–Zr–C(4)	89.8 (1)
Cl(2)–Zr–C(4)	136.3 (1)
C(1)–Zr–C(4)	55.6 (1)
C(2)–Zr–C(4)	54.2 (1)
C(3)–Zr–C(4)	33.3 (1)
Cl(1)–Zr–C(5)	122.3 (1)
Cl(2)–Zr–C(5)	126.9 (1)
C(1)–Zr–C(5)	34.2 (1)
C(2)–Zr–C(5)	55.1 (1)
C(3)–Zr–C(5)	55.0 (1)
C(4)–Zr–C(5)	33.4 (1)
Cl(1)–Zr–C(9)	122.7 (1)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Cl(2)–Zr–C(9)	126.4 (1)
C(1)–Zr–C(9)	78.2 (1)
C(2)–Zr–C(9)	109.5 (1)
C(3)–Zr–C(9)	110.9 (1)
C(4)–Zr–C(9)	80.0 (1)
C(5)–Zr–C(9)	57.6 (1)
Cl(1)–Zr–C(10)	135.6 (1)
Cl(2)–Zr–C(10)	93.1 (1)
C(1)–Zr–C(10)	83.2 (1)
C(2)–Zr–C(10)	114.9 (1)
C(3)–Zr–C(10)	133.7 (1)
C(4)–Zr–C(10)	109.9 (1)
C(5)–Zr–C(10)	80.0 (1)
C(9)–Zr–C(10)	33.8 (1)
Cl(1)–Zr–C(15)	106.3 (1)
Cl(2)–Zr–C(15)	84.4 (1)
C(1)–Zr–C(15)	115.0 (1)
C(2)–Zr–C(15)	144.0 (1)
C(3)–Zr–C(15)	165.3 (1)
C(4)–Zr–C(15)	133.8 (1)
C(5)–Zr–C(15)	110.4 (1)
C(9)–Zr–C(15)	54.7 (1)
C(10)–Zr–C(15)	32.7 (1)
Cl(1)–Zr–C(16)	81.5 (1)
Cl(2)–Zr–C(16)	107.6 (1)
C(1)–Zr–C(16)	132.6 (1)
C(2)–Zr–C(16)	154.5 (1)
C(3)–Zr–C(16)	145.9 (1)
C(4)–Zr–C(16)	116.1 (1)
C(5)–Zr–C(16)	109.8 (1)
C(9)–Zr–C(16)	55.1 (1)
C(10)–Zr–C(16)	54.2 (1)
C(15)–Zr–C(16)	31.5 (1)
Cl(1)–Zr–C(17)	89.4 (1)
Cl(2)–Zr–C(17)	137.5 (1)
C(1)–Zr–C(17)	108.2 (1)
C(2)–Zr–C(17)	133.6 (1)
C(3)–Zr–C(17)	117.3 (1)
C(4)–Zr–C(17)	84.8 (1)
C(5)–Zr–C(17)	78.9 (1)
C(9)–Zr–C(17)	33.9 (1)
C(10)–Zr–C(17)	55.1 (1)
C(15)–Zr–C(17)	53.4 (1)
C(16)–Zr–C(17)	32.5 (1)
Zr–C(1)–C(2)	76.2 (2)
Zr–C(1)–C(5)	72.1 (2)
C(2)–C(1)–C(5)	107.1 (4)
Zr–C(2)–C(1)	70.9 (2)
Zr–C(2)–C(3)	73.9 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	109.1 (4)
Zr–C(3)–C(2)	74.7 (3)
Zr–C(3)–C(4)	70.9 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	108.8 (4)
Zr–C(4)–C(3)	75.7 (2)
Zr–C(4)–C(5)	72.5 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	107.7 (4)
Zr–C(5)–C(1)	73.8 (2)
Zr–C(5)–C(4)	74.1 (2)
C(1)–C(5)–C(4)	107.3 (3)
Zr–C(5)–C(6)	101.2 (2)
C(1)–C(5)–C(6)	123.7 (4)
C(4)–C(5)–C(6)	125.6 (4)
C(5)–C(6)–C(7)	111.5 (3)
C(5)–C(6)–C(8)	111.3 (3)
C(7)–C(6)–C(8)	109.0 (3)

Tabel 2 (Fortsetzung)

C(5)–C(6)–C(9)	99.8 (3)
C(7)–C(6)–C(9)	114.3 (3)
C(8)–C(6)–C(9)	110.6 (3)
Zr–C(9)–C(6)	101.3 (2)
Zr–C(9)–C(10)	76.0 (2)
C(6)–C(9)–C(10)	128.5 (3)
Zr–C(9)–C(17)	74.7 (2)
C(6)–C(9)–C(17)	122.0 (3)
C(10)–C(9)–C(17)	107.0 (3)
Zr–C(10)–C(9)	70.2 (2)
Zr–C(10)–C(11)	118.6 (2)
C(9)–C(10)–C(11)	134.5 (3)
Zr–C(10)–C(15)	77.5 (2)
C(9)–C(10)–C(15)	107.4 (3)
C(11)–C(10)–C(15)	118.1 (3)
C(10)–C(11)–C(12)	119.4 (3)
C(11)–C(12)–C(13)	121.8 (4)
C(12)–C(13)–C(14)	121.5 (4)
C(13)–C(14)–C(15)	118.8 (3)
Zr–C(15)–C(10)	69.8 (2)
Zr–C(15)–C(14)	122.9 (2)
C(10)–C(15)–C(14)	120.4 (3)
Zr–C(15)–C(16)	73.5 (2)
C(10)–C(15)–C(16)	108.8 (3)
C(14)–C(15)–C(16)	130.8 (3)
Zr–C(16)–C(15)	75.0 (2)
Zr–C(16)–C(17)	69.4 (2)
C(15)–C(16)–C(17)	107.5 (3)
Zr–C(16)–C(18)	125.5 (2)
C(15)–C(16)–C(18)	126.7 (3)
C(17)–C(16)–C(18)	125.6 (4)
Zr–C(17)–C(9)	71.3 (2)
Zr–C(17)–C(16)	78.1 (2)
C(9)–C(17)–C(16)	109.3 (3)
C(16)–C(18)–C(19)	111.5 (3)
C(18)–C(19)–C(20)	119.4 (4)
C(18)–C(19)–C(24)	121.4 (4)
C(20)–C(19)–C(24)	119.2 (4)
C(19)–C(20)–C(21)	119.8 (4)
C(20)–C(21)–C(22)	120.1 (4)
C(21)–C(22)–C(23)	120.5 (5)
C(22)–C(23)–C(24)	119.9 (4)
C(19)–C(24)–C(23)	120.5 (4)

abgemessenen Menge Dekalin gelöst. Für die Bestimmung von  $\bar{M}_n$  standen Eichkurven zur Verfügung. Zur Verringerung des Fehlers wurde jede Polymerprobe zweimal eingewogen und vermessen.

### 3.7. Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten:  $C_{24}H_{22}Cl_2Zr$  (**4**), oranges Plättchen der Dimension  $0.40 \times 0.35 \times 0.10$  mm<sup>3</sup>; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.855$  (2) Å,  $b = 11.019$  (2) Å,  $c = 17.802$  (4) Å,  $\beta = 107.33$  (3)°,  $V = 2032.6$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Absorptionskoeffizient:  $\mu(\text{Mo } K_\alpha)$ :  $0.810$  mm<sup>-1</sup>.

Datensammlung und -vorbereitung: Siemens P4-Diffraktometer (Graphit-Monochromator), Meßtemperatur: 173 K, Meßbereich:  $2.0 \leq 2\Theta \leq 55.0^\circ$ , gemessene Reflexe: 5170, unabhängige Reflexe: 3826, beobachtete Reflexe: 3826 ( $F > 0.0\sigma(F)$ ).

Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS), full matrix least squares-Verfeinerung, in der alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet wurden; Gewichtungsschema:  $w = 1/\sigma^2(F)$ , verfeinerte Parameter: 245, Goodness-of-fit: 1.33,  $R$ -Wert: 5.60%,  $wR$ -Wert: 3.51%, Restelektronendichte (max/min):  $0.63 \text{ e}\text{Å}^{-3} / -0.88 \text{ e}\text{Å}^{-3}$ .

Kristalldaten:  $C_{24}H_{22}Cl_2Hf$  (**5**), gelbes Prisma der Dimension  $0.35 \times 0.25 \times 0.20$  mm<sup>3</sup>; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.951$  (2) Å,  $b = 11.018$  (2) Å,  $c = 17.814$  (4) Å,  $\beta = 106.74$  (3)°,  $V = 2058.4$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Absorptionskoeffizient:  $\mu(\text{Mo } K_\alpha)$ :  $5.333$  mm<sup>-1</sup>.

Datensammlung und -vorbereitung: Siemens P4-Diffraktometer (Graphit-Monochromator), Meßtemperatur: 296 K, Meßbereich:  $2.0 \leq 2\Theta \leq 50.0^\circ$ , gemessene Reflexe: 4928, unabhängige Reflexe: 3604, beobachtete Reflexe: 2943 ( $F > 3.0\sigma(F)$ ); semiempirische Absorptionskorrektur mittels  $\psi$ -Scans (min/max Transmissionsfaktoren 0.4385/0.6223).

Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS), full matrix least squares-Verfeinerung, in der alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet wurden; Gewichtungsschema:  $w = 1/\sigma^2(F)$ , verfeinerte Parameter: 245, Goodness-of-fit: 1.05,  $R$ -Wert: 3.14%,  $wR$ -Wert: 2.29%, Restelektronendichte (max/min):  $0.82 \text{ e}\text{Å}^{-3} / -0.72 \text{ e}\text{Å}^{-3}$ .

### 3.8. 1-Benzylinden (**1**)

10.0 ml (85.7 mmol) Inden werden in 150 ml Diethylether und 15 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 53.6 ml (85.7 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelbe Lösung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Die äquimolare Menge (14.7 g, 85.7 mmol) Benzylbromid wird zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Indenderivat fällt als hellgelbes Öl an. Ausbeute (GC) 85%, GC 1680 s.

### 3.9. 2-[1-(3-Benzyl)indenyl]-2-[1-(1,3-cyclopentadienyl)]propan und Isomer (**2/2\***)

16.1 g (78.3 mmol) 1-Benzylinden werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam mit 49.0 ml (78.3 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden gerührt. Die äquimolare Menge (8.31 g, 78.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 50 ml



Tabelle 3  
Bindungsabstände (pm) und –winkel (°) von 5

Abstände	
Hf–Cl(1)	240.1 (2)
Hf–Cl(2)	237.7 (2)
Hf–C(1)	245.0 (6)
Hf–C(2)	252.7 (7)
Hf–C(3)	251.2 (7)
Hf–C(4)	245.3 (7)
Hf–C(5)	242.5 (5)
Hf–C(9)	241.8 (5)
Hf–C(10)	249.5 (5)
Hf–C(15)	260.9 (5)
Hf–C(16)	256.6 (5)
Hf–C(17)	246.1 (6)
C(1)–C(2)	141.3 (9)
C(1)–C(5)	141.7 (9)
C(2)–C(3)	141.5 (13)
C(3)–C(4)	141.8 (10)
C(4)–C(5)	141.2 (9)
C(5)–C(6)	154.7 (8)
C(6)–C(7)	153.1 (8)
C(6)–C(8)	151.4 (11)
C(6)–C(9)	153.4 (8)
C(9)–C(10)	142.8 (9)
C(9)–C(17)	142.9 (8)
C(10)–C(11)	143.8 (8)
C(10)–C(15)	145.1 (6)
C(11)–C(12)	131.1 (10)
C(12)–C(13)	142.2 (8)
C(13)–C(14)	135.0 (10)
C(14)–C(15)	138.7 (9)
C(15)–C(16)	144.8 (9)
C(16)–C(17)	138.5 (9)
C(16)–C(18)	150.6 (7)
C(18)–C(19)	151.3 (9)
C(19)–C(20)	137.1 (10)
C(19)–C(24)	136.7 (11)
C(20)–C(21)	140.1 (10)
C(21)–C(22)	134.5 (13)
C(22)–C(23)	135.7 (13)
C(23)–C(24)	139.7 (12)
Winkel	
Cl(1)–Hf–Cl(2)	98.1 (1)
Cl(1)–Hf–C(1)	137.8 (2)
Cl(2)–Hf–C(1)	93.0 (2)
Cl(1)–Hf–C(2)	108.8 (2)
Cl(2)–Hf–C(2)	81.9 (2)
C(1)–Hf–C(2)	33.0 (2)
Cl(1)–Hf–C(3)	83.0 (2)
Cl(2)–Hf–C(3)	105.1 (2)
C(1)–Hf–C(3)	54.8 (2)
C(2)–Hf–C(3)	32.6 (3)
Cl(1)–Hf–C(4)	90.2 (2)
Cl(2)–Hf–C(4)	136.1 (2)
C(1)–Hf–C(4)	55.6 (2)
C(2)–Hf–C(4)	54.8 (2)
C(3)–Hf–C(4)	33.2 (2)
Cl(1)–Hf–C(5)	123.5 (2)
Cl(2)–Hf–C(5)	126.6 (2)
C(1)–Hf–C(5)	33.8 (2)
C(2)–Hf–C(5)	55.2 (2)
C(3)–Hf–C(5)	55.2 (2)
C(4)–Hf–C(5)	33.6 (2)
Cl(1)–Hf–C(9)	123.9 (1)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Cl(2)–Hf–C(9)	126.3 (2)
C(1)–Hf–C(9)	78.0 (2)
C(2)–Hf–C(9)	109.6 (2)
C(3)–Hf–C(9)	111.2 (2)
C(4)–Hf–C(9)	80.3 (2)
C(5)–Hf–C(9)	57.9 (2)
Cl(1)–Hf–C(10)	136.1 (1)
Cl(2)–Hf–C(10)	93.0 (1)
C(1)–Hf–C(10)	83.2 (2)
C(2)–Hf–C(10)	114.7 (2)
C(3)–Hf–C(10)	134.3 (2)
C(4)–Hf–C(10)	110.2 (2)
C(5)–Hf–C(10)	80.2 (2)
C(9)–Hf–C(10)	33.8 (2)
Cl(1)–Hf–C(15)	106.5 (1)
Cl(2)–Hf–C(15)	83.8 (1)
C(1)–Hf–C(15)	115.2 (2)
C(2)–Hf–C(15)	143.3 (2)
C(3)–Hf–C(15)	166.2 (2)
C(4)–Hf–C(15)	134.8 (2)
C(5)–Hf–C(15)	111.1 (2)
C(9)–Hf–C(15)	55.3 (2)
C(10)–Hf–C(15)	32.9 (1)
Cl(1)–Hf–C(16)	81.6 (1)
Cl(2)–Hf–C(16)	107.8 (1)
C(1)–Hf–C(16)	133.0 (2)
C(2)–Hf–C(16)	165.0 (2)
C(3)–Hf–C(16)	145.2 (2)
C(4)–Hf–C(16)	116.0 (2)
C(5)–Hf–C(16)	110.3 (2)
C(9)–Hf–C(16)	55.5 (2)
C(10)–Hf–C(16)	54.7 (2)
C(15)–Hf–C(16)	32.5 (2)
Cl(1)–Hf–C(17)	90.5 (1)
Cl(2)–Hf–C(17)	137.1 (2)
C(1)–Hf–C(17)	108.4 (2)
C(2)–Hf–C(17)	134.4 (2)
C(3)–Hf–C(17)	117.6 (2)
C(4)–Hf–C(17)	85.3 (2)
C(5)–Hf–C(17)	79.6 (2)
C(9)–Hf–C(17)	34.0 (2)
C(10)–Hf–C(17)	54.9 (2)
C(15)–Hf–C(17)	53.7 (2)
C(16)–Hf–C(17)	32.1 (2)
Hf–C(1)–C(2)	76.5 (3)
Hf–C(1)–C(5)	72.2 (3)
C(2)–C(1)–C(5)	108.3 (6)
Hf–C(2)–C(1)	70.5 (3)
Hf–C(2)–C(3)	73.1 (4)
C(1)–C(2)–C(3)	107.7 (6)
Hf–C(3)–C(2)	74.3 (4)
Hf–C(3)–C(4)	71.1 (4)
C(2)–C(3)–C(4)	108.2 (7)
Hf–C(4)–C(3)	75.7 (4)
Hf–C(4)–C(5)	72.1 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	107.9 (7)
Hf–C(5)–C(1)	74.1 (3)
Hf–C(5)–C(4)	74.3 (3)
C(1)–C(5)–C(4)	107.9 (6)
Hf–C(5)–C(6)	101.1 (3)
C(1)–C(5)–C(6)	124.0 (6)
C(4)–C(5)–C(6)	124.8 (6)
C(5)–C(6)–C(7)	111.4 (5)
C(5)–C(6)–C(8)	111.5 (6)
C(7)–C(6)–C(8)	109.2 (5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(5)–C(6)–C(9)	99.1 (4)
C(7)–C(6)–C(9)	113.4 (5)
C(8)–C(6)–C(9)	112.0 (5)
Hf–C(9)–C(6)	101.8 (3)
Hf–C(9)–C(10)	76.1 (3)
C(6)–C(9)–C(10)	129.2 (5)
Hf–C(9)–C(17)	74.6 (3)
C(6)–C(9)–C(17)	122.4 (6)
C(10)–C(9)–C(17)	106.2 (5)
Hf–C(10)–C(9)	70.2 (3)
Hf–C(10)–C(11)	119.4 (3)
C(9)–C(10)–C(11)	135.3 (5)
Hf–C(10)–C(15)	77.9 (3)
C(9)–C(10)–C(15)	108.7 (5)
C(11)–C(10)–C(15)	116.0 (5)
C(10)–C(11)–C(12)	119.8 (5)
C(11)–C(12)–C(13)	123.1 (6)
C(12)–C(13)–C(14)	120.4 (7)
C(13)–C(14)–C(15)	118.6 (5)
Hf–C(15)–C(10)	69.2 (3)
Hf–C(15)–C(14)	124.0 (4)
C(10)–C(15)–C(14)	122.1 (5)
Hf–C(15)–C(16)	72.1 (3)
C(10)–C(15)–C(16)	106.7 (5)
C(14)–C(15)–C(16)	131.2 (5)
Hf–C(16)–C(15)	75.4 (3)
Hf–C(16)–C(17)	69.8 (3)
C(15)–C(16)–C(17)	107.5 (5)
Hf–C(16)–C(18)	126.4 (4)
C(15)–C(16)–C(18)	124.7 (5)
C(17)–C(16)–C(18)	127.4 (6)
Hf–C(17)–C(9)	71.3 (3)
Hf–C(17)–C(16)	78.1 (3)
C(9)–C(17)–C(16)	110.9 (6)
C(16)–C(18)–C(19)	112.6 (5)
C(18)–C(19)–C(20)	120.8 (6)
C(18)–C(19)–C(24)	121.7 (6)
C(20)–C(19)–C(24)	117.5 (6)
C(19)–C(20)–C(21)	121.5 (7)
C(20)–C(21)–C(22)	120.5 (8)
C(21)–C(22)–C(23)	118.5 (9)
C(22)–C(23)–C(24)	121.7 (8)
C(19)–C(24)–C(23)	120.3 (7)

Wasser hydrolysiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Das

Tabelle 4

Polymeranalytik der von den Komplexen 4–7/MAO hergestellten Polyethylene

Komplex	Aktivität <sup>a</sup> [g] PE/[mmol] Zr	$\bar{M}_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_m^b$ [g J <sup>-1</sup> ]	$\alpha^c$ [%]	$T_m^d$ [°C]
4	13 000	68 000	138.2	48	128.7
5	450	350 000	143.8	50	133.0
6	81 400	75 000	164.0	57	134.3
7	160 000	375 000	145.2	50	134.0

<sup>a</sup> [Zr]:[Al] = 1:17000;

<sup>b</sup> Als Schmelzenthalpien wurden die Werte des zweiten Heizlaufs angegeben;

<sup>c</sup> Kristallinitätsgrad bezüglich 100% kristallinem Polyethylen [13];

<sup>d</sup> Als Schmelzpunkt wurde das Maximum des Schmelzpeaks des zweiten Heizlaufs angegeben.

Lösungsmittel wird im Vakuum kalt eingedampft und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendet. Ausbeute: 90%; GC 2503 s; MS, *m/e* 312 (M<sup>+</sup>).

### 3.10. Synthese von 1-(1,3-Cyclopentadienyl)-1-(3-benzyl)indenylidimethylsilan und Isomer (3/3\*)

8.0 g (38.8 mmol) 1-Benzylinden werden in 100 ml Diethylether bei –78°C langsam mit 24.3 ml (38.8 mmol) *n*-Butyllithium versetzt und fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 6.15 g (38.8 mmol) 1-(1,3-Cyclopentadienyl)dimethylchlorsilan werden bei –78°C zugegeben und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser und dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendet. Ausbeute 90%; GC 2446 s; MS: *m/e* 328 (M<sup>+</sup>).

### 3.11. Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallocenkomplexe des Typs (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Ph–X–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)MCl<sub>2</sub> (X = CMe<sub>2</sub>, SiMe<sub>2</sub>; M = Zr, Hf) (4–6)

1.0 g der entsprechenden Ligandenvorstufe wird in 40 ml Diethylether gelöst und mit exakt zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) mindestens acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird ein Äquivalent Zirconium- bzw. Hafniumtetrachlorid zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird eingedampft und der Rückstand in Methylenchlorid extrahiert. Das entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und der Komplex in Hexan/Methylenchlorid bei –25°C auskristallisiert.

#### 3.11.1. 2-η<sup>5</sup>-[1-(3-Benzyl)indenyliden]-2-η<sup>5</sup>-[1-(cyclopentadienyliden)]propan-zirconiumdichlorid (4) Gelbbraune Kristalle MS: *m/e* 472 (M<sup>+</sup>).

3.11.2.  $2-\eta^5-[1-(3\text{-Benzyl})\text{indenyliden}]-2-\eta^5-[1-(\text{cyclopentadienyliden})]\text{propan-hafniumdichlorid}$  (**5**)

Gelbe Kristalle.

3.11.3.  $\eta^5-[1-(3\text{-Benzyl})\text{indenyliden}]-\eta^5-(1\text{-cyclopentadienyliden})\text{dimethylsilan-zirconiumdichlorid}$  (**6**)

Gelbe Kristalle. MS:  $m/e$  488 (M +).

3.12.  $\eta^5-(1\text{-Benzylindenyl})-\eta^5-(\text{cyclopentadienyl})\text{zirconiumdichlorid}$  (**7**)

2.4 mmol Benzyl-1-inden werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.4 mmol Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach setzt man dem Reaktionsgemisch bei  $-78^\circ\text{C}$  2.4 mmol (560 mg) Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid zu und läßt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Das Gemisch wird über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand mehrmals in 15 ml Pentan suspendiert und gewaschen. Ausbeute: 70%.

3.13. Durchführung der Polymerisationsversuche

3.13.1. Aktivierung der Katalysatorvorstufen

Der jeweilige Metallocenkomplex wurde unter Schutzgas abgewogen (etwa  $8\text{--}12 \pm 0.1$  mg) und mit einer MAO-Lösung aktiviert (1 ml MAO (30% in Toluol) pro mg Metallocendichloridkomplex). Die Lösung wurde mit Toluol so weit verdünnt, daß etwa 0.2–0.5 mg Metallocenkomplex in 1 ml Toluol gelöst waren. Davon wurde etwa 1 mg Katalysator für die Polymerisation eingesetzt. Diese Lösungen wurden innerhalb von 60 Minuten zur Polymerisation verwendet.

3.13.2. Polymerisation von Ethylen

In einem 1 l Büchi Laborautoklaven BEP 280 werden 500 ml Pentan, 7 ml MAO-Lösung (30% in Toluol) und die entsprechende Menge Katalysatorlösung ( $[\text{Zr}]:[\text{Al}]$  1:17000) vorgelegt. Der Reaktor wird auf  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt und ein konstanter Ethylenruck von 10 bar angelegt. Nach einer Stunde wird die Polymerisation durch Ablassen des Ethylens beendet.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- [1] (a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255. (b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143. (c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 255.
- [2] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. unserer Zeit* 4 (1994) 197.
- [3] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 1.
- [4] (a) J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A*, 27 (1989) 1539. (b) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* 14 (1990) 499.
- [5] A. Razavi, J. Atwood, *Macromol. Symp.* 89 (1995) 345.
- [6] G.S. Herrmann, H.G. Alt, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 401 (1991) C5.
- [7] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck, *Ger. Offen. DE* 3907964.
- [8] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck, *Ger. Offen. DE* 3907965.
- [9] A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* 435 (1992) 299.
- [10] S.J. Palackal, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 113.
- [11] K. Patsidis, H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 63.
- [12] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1277.
- [13] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Macromol. Chem.* 188 (1991) 177.
- [14] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.C. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 48/49 (1991) 253.
- [15] A. Razavi, J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 117.
- [16] H. G. Alt, M. Jung, unveröffentlicht.
- [17] Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD408433 und 408434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 115 (1997) 129.
- [19] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1849.