

ansa-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_{6-n}R'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Alkenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$): Selbstimmobilisierende Katalysatorvorstufen für die Ethylenpolymerisation¹

Helmut G. Alt *, Michael Jung

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

Eingegangen am 5 März 1998

Abstract

Twenty-four (19 new) *ansa*-metallocene complexes of the type $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_{6-n}R'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, alkenyl$; $R' = alkyl, alkenyl$) have been synthesized, characterized and tested for catalytic ethylene polymerization after activation with methylaluminoxane (MAO). The substituents R in the bridge and the substituents R' in the 3-position of the indenylidene moiety have an influence on the activity of the catalysts and the molecular weights of the formed polymers. The ω -alkenyl substituents R and R' allow the copolymerization of the corresponding catalysts with the monomer upon activation to give heterogeneous catalysts by self-immobilization processes.

Zusammenfassung

Es wurden 24 (19 neue) *ansa*-Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_{6-n}R'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Alkenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$) synthetisiert und charakterisiert. Alle Komplexe eigneten sich nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) zur katalytischen Polymerisation von Ethylen. Die Substituenten R in der Brücke und die Substituenten R' in der 3-Position der Indenyliden-Einheit üben einen Einfluß auf die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren und das Molekulargewicht der dargestellten Polymeren aus. ω -Alkenylsubstituenten R und R' ermöglichen die Copolymerisation des jeweiligen Katalysators mit dem Monomeren bei der Aktivierung, wobei durch Selbstimmobilisierung heterogene Katalysatoren entstehen. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

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

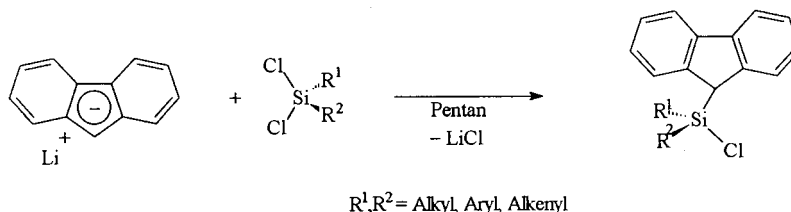
1. Einführung

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

noxan (MAO) als Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen [1–6]. Bei C_1 -verbrückten Metallocenkomplexen bewirkt der Ersatz des Brückenkohlenstoffatoms durch Silicium oft einen drastischen Anstieg der Katalysatoraktivität. Es interessierte daher die Frage, wie stark die Substituenten R und R' im Komplexotyp $(C_{13}H_8-SiR_2-C_9H_{6-n}R'_n)ZrCl_2$ ($n = 0, 1$; $R = Me, Ph, Butenyl$; $R' = Alkyl, Alkenyl$) (vgl. [7]), Einfluß

* Corresponding author. Fax: + 49 921 552157.

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



Scheme 1. Allgemeine Synthese von Fluorenyldialkylchlorosilanen.

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

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von Fluorenderivaten

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

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

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

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

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

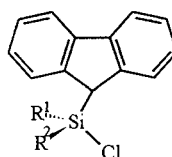
Um 9-Fluorenyl-5-hexenyl-1-indenylmethylsilan **23/23*** zu erhalten, müssen zur Aktivierung des Indenyllithiums 10% Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) dem Lösungsmittel zugesetzt werden. Die Zugabe von HMPT verursacht eine Steigerung der Polarität des Solvens. Die Doppelbindung im Fünfring des Indenylrestes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

2.3. Synthese der Metallocendichloridkomplexe

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

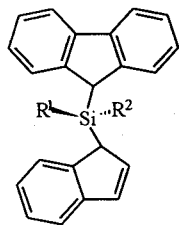
Die Abb. 6 und 7 zeigen das 1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum von **36**. Im 1H -NMR-Spektrum von **36** sind die einzelnen Signalgruppen gut separiert. Der Butenylrest zeigt das erwartete Kopplungsmuster für ein AB-MXY-Spinsystem. Der AB-Teil, die Methylenprotonen, ist bei $\delta = 2.78$ ppm zu finden,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

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

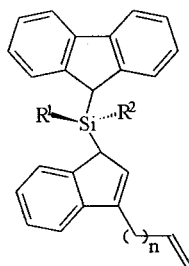


- $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}$: **1**^[9]
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$: **2**
 $R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}$: **3**^[9]
 $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Hexenyl}$: **4**

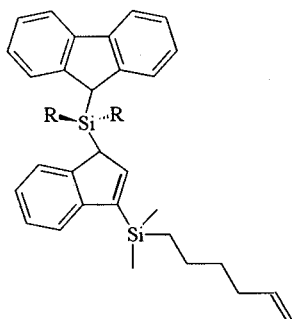
Abb. 1. Dargestellte Fluorenyldialkyl chlorosilane.



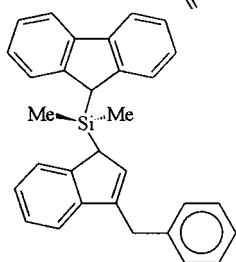
R¹ = Me; R² = Me 5^[7]
 R¹ = Me; R² = Ph 14/14*
 R¹ = Ph; R² = Ph 17



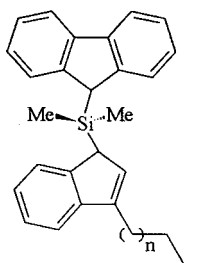
R¹ = Me; R² = Me; n = 1: 6^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; n = 2: 7^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; n = 3: 8^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; n = 4: 9^[10]
 R¹ = Me; R² = Ph; n = 1: 15/15*
 R¹ = Me; R² = Ph; n = 4: 16/16*
 R¹ = Ph; R² = Ph; n = 1: 18
 R¹ = Ph; R² = Ph; n = 2: 19
 R¹ = Ph; R² = Ph; n = 3: 20
 R¹ = Ph; R² = Ph; n = 4: 21



R = Me: 10
 Ph: 22



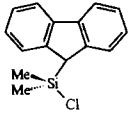
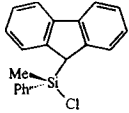
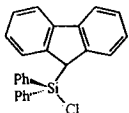
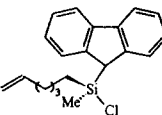
11



n = 1: 12
 n = 3: 13

Abb. 2. Übersicht über die dargestellten Ligandenvorstufen.

Tabelle 1
NMR-Daten der Fluorenyldi(alkyl)chloresilane 1–4

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

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

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

2.4. Synthese von Metallacyclen aus ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen

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

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

2.5. Polymerisation von Ethylen

Alle dargestellten Metallocenkomplexe polymerisieren nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan

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

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

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

Tabelle 2
NMR-Daten der Si-verbrückten Ligandenvorstufen 5–23/23*

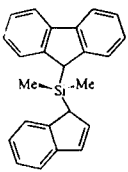
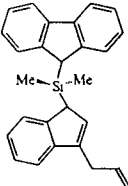
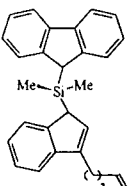
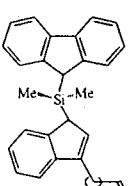
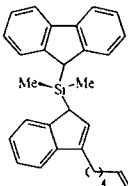
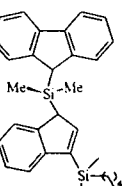
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
 <p>5</p>	7.99 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.2 Hz, 2H), 7.65–7.53 (4H) ^{b)} , 7.48–7.30 (5H) ^{b)} , 7.25 (dt, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.4 Hz, d, $^4J(^1\text{H},^1\text{H})$ 1.2 Hz, 1H), 6.99 (dd, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$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

Tabelle 2 (Continued)

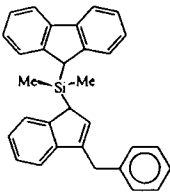
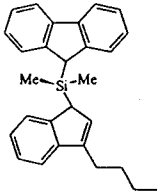
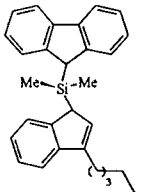
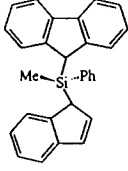
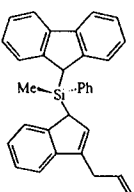
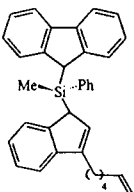
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
	7.92 (m, 2H), 7.60-7.54 (3H) ^{b)} , 7.38-7.16 (12H) ^{b)} , 5.99 (s, 1H, CH _{ind}), 4.09 (s, 1H, CH _{flu}), 3.93 (s, 2H, CH ₂), 3.53 (m, 1H, CH _{ind}), -0.19 (s, 3H, CH ₃), -0.45 (s, 3H, CH ₃)	146.0, 145.3,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

Tabelle 2 (Continued)

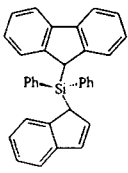
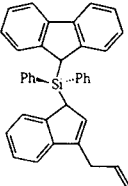
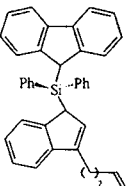
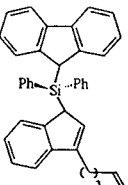
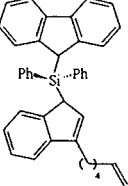
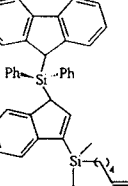
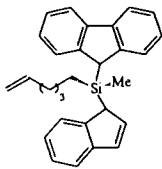
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
	7.65-7.54 (4H) ^{b)} , 7.38 (m, 1H), 7.27-7.14 (9H) ^{b)} , 7.04-6.98 (4H) ^{b)} , 6.96-6.90 (4H) ^{b)} , 6.78 (dd, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 5.4 Hz, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 1.4 Hz, 1H, CH _{ind}), 6.71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

Tabelle 2 (Continued)

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

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

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

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

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

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

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

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

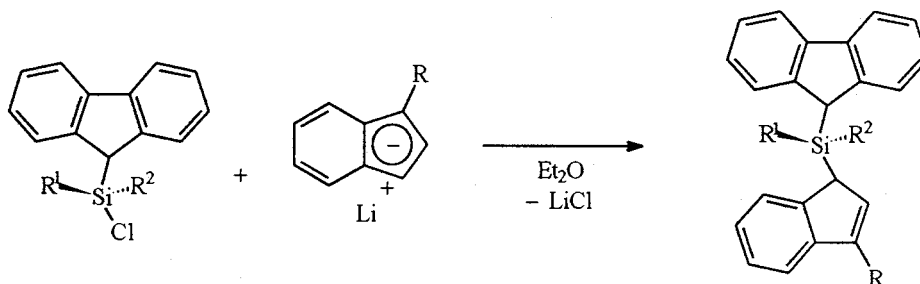
3. Experimenteller Teil

3.1. NMR-Spektroskopie

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

3.2. Massenspektroskopie

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



Schema 2. Allgemeine Synthese von Tetraorganylsilanen.

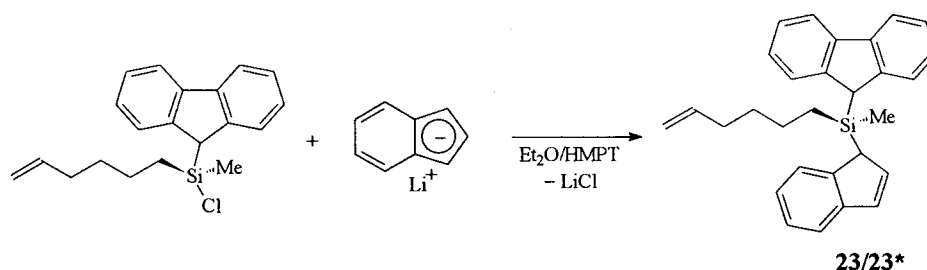


Abb. 3. Synthese der Verbindung 23/23*.

3.3. Gaschromatographie

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

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

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

3.5. Synthese von 9-Fluorenylmethylphenylchlorsilan (2)

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

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

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

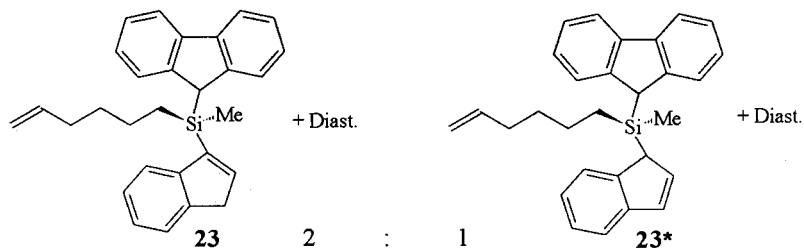
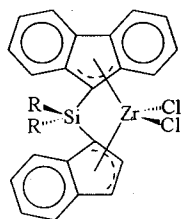
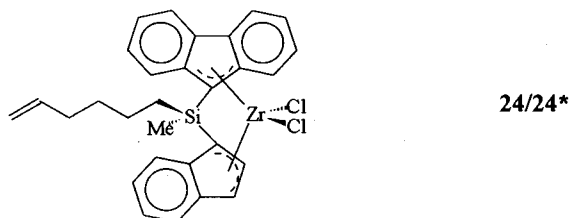
2.06 g (120 mmol) Fluorenyllithium werden zu einer Lösung aus 23.3 g (180 mmol) Diphenyldichlorsilan in 700 ml Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird eingedampft, der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung über Natriumsulfat filtriert und auf 150 ml eingeeengt. Die Kristallisation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

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

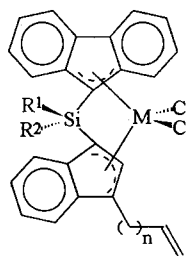
Eine Suspension aus 1.03 g (60.2 mmol) Fluorenyllithium in 100 ml Pentan wird mit 11.8 g (60.2 mmol) Hexenylmethyl-dichlorsilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel eingedampft. Dieses Rohprodukt (rötliches Öl) wurde für die weitere Reaktion eingesetzt.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

3.8. Allgemeine Synthesevorschrift für die dimethylsilylenverbrückten Ligandenvorstufen 5–13

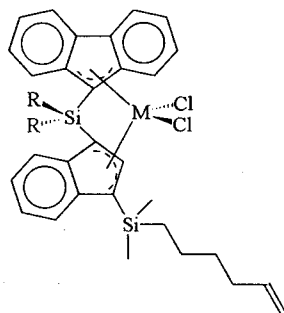
10 mmol des jeweiligen ω -alkenyl- bzw. alkylsubstituierten Indenderivates in 60 ml Diethylether werden mit 6.25 ml *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt und mindestens vier Stunden gerührt. Zu dieser Lösung werden bei -78°C 2.58 g (10 mmol) 9-Fluorenyldimethylchlorsilan gegeben und über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

Abb. 4. Isomere von **23/23***.

R = Me: **25**^[7]
Ph: **26**

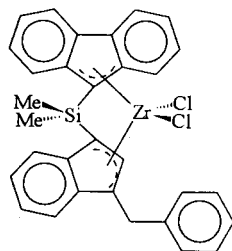


R¹ = Me; R² = Me; M = Zr; n = 1: **27**^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; M = Zr; n = 2: **28**^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; M = Zr; n = 3: **29**^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; M = Zr; n = 4: **30**^[10]
 R¹ = Me; R² = Me; M = Hf; n = 1: **31**
 R¹ = Me; R² = Me; M = Hf; n = 4: **32**
 R¹ = Me; R² = Ph; M = Zr; n = 1: **33/33***
 R¹ = Me; R² = Ph; M = Zr; n = 4: **34/34***
 R¹ = Ph; R² = Ph; M = Zr; n = 1: **35**
 R¹ = Ph; R² = Ph; M = Zr; n = 2: **36**
 R¹ = Ph; R² = Ph; M = Zr; n = 3: **37**
 R¹ = Ph; R² = Ph; M = Zr; n = 4: **38**

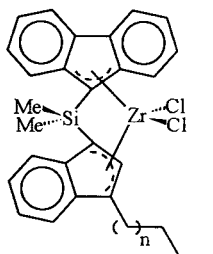


M = Zr; R = Me: **39**
 Ph: **40**
 M = Hf; R = Me: **41**

Abb. 5. Übersicht über die dargestellten Metallocendichloridkomplexe.



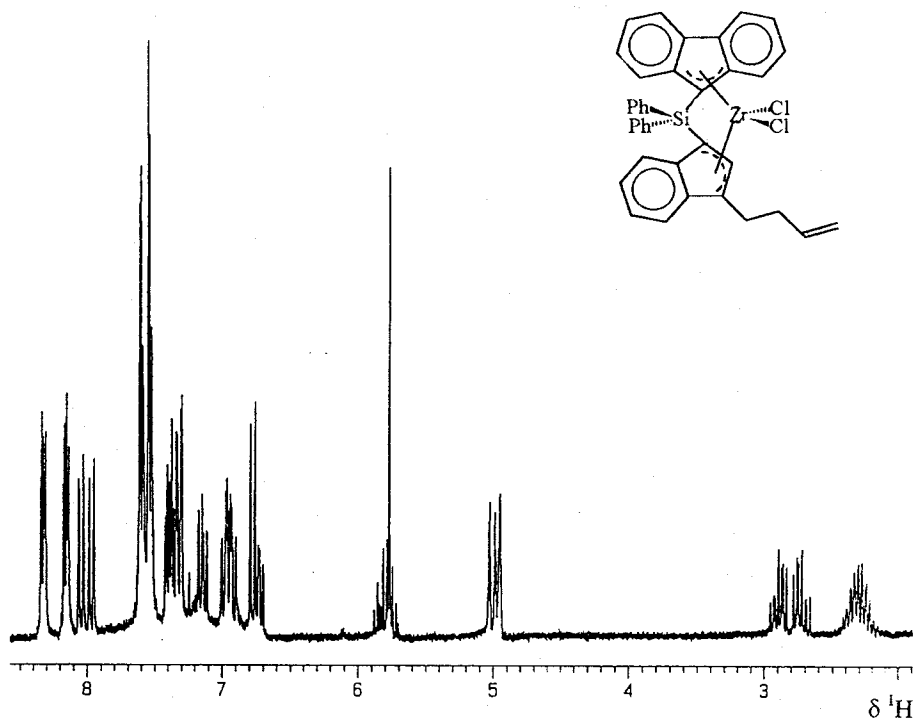
42



n = 1: 43

3: 44

Abb. 5. (Continued)

Abb. 6. 250.13 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **36** (CDCl_3 , 25°C).

gerührt. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase eingedampft. Das Rohprodukt wird zur Reinigung in Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 80–90%.

9-Fluorenyl-1-indenyldimethylsilan (**5**): GC 2730 s.

9-Fluorenyl-1-(3-allyl)indenyldimethylsilan (**6**): gelbes Öl. GC 2910 s. MS: m/e 378 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-but-3-enyl)indenyldimethylsilan (**7**): GC 2970 s. MS: m/e 392 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-pent-4-enyl)indenyldimethylsilan (**8**): GC 3120 s. MS: m/e 406 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-hex-5-enyl)indenyldimethylsilan (**9**): gelb-grünliches Öl. GC 3190 s. MS: m/e 420 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-hex-5-enyldimethylsilyl)indenyldimethylsilan (**10**): gelbes Öl. GC 3300 s. MS: m/e 478 (M^+).

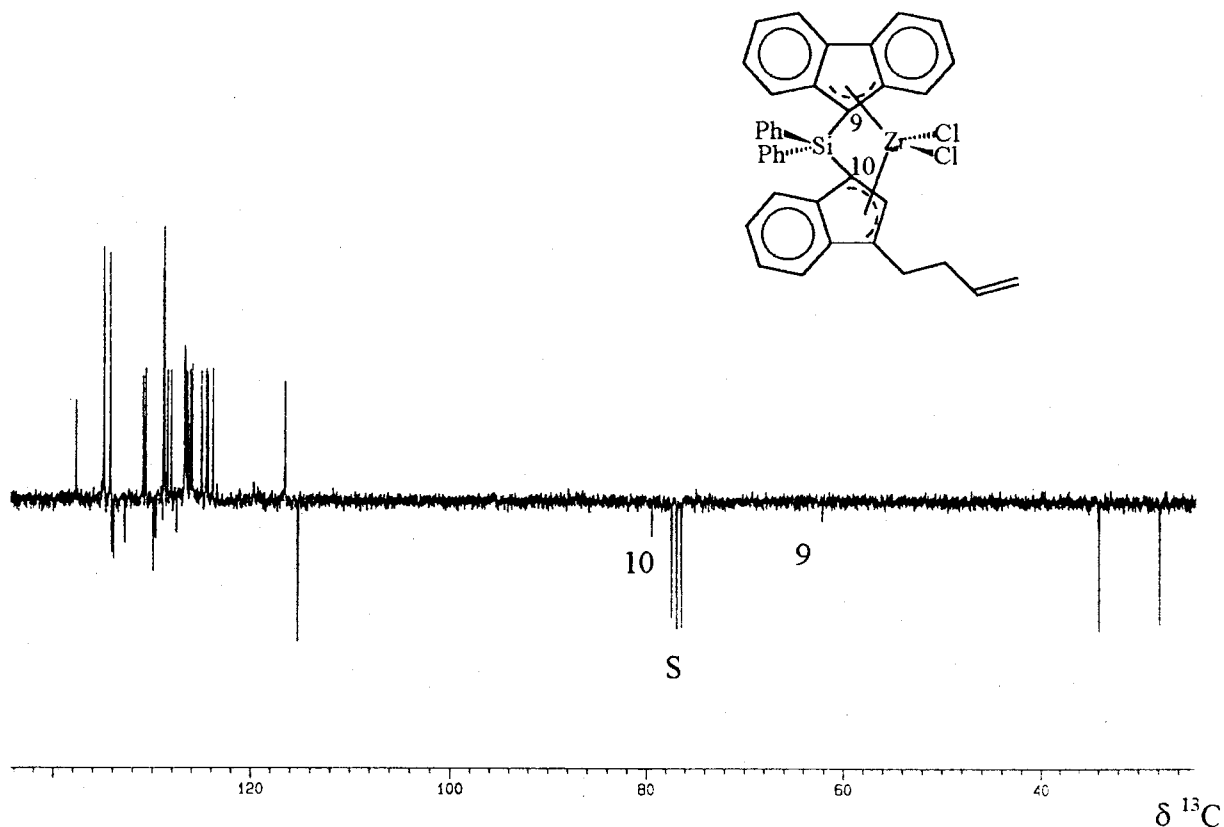


Abb. 7. 62.9 MHz J -moduliertes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** (CDCl_3 , 25°C). Quartäre und CH_2 -Kohlenstoffatome (negative Signale) bzw. CH - und CH_3 -Kohlenstoffatome (positive Signale) sind in Phase; S = CDCl_3 .

9-Fluorenyl-1-(3-benzyl)indenyl dimethylsilan (**11**):
GC 3385 s. MS: m/e 428 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-butyl)indenyl dimethylsilan (**12**): GC
2999 s. MS: m/e 394 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-hexyl)indenyl dimethylsilan (**13**): GC
3242 s.

3.9. Allgemeine Synthesevorschrift für die methylphenylsilylenverbrückten Ligandenvorstufen **14/14***–**16/16***

10 mmol des jeweiligen ω -alkenylsubstituierten Indenderivates in 60 ml Diethylether werden mit 6.25 ml n -Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt und mindestens vier Stunden gerührt. Zu dieser Lösung werden 3.21 g (10 mmol) 9-Fluorenylmethylphenylchlorosilan gegeben und über Nacht gerührt. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser und dem Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase eingedampft. Das Rohprodukt wird zur Reinigung in Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 80–90%.

9-Fluorenyl-1-indenylmethylphenylsilan (**14/14***): GC
3180 s.

9-Fluorenyl-1-(3-allyl)indenylmethylphenylsilan (**15/15***): GC 3360 s. MS: m/e 440 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-hex-5-enyl)indenylmethylphenylsilan
(**16/16***): GC 3600 s.

3.10. Allgemeine Synthesevorschrift für die di(phenyl)silylenverbrückten Ligandenvorstufen **17–22**

10 mmol des jeweiligen ω -alkenylsubstituierten Indenderivates in 60 ml Diethylether werden mit 6.25 ml n -Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt und vier Stunden gerührt. Zu dieser Lösung werden 3.83 g (10 mmol) 9-Fluorenyldi(phenyl)chlorosilan gegeben und über Nacht gerührt. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser und dem Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase eingengt. Das Produkt fällt als weißes Pulver aus. Ausbeute: 60–70%.

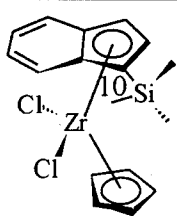
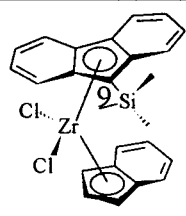
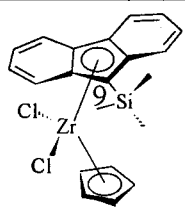
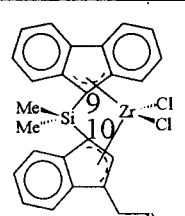
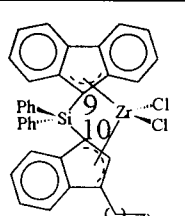
9-Fluorenyl-1-indenyl diphenylsilan (**17**): MS: m/e 466 (M^+).

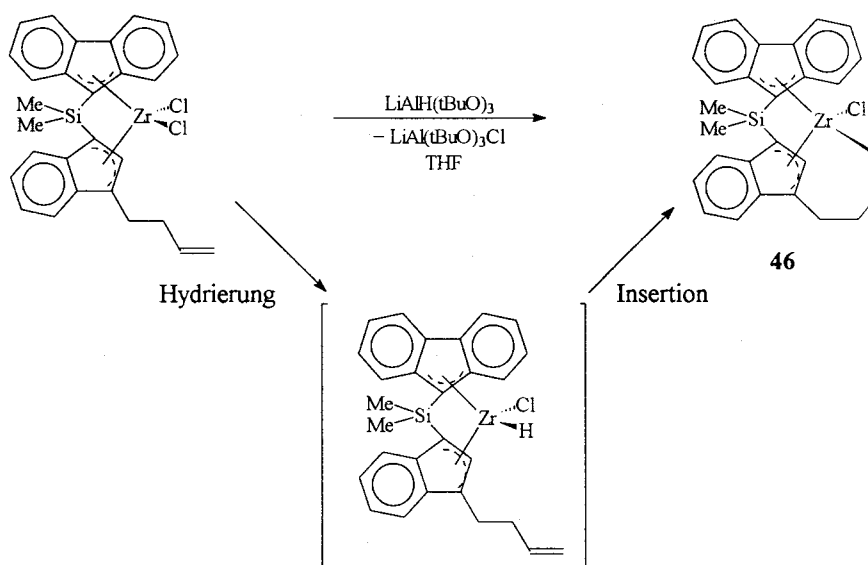
9-Fluorenyl-1-(3-allyl)indenyl diphenylsilan (**18**): MS:
 m/e 502 (M^+). Schmp.: 162 – 164°C .

9-Fluorenyl-1-(3-but-3-enyl)indenyl diphenylsilan (**19**):
MS: m/e 516 (M^+).

Tabelle 3

Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale der quartären Kohlenstoffatome C(9) und C(10) in Si-verbrückten Komplexen mit entsprechenden Signalen in unverbrückten Komplexen.

					
$\delta^{13}\text{C}$ (C9)	-	96.9	94.6	65.8	62.4
$\delta^{13}\text{C}$ (C10)	110.8	-	-	84.2	79.8



Schema 3. Allgemeine Synthese der Metallacyklen 45–47.

9-Fluorenyl-1-(3-pent-4-enyl)indenyl-diphenylsilylan (**20**):
MS: m/e 530 (M^+).

9-Fluorenyl-1-(3-hex-5-enyl) indenyl-diphenylsilylan (**21**):
MS: m/e 544 (M^+); Schmp.: 152–154°C.

9-Fluorenyl-1-(3-hex-5-enyldimethylsilyl)indenyl-di-
(phenyl)silylan (**22**): MS: m/e 603 (M^+). Schmp.: 119–
121°C.

3.11. Synthese von 9-Fluorenyl-5-hexenyl-1-indenyl- methylsilylan (**23/23***)

Zu einer Lösung von 9.8 ml (84 mmol) Inden in 100 ml Diethylether und 10 ml HMPT werden bei -78°C langsam 52.5 ml (84 mmol) *n*-Butyllithium gegeben und fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem

Tabelle 4

NMR-Daten der Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe **24/24***–**44** und der Metallacyclen **45**–**47**

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
24/24* ^{f)}	8.02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 7.91 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 7.83 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 7.80–6.90 (m, 9H), 6.76 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.2 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.92 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.2 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.82 (m, 1H, =CH), 5.00 (m, 2H, =CH ₂), 2.21 (m, 2H, CH ₂), 1.95–1.65 (6H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃)	145.5, 144.9, 137.8 (C _q) ^o , 137.2 (=CH), 134.2, 132.2, 129.7, 129.1, 128.4, 128.3, 127.9, 126.4, 126.2, 126.0, 125.9, 125.7, 123.8, 121.1 (CH), 115.3 (=CH ₂), 41.8, 39.1, 33.3, 33.0, 28.6, 27.8 (CH ₂), 21.4, 21.0, 19.8, 15.8 (CH ₃) ^o	-12.8
25	8.09 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 8.01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.8 Hz, 1H), 7.69–7.56 (3H) ^{d)} , 7.47–7.37 (2H) ^{d)} , 7.28–7.23 (2H) ^{d)} , 7.16–7.08 (3H) ^{d)} , 6.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.3 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.92 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.3 Hz, 1H, CH_{ind}), 1.64 (s, 3H, CH ₃), 1.23 (s, 3H, CH ₃)	145.1, 140.4, 140.1, 133.1, 129.8 (C _q) ^o , 127.6, 126.8, 126.6, 126.3, 125.8, 125.7, 125.6, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.6, 124.0, 123.8, 119.5, 116.1, 114.9 (CH), 105.8 (CH), 85.2 (C _{q-ind}), 65.7 (C _{q-flu}), 0.8, 0.5 (CH ₃)	-13.4
26	8.32–8.29 (2H) ^{d)} , 8.18–8.16 (2H) ^{d)} , 8.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.97 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.77–6.72 (16H) ^{d)} , 6.12 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.3 Hz, 1H, CH_{ind}), 5.88 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.3 Hz, 1H, CH_{ind})	135.0, 134.4 (CH), 133.8, 133.7, 133.2 (C _q), 131.1, 130.9 (CH), 130.1 (C _q), 129.3, 129.0 (CH), 128.9 (C _q), 128.8, 128.3 (CH), 127.8 (C _q), 127.5, 127.2, 126.6, 126.0, 125.7, 125.2, 124.8, 123.9, 123.4, 116.6 (CH), 83.2 (C _{q-ind}), 63.1 (C _{q-flu})	-25.4
27	8.02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.0 Hz, 1H), 7.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.0 Hz, 1H), 7.69 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.60–7.51 (3H) ^{d)} , 7.41–7.09 (5H) ^{d)} , 6.88 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.0 Hz, 1H), 5.79 (m, 1H, =CH), 5.62 (s, 1H, CH_{ind}), 4.92 (m, 2H, =CH ₂), 3.43 (m, 2H, CH ₂), 1.50 (s, 3H, CH ₃), 1.21 (s, 3H, CH ₃)	135.9 (=CH), 132.4, 130.5, 130.0 (C _q), 128.6, 128.5 (CH), 128.1, 127.6, 127.5, 127.5 (C _q), 126.7, 126.4, 126.3, 125.9, 125.7, 125.3, 125.1, 124.6, 123.9, 123.7 (CH), 116.0 (=CH ₂), 115.6 (CH _{ind}), 84.2, 65.9 (C _q), 32.9 (CH ₂), 1.0, 0.7 (CH ₃)	-13.7
28	8.02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 1H), 7.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 1H), 7.69 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.60–7.51 (3H) ^{d)} , 7.41–7.20 (4H) ^{d)} , 7.15–7.09 (2H) ^{d)} , 6.91–6.85 (m, 1H), 5.72 (m, 1H, =CH), 5.60 (s, 1H, CH_{ind}), 4.92 (m, 2H, =CH ₂), 2.83 (m, 1H, CH ₂), 2.66 (m, 1H, CH ₂), 2.22 (m, 2H, CH ₂), 1.50 (s, 3H, CH ₃), 1.21 (s, 3H, CH ₃)	137.6 (=CH), 132.3, 130.4, 129.9, 129.7, 128.5 (C _q), 128.5, 128.4 (CH), 128.0, 127.5 (C _q), 126.5, 126.3, 126.2, 125.8, 125.6, 125.2, 125.0, 124.5, 123.9, 123.6, 115.2 (CH), 115.1 (=CH ₂), 83.8 (C _{q-ind}), 65.8 (C _{q-flu}), 33.9, 27.9 (CH ₂), -0.6, -0.7 (CH ₃)	-13.7
29	8.02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.93 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 7.71–7.51 (4H) ^{d)} , 7.39–7.08 (6H) ^{d)} , 6.87 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 5.72 (m, 1H, =CH), 5.57 (s, 1H, CH_{ind}), 4.92 (m, 2H, =CH ₂), 2.71 (m, 1H, CH ₂), 2.58 (m, 1H, CH ₂), 2.00 (m, 2H, CH ₂), 1.53 (m, 2H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 1.20 (s, 3H, CH ₃)	138.2 (=CH), 132.3, 130.4, 130.4, 129.9 (C _q), 128.5, 128.4 (CH), 128.0, 127.5 (C _q), 126.4, 126.3, 126.2, 125.8, 125.6, 125.2, 125.0, 124.5, 123.9, 123.6, 115.1 (CH), 114.7 (=CH ₂), 83.8 (C _{q-ind}), 65.8 (C _{q-flu}), 33.5, 29.2, 27.9 (CH ₂), 0.9, 0.7 (CH ₃)	-13.7

Tabelle 4 (Continued)

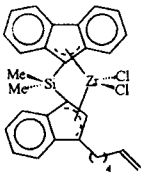
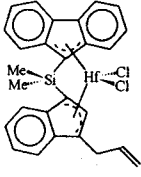
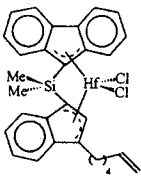
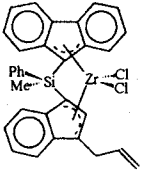
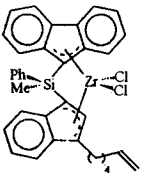
	$^1\text{H-NMR}^a)$	$^{13}\text{C-NMR}^a)$	$^{29}\text{Si-NMR}^a)$
	8.02 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.3 Hz, 1H), 7.93 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 7.71-7.51 (4H) ^d , 7.39-7.08 (6H) ^d , 6.87 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.7 Hz, 1H), 5.72 (m, 1H, =CH), 5.57 (s, 1H, CH _{ind}), 4.90 (m, 2H, =CH ₂), 2.71 (m, 1H, CH ₂), 2.53 (m, 1H, CH ₂), 1.98 (m, 2H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 1.42-1.31 (4H) ^d , 1.21 (s, 3H, CH ₃)	138.7 (=CH), 132.4, 130.8, 130.8, 130.5, 130.0 (C _q), 128.6, 128.5 (CH), 128.1, 127.6 (C _q), 126.5, 126.4, 126.2, 125.9, 125.7, 125.3, 125.1, 124.6, 124.0, 123.7 (CH), 115.2 (CH _{ind}), 114.4 (=CH ₂), 83.7 (C _{q-ind}), 65.6 (C _{q-flu}), 33.5, 29.6, 28.7, 28.3 (CH ₂), 1.0, 0.77 (CH ₃)	-13.8
	8.01 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.92 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.71 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.64-7.56 (3H) ^d , 7.37-7.23 (4H) ^d , 7.10 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 1H), 7.09 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.0 Hz, 1H), 6.86 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 5.78 (m, 1H, =CH), 5.64 (s, 1H, CH _{ind}), 4.91 (m, 2H, =CH ₂), 3.48 (m, 1H, CH ₂), 3.34 (m, 1H, CH ₂), 1.48 (s, 3H, CH ₃), 1.21 (s, 3H, CH ₃)	135.9 (=CH), 131.7, 129.3 (C _q), 128.3, 128.2 (CH), 128.1, 127.9, 127.2 (C _q), 126.5 (CH), 126.4 (C _q), 126.0, 125.9, 125.5, 125.4 (CH), 125.1 (C _q), 125.0, 124.8, 124.2, 123.6, 123.4 (CH), 115.9 (=CH ₂), 113.4 (CH _{ind}), 85.5 (C _{q-ind}), 65.0 (C _{q-flu}), 32.7 (CH ₂), 0.8, 0.6 (CH ₃)	-14.3
	8.00 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.70 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.63-7.55 (3H) ^d , 7.32-7.21 (4H) ^d , 7.12-7.06 (2H) ^d , 6.85 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 5.72 (m, 1H, =CH), 5.60 (s, 1H, CH _{ind}), 4.92 (m, 2H, =CH ₂), 2.73 (m, 1H, CH ₂), 2.54 (m, 1H, CH ₂), 1.99 (m, 2H, CH ₂), 1.48 (s, 3H, CH ₃), 1.47-1.30 (4H) ^d , 1.21 (s, 3H, CH ₃)	138.7 (=CH), 131.8, 129.4, 128.5 (C _q), 128.3 (CH), 128.2, 128.1, 127.3, 126.6 (C _q), 126.4, 126.1, 125.7, 125.6, 125.1, 124.9, 124.3, 123.8, 123.6 (CH) ^e , 114.4 (=CH ₂), 113.1 (CH _{ind}), 85.1 (C _{q-ind}), 65.0 (C _{q-flu}), 33.5, 29.6, 28.8, 28.2 (CH ₂), 0.9, 0.8 (CH ₃)	-14.3
	8.11-8.01 (4H) ^d , 7.77 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.67-7.59 (4H) ^d , 7.54-7.14 (7H) ^d , 7.10-6.80 (2H) ^d , 6.70 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 5.78 (m, 1H, =CH), 5.68 (s, 1H, CH _{ind}), 4.95 (m, 2H, =CH ₂), 3.48 (m, 1H, CH ₂), 3.23 (m, 1H, CH ₂), 1.59 (s, 1.5H, CH ₃), 1.26 (s, 1.5H, CH ₃)	138.6 (=CH), 135.1 (C _q), 134.8 (CH), 134.4 (C _q), 134.2 (CH), 131.7, 131.5 (C _q), 131.0 (CH), 131.0 (C _q), 130.7 (CH), 130.4, 129.2, 129.1 (C _q), 129.1, 128.9, 128.7, 127.7, 127.5 (CH), 127.4 (C _q), 127.0, 126.6, 126.5, 126.2, 126.0, 125.4, 125.3, 125.2, 124.9, 124.8, 124.5, 124.3, 124.1, 123.8, 123.7, 116.5 (CH), 116.2 (=CH ₂), 116.1 (CH), 81.6 (C _{q-ind}), 63.0 (C _{q-flu}), 33.0, 33.0, (CH ₂), 1.9, 1.4 (CH ₃)	-18.8
	8.24 (m, 1H), 8.07-7.93 (3H) ^d , 7.75-7.58 (5H) ^d , 7.55-6.82 (7H) ^d , 6.71-6.64 (m, 1H), 5.71 (m, 1H, =CH), 5.68 (s, CH _{ind}), 5.64 (s, 1H, CH _{ind}), 4.94 (m, 2H, =CH ₂), 2.74 (m, 2H, CH ₂), 2.03 (m, 2H, CH ₂), 1.59 (s, 1.5H, CH ₃), 1.29 (s, 1.5H, CH ₃), 1.70-1.25 (4H) ^d	138.6 (=CH), 135.1 (C _q), 134.8 (CH), 134.4 (C _q), 134.2 (CH), 131.7, 131.5 (C _q), 131.0 (CH), 131.0 (C _q), 130.7 (CH), 130.4, 129.2, 129.1 (C _q), 129.1, 128.9, 128.7, 127.7, 127.5 (CH), 127.4 (C _q), 127.0, 126.6, 126.5, 126.2, 126.0, 125.4, 125.3, 125.2, 124.9, 124.8, 124.5, 124.3, 124.1, 123.8, 123.7 (CH), 116.5, 115.5 (CH _{ind}), 114.4, 114.3 (=CH ₂), 81.6, 63.0 (C _q), 33.4, 33.3, 29.8, 29.1, 28.8, 28.7, 28.3, 28.3 (CH ₂), 1.9, 1.4 (CH ₃)	-18.8

Tabelle 4 (Continued)

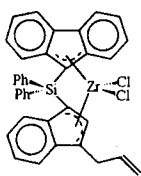
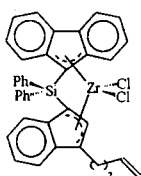
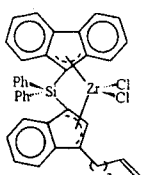
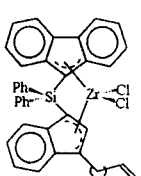
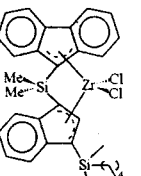
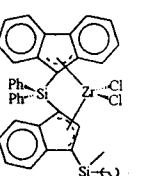
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
	8.33 (m, 2H), 8.16 (m, 2H), 8.04 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.75 Hz, 1H), 7.97 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.61–7.52 (7H) ^d , 7.42–7.30 (4H) ^d , 7.14 (m, 1H), 6.96 (m, 2H), 6.81–6.74 (2H) ^d , 5.86 (m, 1H, =CH), 5.79 (s, 1H, CH _{ind}), 5.03 (m, 2H, =CH ₂), 3.50 (m, 1H, CH ₂), 3.45 (m, 1H, CH ₂)	136.0 (=CH), 135.0, 134.4 (CH), 134.1, 133.9, 133.0 (C _q), 131.1, 130.8 (CH), 130.1, 129.8, 129.1, 129.0 (C _q), 129.0, 128.9, 128.6, 128.2 (CH), 127.7, 127.6 (C _q), 126.9, 126.7, 126.5, 126.3, 126.1, 125.1, 124.6, 124.4, 124.0 (CH), 116.9 (CH _{ind}), 116.2 (=CH ₂), 79.9 (C _{q-ind}), 62.1 (C _{q-flu}), 33.1 (CH ₂)	-25.7
	8.32 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 8.04 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.97 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.65–7.51 (6H) ^d , 7.42–7.35 (2H) ^d , 7.34–7.29 (2H) ^d , 7.17–7.11 (2H) ^d , 6.98–6.90 (2H) ^d , 6.79–6.70 (2H) ^d , 5.78 (m, 1H, =CH), 5.77 (s, 1H, CH _{ind}), 5.00 (m, 2H, =CH ₂), 2.89 (m, 1H, CH ₂), 2.72 (m, 1H, CH ₂), 2.28 (m, 2H, CH ₂)	137.7 (=CH), 134.5, 134.3 (CH), 134.1, 133.9, 132.8 (C _q), 131.0, 130.7 (CH), 129.9, 129.6, 128.9 (C _q), 128.9, 128.8, 128.5, 128.1 (CH), 127.2 (C _q), 126.8, 126.7, 126.6, 126.4, 126.2, 126.0, 125.0, 124.5, 124.3, 123.8 (CH), 116.6 (CH _{ind}), 115.2 (=CH ₂), 79.5 (C _{q-ind}), 62.5 (C _{q-flu}), 34.0, 27.9 (CH ₂)	-25.7
	8.31 (m, 2H), 8.14 (m, 2H), 8.04 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.97 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.60–7.52 (6H) ^d , 7.36–7.29 (4H) ^d , 7.20–7.05 (2H) ^d , 6.97–6.81 (2H) ^d , 6.79–6.72 (2H) ^d , 5.77 (m, 1H, =CH), 5.74 (s, 1H, CH _{ind}), 4.89 (m, 2H, =CH ₂), 2.80 (m, 1H, CH ₂), 2.61 (m, 1H, CH ₂), 2.07 (m, 2H, CH ₂), 1.66 (m, 2H, CH ₂)	138.2 (=CH), 135.2, 135.0, 134.9, 134.3 (CH), 134.1, 134.0, 132.9 (C _q), 131.0, 130.7 (CH), 130.7, 130.0, 129.7, 128.9 (C _q), 128.9, 128.8, 128.5, 128.1 (CH), 127.5 (C _q), 126.7, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.1, 125.9, 125.0, 124.5, 124.3, 123.9, 119.7 (CH), 116.5 (=CH), 114.8 (=CH ₂), 79.8 (C _{q-ind}), 62.4 (C _{q-flu}), 55.6, 29.3, 28.0 (CH ₂)	-25.7
	8.32 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.05 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.79 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.61–7.59 (7H) ^d , 7.41–7.31 (4H) ^d , 7.13 (m, 1H), 6.95 (m, 2H), 6.81–6.73 (2H) ^d , 5.79 (m, 1H, =CH), 5.77 (s, 1H, CH _{ind}), 4.94 (m, 2H, =CH ₂), 2.80 (m, 1H, CH ₂), 2.60 (m, 1H, CH ₂), 2.05 (m, 2H, CH ₂), 1.62–1.36 (4H) ^d	138.7 (=CH), 134.9, 134.3 (CH), 134.2, 134.0, 132.9 (C _q), 131.0 (CH), 130.9 (C _q), 130.8 (CH), 130.0, 129.8, 129.0 (C _q), 128.9, 128.8, 128.5, 128.2 (CH), 127.6 (C _q), 126.8, 126.7, 126.6, 126.5, 126.2, 125.9, 125.1, 124.6, 124.4, 124.0 (CH), 116.5 (CH _{ind}), 114.4 (=CH ₂), 79.4 (C _{q-ind}), 62.1 (C _{q-flu}), 33.4, 29.6, 28.8, 28.4 (CH ₂)	-25.7
	7.97 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.87 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 2H), 7.75–7.48 (4H) ^d , 7.38–7.08 (4H) ^d , 6.97–6.94 (t, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 6.7 Hz, 1H), 5.88 (s, 1H, CH _{ind}), 5.72 (m, 1H, =CH), 4.91 (m, 2H, =CH ₂), 1.95 (m, 2H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 1.24 (s, 3H, CH ₃), 1.33–1.13 (4H, CH ₂) ^d , 0.67 (m, 2H, CH ₂), 0.25 (s, 3H, CH ₃), 0.17 (s, 3H, CH ₃)	139.5 (C _q), 139.0 (=CH), 131.9, 129.9, 129.1, 129.0 (C _q), 128.8 (CH), 128.5 (C _q), 128.0, 127.0, 126.9, 126.7, 126.2, 126.0, 125.9, 125.6, 125.2, 124.3, 124.0 (CH), 123.2 (C _q), 121.7 (CH _{ind}), 114.1 (=CH ₂), 91.4 (C _{q-ind}), 65.9 (C _{q-flu}), 33.4, 32.5, 23.3, 16.0 (CH ₂), 0.8, 0.4, -2.4, -2.9 (CH ₃)	-4.4, -13.7
	8.29 (m, 2H), 8.16 (m, 2H), 7.98 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.89 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 8.3 Hz, 1H), 7.61–7.51 (7H) ^d , 7.38–7.27 (4H) ^d , 7.13 (m, 2H), 6.96–6.72 (4H) ^d , 6.03 (s, 1H, CH _{ind}), 5.74 (m, 1H, =CH), 4.90 (m, 2H, =CH ₂), 1.97 (m, 2H, CH ₂), 1.35–1.25 (4H, CH ₂) ^d , 0.73 (m, 2H, CH ₂), 0.30 (s, 3H, CH ₃), 0.20 (s, 3H, CH ₃)	139.9 (C _q), 139.0 (=CH), 134.9, 134.4 (CH), 134.1, 131.7 (C _q), 133.9, 130.8 (CH), 129.8, 129.7, 129.6 (C _q), 129.0, 128.9, 128.6 (CH), 128.2 (C _q), 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.3, 125.8, 125.0, 124.9, 124.1 (CH), 124.0 (C _q), 122.8 (CH _{ind}), 114.1 (=CH ₂), 87.5 (C _{q-ind}), 62.0 (C _{q-flu}), 33.4, 32.5, 23.4, 15.9 (CH ₂), -2.4, -2.8 (CH ₃)	-4.3, -25.7

Tabelle 4. (Continued)

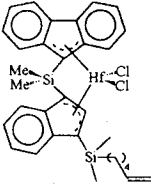
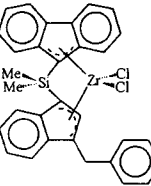
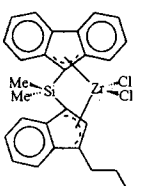
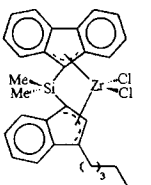
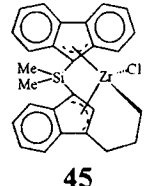
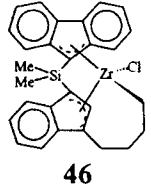
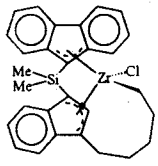
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
	7.95 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.2 Hz, 1H), 7.86 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.2 Hz, 1H), 7.78 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 7.68 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 7.57 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.2 Hz, 1H), 7.57 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.2 Hz, 1H), 7.47 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 7.35 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.2 Hz, 1H), 7.21-7.03 (4H) ^d , 6.92 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.0 Hz, 1H), 5.89 (s, 1H, CH_{ind}), 5.71 (m, 1H, =CH), 4.89 (m, 2H, =CH ₂), 1.93 (m, 2H, CH ₂), 1.46 (s, 3H, CH ₃), 1.24 (s, 3H, CH ₃), 1.33-1.13 (4H) ^d , 0.67 (m, 2H, CH ₂), 0.25 (s, 3H, CH ₃), 0.17 (s, 3H, CH ₃)	139.5 (C _q), 139.0 (=CH), 131.9, 129.9, 129.1, 129.0 (C _q), 128.8 (CH), 128.5 (C _q), 128.0, 127.0, 126.9, 126.7, 126.2, 126.0, 125.9, 125.6, 125.2, 124.3, 124.0 (CH), 123.2 (C _q), 121.7 (CH _{ind}), 114.1 (=CH ₂), 93.5 (C _{q-ind}), 65.9 (C _{q-flu}), 33.3, 32.5, 23.3, 16.0 (CH ₂), 0.8, 0.4, -2.4, -2.9 (CH ₃)	-4.4, -14.3
	8.03 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.96 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.70-6.90 (15H) ^d , 5.62 (s, 1H, CH_{ind}), 4.15 (AB, 1H, CH ₂), 3.87 (AB, 1H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 1.19 (s, 3H, CH ₃)	n.b. ^{b,g)}	-13.7
	8.02 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.94 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.6 Hz, 1H), 7.69 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.7 Hz, 1H), 7.63-7.52 (3H) ^d , 7.41-7.20 (4H) ^d , 7.11 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 6.87 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 5.58 (s, 1H, CH_{ind}), 2.72 (m, 1H, CH ₂), 2.54 (m, 1H, CH ₂), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 1.42 (m, 2H, CH ₂), 1.28 (m, 2H, CH ₂), 1.21 (s, 3H, CH ₃), 0.83 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.1 Hz, 3H, CH ₃)	132.4, 131.1, 130.5, 130.0 (C _q), 128.6, 128.5 (CH), 128.1, 127.7 (C _q), 126.5, 126.3, 126.2, 125.9, 125.7, 125.3, 125.1 (CH), 124.8 (C _q), 124.6, 124.1, 123.7 (CH), 115.3 (CH _{ind}), 83.7 (C _{q-ind}), 65.9 (C _{q-flu}), 32.3, 28.2, 22.7 (CH ₂), 13.9, 0.99, 0.75 (CH ₃)	-13.8
	8.01 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.5 Hz, 1H), 7.73 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.1 Hz, 1H), 7.59-7.50 (3H) ^d , 7.40-7.25 (4H) ^d , 7.10 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.4 Hz, 2H), 6.87 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.4 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H, CH_{ind}), 2.69 (m, 1H, CH ₂), 2.54 (m, 1H, CH ₂), 1.48 (s, 3H, CH ₃), 1.48-1.25 (8H) ^d , 1.21 (s, 3H, CH ₃), 0.81 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 7.1 Hz, 3H, CH ₃)	n.b. ^{b)}	-13.8
	7.92 (m, 2H), 7.52-7.37 (3H) ^d , 7.28-7.11 (3H) ^d , 7.09-6.97 (3H) ^d , 6.82 (m, 1H), 5.50 (s, 1H, CH_{ind}), 2.83 (m, 2H, CH ₂), 2.34 (m, 2H, CH ₂), 1.55 (m, 1H, CH ₂), 1.29 (s, 3H, CH ₃), 1.03 (s, 3H, CH ₃), 0.35 (m, 1H, CH ₂), -2.24 (m, 1H, CH ₂)	129.6, 129.1 (C _q), 128.8 (CH), 127.3 (C _q), 127.0, (CH), 127.9, 127.3, 126.6 (C _q), 126.4, 126.2, 125.5 (CH), 125.3 (C _q), 125.0, 124.7, 124.5 (CH), 124.4 (C _q), 124.3, 124.2, 124.0, 122.9, 122.8, 120.3, 119.2 (CH), 114.6 (CH), 86.8 (C _{q-ind}), 67.1 (C _{q-flu}), 42.5, 27.7 (CH ₂), 1.6, 1.2 (CH ₃)	-13.4
	8.02 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.94 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ 8.4 Hz, 1H), 7.63-7.44 (3H) ^d , 7.41-7.27 (3H) ^d , 7.25-7.00 (3H) ^d , 6.82 (m, 1H), 5.45 (s, 1H, CH_{ind}), 2.82 (m, 2H, CH ₂), 1.80 (m, 2H, CH ₂), 1.40 (s, 3H, CH ₃), 1.27 (m, 1H, CH ₂), 1.06 (m, 3H, CH ₃), 0.35 (m, 1H, CH ₂), -2.17 (m, 1H, CH ₂)	131.6, 130.8, 129.2, 128.7 (C _q), 127.9, 127.2 (CH), 126.5 (C _q), 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.6, 124.3, 124.2, 124.1, 123.7 (CH), 121.6 (C _q), 113.9 (CH _{ind}), 82.8 (C _{q-ind}), 67.2 (CH ₂), 65.6 (C _{q-flu}), 28.4, 28.1, 25.3 (CH ₂), 1.1, 0.8 (CH ₃)	-13.4

Tabelle 4. (Continued)

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si-NMR}^{\text{a)}$
 <p style="text-align: center;">47</p>	8.03-7.94 (m, 2H), 7.63-7.44 (3H) ^{d)} , 7.41-7.00 (6H) ^{d)} , 6.82 (m, 1H), 5.62 (s, 1H, CH _{ind}), 2.86 (m, 1H, CH ₂), 1.80 (m, 2H, CH ₂), 1.40 (s, 3H, CH ₃), 1.27 (m, 1H, CH ₂), 1.06 (m, 3H, CH ₃), 0.74 (m, 1H, CH ₂), 0.33 (m, 1H, CH ₂), -0.05 (m, 1H, CH ₂), -1.17 (m, 1H, CH ₂)	131.6, 130.8, 129.0 (C _q), 129.0 (CH), 128.7 (C _q), 128.1, 128.0 (CH), 127.9, 127.3, 126.6 (C _q), 125.3, 125.2, 125.1, 125.1, 125.0, 124.7, 124.4, 124.2, 123.9, 123.4, 119.7, 119.4 (CH), 115.5 (C _q), 114.6 (CH _{ind}), 82.8 (C _{q-ind}), 65.6 (C _{q-flu}), 64.3, 27.3, 25.2, 25.1, 22.9 (CH ₂), 1.0, 0.7 (CH ₃)	n.b. ^{b)}

^{a)} in CDCl₃ (gesättigte Lösung) bei 25°C ± 1°C; ^{b)} n. b. nicht bestimmt. ^{c)} ^{13}C nicht vollständig separiert aufgrund von Resonanzüberlagerungen. ^{d)} Als Verschiebungsbereich angegeben wegen Resonanzüberlagerungen. ^{e)} keine weiteren C_q detektiert. ^{f)} Die vollständige spektroskopische Aufklärung der Isomergemische der Metallocenkomplexe wurde nicht durchgeführt. ^{g)} Komplex schwerlöslich in CDCl₃.

Reaktionsgemisch werden bei -78°C 16.8 g (56 mmol) 9-Fluorenyl-5-hexenylmethylchlorosilan gegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt, mit 50 ml Wasser hydrolysiert, zweimal mit Wasser nachgewaschen, die organische Schicht eingedampft. Das Produkt wird nach der Säulenchromatographie mit Pentan als Laufmittel als rötliches Öl gewonnen. Ausbeute: 9.1 g (40%). GC: 3060 s. MS: *m/e* 406 (M⁺).

3.12. Allgemeine Synthesevorschrift für die verbrückten Metallocenkomplexe 23–43

1.0 g der entsprechenden Ligandenvorstufe wird in 40 ml Diethylether geölt und mit 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. Die Aufarbeitung richtet sich nach der Löslichkeit des Produktes: bei etherlöslichen Komplexen kann direkt vom entstandenen Lithiumchlorid abfiltriert werden. Bei schwer löslichen Komplexen wird entweder das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Methylchlorid extrahiert oder man filtriert den Komplex über Natriumsulfat, wechselt das Schlenkrohr, löst das Produkt mit Methylchlorid oder Toluol von der Fritte und zieht dann das Lösungsmittel ab. Ausbeute: 40–70%.

η^3 -(9-Fluorenyliden)-5-hexenyl- η^3 -(1-indenyliden)methylsilan-zirconiumdichlorid (**24**): rote Kristalle. MS: *m/e* 566 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -(1-indenyliden)dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**25**): rote Kristalle.

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -(1-indenyliden)diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**26**): rote Kristalle. MS: *m/e* 624 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-allyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**27**): rote Kristalle. MS: *m/e* 538 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-but-3-enyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**28**): rote Kristalle. MS: *m/e* 552 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-pent-4-enyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**29**): rote Kristalle. MS: *m/e* 566 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**30**): rote Kristalle. MS: *m/e* 580 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-allyl)indenyliden]dimethylsilan-hafniumdichlorid (**31**): gelbe Kristalle.

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyl)indenyliden]dimethylsilan-hafniumdichlorid (**32**): gelbe Kristalle.

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-allyl)indenyliden]methylphenylsilan-zirconiumdichlorid (**33/33***): rote Kristalle. MS: *m/e* 600 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyl)indenyliden]methylphenylsilan-zirconiumdichlorid (**34/34***): rote Kristalle. MS: *m/e* 642 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-allyl)indenyliden]diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**35**): rote Kristalle. MS: *m/e* 662 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-but-3-enyl)indenyliden]diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**36**): rote Kristalle. MS: *m/e* 676 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-pent-4-enyl)indenyliden]diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**37**): rote Kristalle.

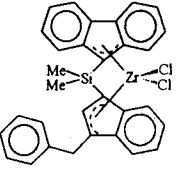
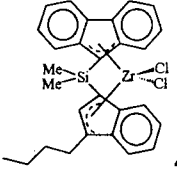
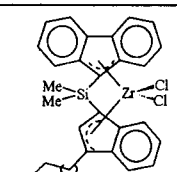
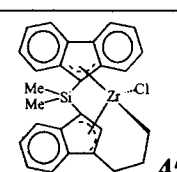
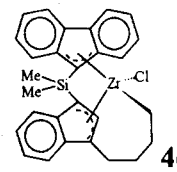
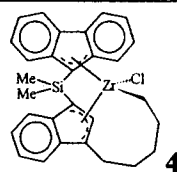
η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyl)indenyliden]diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**38**): rote Kristalle. MS: *m/e* 704 (M⁺).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-nyldimethylsilyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**39**): rote Kristalle. MS: *m/e* 638 (M⁺).

Tabelle 5
Übersicht der Polymerisationsreaktionen und der Polymeranalytik

Komplex (+ MAO)	\bar{M}_n [g/mol]	Aktivität ^{a)} $\frac{[\text{g PE}]}{[\text{mmol}] \text{ Zr-h}}$ ($T_{i,\text{max}}$)[°C] ^{b)}	ΔH_m ^{c)} [J/g]	α ^{d)} [%]	T_m ^{e)} [°C]	Co-p. ^{f)}
24/24*	270 000	29 500 (62.0)	112.21	39	135.94	++
25	310 000	8 700	n. b.	n. b.	n. b.	–
27	350 000	38 200 (62.8)	124.28	43	134.01	0
28	330 000	57 000 (60.9)	120.28	41	137.77	+
29	380 000	90 000 ^{g)} (75.4)	130.77	45	141.05	++
30	385 000	26 100 (60.3)	110.62	38	138.22	++
39	380 000	46 000 (74.8)	131.06	45	136.26	++

Tabelle 5 (Continued)

Komplex	\bar{M}_n [g/mol]	Aktivität ^{a)} $\frac{[\text{g}] \text{ PE}}{[\text{mmol}] \text{ Zr-h}}$ ($T_{i,\text{max}}$)[°C] ^{b)}	ΔH_m ^{c)} [J/g]	α ^{d)} [%]	T_m ^{e)} [°C]	Co-p. ^{f)}
 42	240 000	138 300 ^{h)} (84.9)	135.56	47	137.69	–
 43	400 000	33 300 (68.0)	120.70	41	140.18	–
 44	420 000	39 200 ⁱ⁾ (81.7)	115.82	40	139.68	–
 45	300 000	9 400 (59.9)	115.56	40	137.05	++
 46	270 000	60 100 ^{g)} (59.2)	138.49	48	135.96	++
 47	300 000	8 200 (60.1)	125.83	43	134.39	++

^{a)} [Zr]:[Al] = 1:17000; ^{b)} $T_{i,\text{max}}$ = maximale Innentemperatur des Polymerisationsreaktors; ^{c)} als Schmelzenthalpien ΔH_m wurden die Werte des zweiten Heizlaufs der DSC angegeben; ^{d)} siehe [23]; ^{e)} als Schmelzpunkt wurde das Maximum des Schmelzpeaks des zweiten Heizlaufs der DSC gewählt; ^{f)} Copolymerisierbarkeit: Fähigkeit des Katalysators, sich in die Polymerkette zu copolymerisieren: ++ = sehr gut, + = gut, 0 = befriedigend, – = keine; ^{g)} Polymerisationsdauer 30 min; ^{h)} Polymerisationsdauer 15 min; ⁱ⁾ Polymerisationsdauer 45 min; n.b. = nicht bestimmt.

Tabelle 6
Übersicht der Polymerisationsreaktionen und der Polymeranalytik

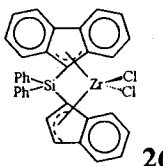
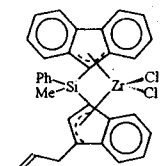
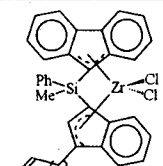
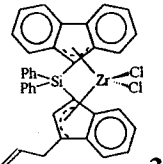
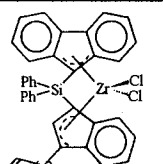
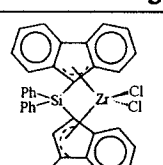
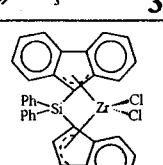
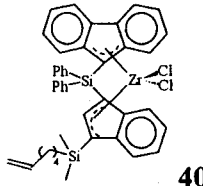
Komplex	\bar{M}_n [g/mol]	Aktivität ^{a)} $\frac{[\text{g}] \text{ PE}}{[\text{mmol}] \text{ Zr-h}}$ ($T_{i,\text{max}}$)[°C] ^{b)}	$\Delta H_m^c)$ [J/g]	$\alpha^d)$ [%]	$T_m^e)$ [°C]	Co-p. ^{f)}
 26	255 000	21 800 (61.5)	108.78	38	139.35	–
 33/33*	400 000	44 400 (64.6)	132.28	46	141.04	+
 34/34*	275 000	43 100 (73.1)	135.31	47	137.68	++
 35	410 000	26 500 (60.6)	116.87	40	131.13	+
 36	445 000	54 700 ^{g)} (65.3)	130.60	45	140.24	+
 37	430 000	82 800 ^{h)} (62.0)	107.95	37	141.01	++
 38	480 000	53 500 (72.0)	130.28	45	135.47	++

Tabelle 6 (Continued)

Komplex	\bar{M}_n [g/mol]	Aktivität ^{a)} $\frac{[g] PE}{[mmol] Zr \cdot h}$ ($T_{i,max}$)[°C] ^{b)}	ΔH_m ^{c)} [J/g]	α ^{d)} [%]	T_m ^{e)} [°C]	Co-p. ^{f)}
 40	420 000	45 800 (63.0)	127.67	44	136.75	++

a) [Zr]:[Al] = 1:17000; b) $T_{i,max}$ = maximale Innentemperatur des Polymerisationsreaktors; c) als Schmelzenthalpien ΔH_m wurden die Werte des zweiten Heizlaufs der DSC angegeben; d) siehe [23]; e) als Schmelzpunkt wurde das Maximum des Schmelzpeaks des zweiten Heizlaufs der DSC gewählt; f) Copolymerisierbarkeit: Fähigkeit des Katalysators, sich in die Polymerkette zu copolymerisieren: ++ = sehr gut, + = gut, 0 = befriedigend, - = keine; g) Polymerisationsdauer 40 min; h) Polymerisationsdauer 30 min.

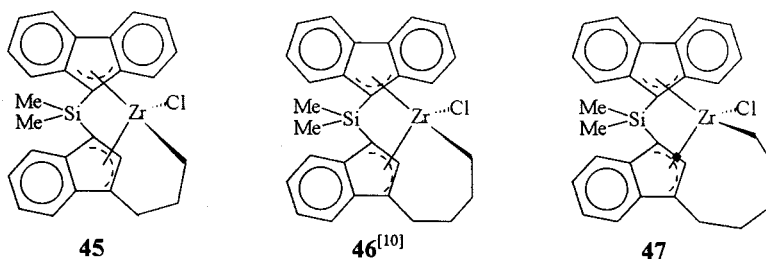
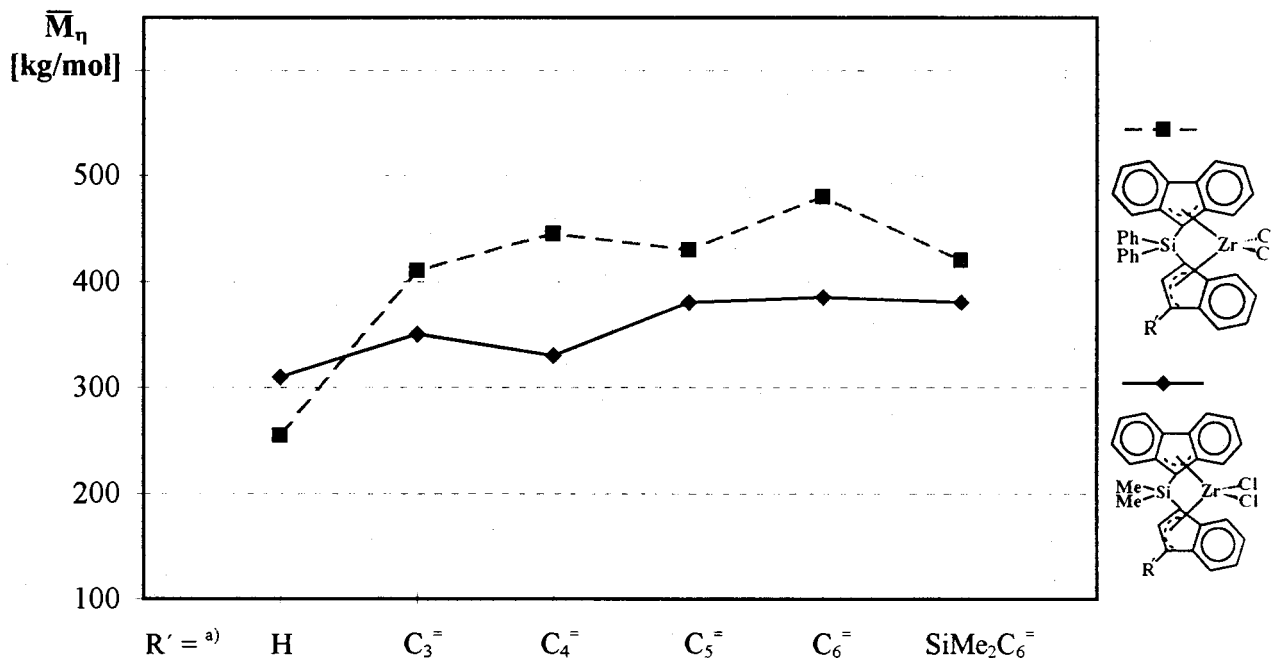
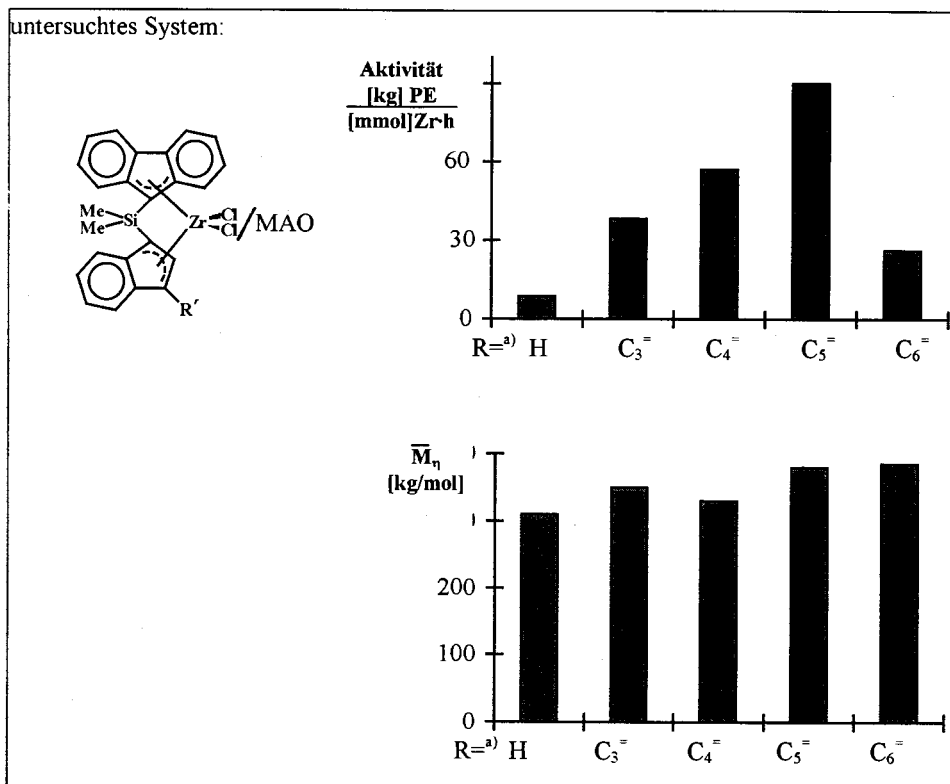


Abb. 8. Übersicht über die dargestellten Metallacyklen.



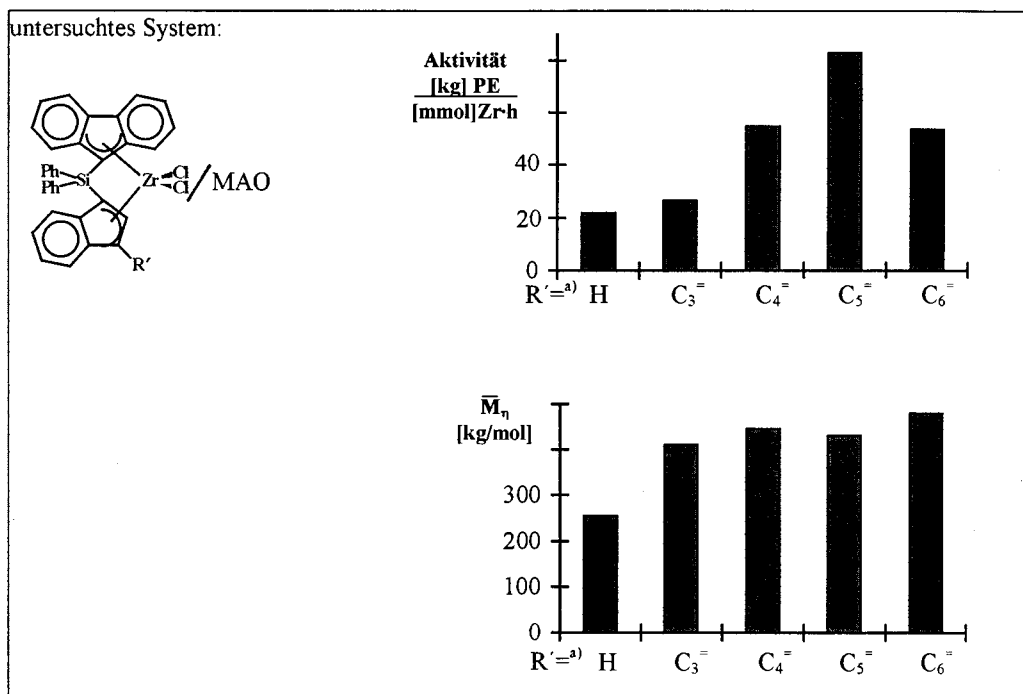
a) C_n: ω-Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.

Abb. 9. Viscosimetrische Molekulargewichte \bar{M}_n der von den Komplexen (C₁₃H₈-SiMe₂-C₉H₆-_nR')ZrCl₂/MAO und (C₁₃H₈-SiPh₂-C₉H₆-_nR')ZrCl₂/MAO synthetisierten Polyethylene (R' = Alkenyl). a) C_n: ω-Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.



^{a)} C_n⁼: ω -Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.

Abb. 10. Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren und Molekulargewichte der Polyethylene in Abhängigkeit von der Länge des ω -Alkenylsubstituenten. ^{a)} C_n⁼: ω -Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.



^{a)} C_n⁼: ω -Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.

Abb. 11. Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren und Molekulargewichte der Polyethylene in Abhängigkeit von der Länge des ω -Alkenylsubstituenten. ^{a)} C_n⁼: ω -Alkenylsubstituent mit der Kettenlänge n.

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyldimethylsilyl)indenyliden]diphenylsilan-zirconiumdichlorid (**40**): rote Kristalle. MS: *m/e* 762 (M^+).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hex-5-enyldimethylsilyl)indenyliden]dimethylsilan-hafniumdichlorid (**41**): gelbe Kristalle.

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-benzyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**42**): rote Kristalle. MS: *m/e* 588 (M^+).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-butyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**43**): rote Kristalle. MS: *m/e* 554 (M^+).

η^3 -(9-Fluorenyliden)- η^3 -[1-(3-hexyl)indenyliden]dimethylsilan-zirconiumdichlorid (**44**): rote Kristalle. MS: *m/e* 582 (M^+).

3.13. Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallocenkomplexe **45–47**

3.0 mmol des jeweiligen alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexes und 0.79 (3.11 mmol) Lithiumaluminium-tri-*tert*-butyloxyhydrid werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Je nach Löslichkeit des Komplexes enthalten die ersteren oder letzteren Fraktionen den jeweiligen Komplex, der unter Zusatz von Hexan bei -25°C oder -78°C auskristallisiert. Ausbeute: 20–50%.

45: orange Kristalle. MS: *m/e* 504 (M^+).

46: orange Kristalle. MS: *m/e* 516 (M^+).

47: orange Kristalle.

3.14. Untersuchungen zur Immobilisierung

Die Untersuchungen zur Selbstimmobilisierung wurden in Schlenkrohren durchgeführt. Etwa 10 mg des jeweiligen Komplexes wurden mit 10 ml MAO (30% Lösung in Toluol) aktiviert, mit 40 ml Toluol verdünnt und anschließend einem Ethylendruck von 0.4–0.6 bar ausgesetzt. Der Einbau des ω -alkenylsubstituierten Komplexes in die Polymerketten zeigte sich an der charakteristischen Farbe des gebildeten Polymer Niederschlags.

3.15. Durchführung der Polymerisationsversuche

3.15.1. Aktivierung der Katalysatorvorstufen

Der jeweilige Metallocenkomplex wurde unter Schutzgas abgewogen (etwa $8\text{--}12 \pm 0.1$ mg) und mit MAO aktiviert (1 ml MAO (30% in Toluol) pro mg Metallocendichloridkomplex). Die Lösung wurde mit Toluol so verdünnt, daß etwa 0.2–0.5 mg Metallocenkomplex in 1 ml Toluol gelöst waren. Davon wurde etwa 1 mg Katalysator für die Polymerisation einge-

setzt. Diese Lösungen wurden innerhalb von 60 Minuten zur Polymerisation verwendet.

3.15.2. Polymerisation von Ethylen

In einem 1 l Büchi Laborautoklaven BEP 280 werden 500 ml Pentan, 7 ml MAO (30% in Toluol) und die entsprechende Menge Katalysatorlösung ($[\text{Zr}]:[\text{Al}]$ 1:17 000) vorgelegt. Der Reaktor wurde auf 60°C aufgeheizt und ein konstanter Ethylendruck von 10 bar angelegt. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Ablassen des Ethylens beendet.

3.16. Charakterisierung der Polymerproben

3.16.1. 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 Polymer in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen: 1. Aufheizphase (20 K min^{-1}) von 50°C bis 200°C , Abkühlphase (-20 K min^{-1}) auf 50°C , 2. Aufheizphase (20 K min^{-1}) von 50°C bis 200°C , 2. Abkühlphase (-20 K min^{-1}) auf 50°C . Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Schmp. 156.6°C); die Schmelzenthalpie von Indium ($\Delta H_m = 28.45 \text{ J g}^{-1}$) wurde zur Kalibrierung benutzt. Für die Ermittlung des Kristallinitätsgrades α wurde die Beziehung $\alpha = \Delta H_m / \Delta H_m^0$ gewählt. ΔH_m ergibt sich aus den Daten des zweiten Heizlaufs der DSC, für ΔH_m^0 als Schmelzenthalpie für 100% kristallines Polyethylen wurden 290 J g^{-1} [23] angenommen.

3.16.2. Viscosimetrie

Das viskosimetrische Molekulargewichtsmittel \bar{M}_η 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 verschließbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei $140\text{--}150^\circ\text{C}$ in einer genau abgemessenen Menge Dekalin gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Für die Bestimmung von \bar{M}_η standen Eichkurven zur Verfügung. Zur Verringerung des Fehlers wurde jede Polymerprobe zweimal eingewogen und vermessen.

Anerkennung

Wir danken der Phillips Petroleum Company, USA und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung sowie der Firma Witco (Bergkamen) für die Bereitstellung von MAO.

Bibliographie

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107(1995)1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34(1995)1143.
- [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] W. Kaminsky, M. Arnd, *Adv. Polym. Sci.* 127(1997)143.
- [5] H.G. Alt, *Russ. Chem. Bull.* 44(1995)1.
- [6] A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 115(1997)129.
- [7] J. Rohrmann (Hoechst A.-G.), *Eur. Pat. Appl.*, 1993, 528287; *Chem. Abstr.* 119(1993)P271957.
- [8] H.G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* 562(1998)153.
- [9] S.J. Palackal, *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1991.
- [10] B. Peifer, *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1995.
- [11] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 514(1996)113.
- [12] C. Schmid, *Dissertation, Universität Bayreuth*, 1996.
- [13] M. Schmid, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 525(1996)15.
- [14] H.G. Alt, J.S. Han, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* 456(1993)89.
- [15] J. Schwartz, J.A. Labinger, *Angew. Chem.* 88(1976)402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15(1976)333.
- [16] J. Schwartz, *Pure Appl. Chem.* 52(1980)733.
- [17] P.C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* 24(1970)405.
- [18] P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 43(1972)32.
- [19] D.W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 96(1974)8115.
- [20] B. Peifer, W. Milius, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 7510.
- [21] A. Winter, V. Dolle, W. Spaleck (Hoechst A.-G.) *Eur. Pat. Appl.*, 1992, 516019; *Chem. Abstr.* 119(1993)P28794m.
- [22] A. Razavi, J. Atwood, *Macromol. Symp.* 89(1995)345.
- [23] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Macromol. Chem.* 188(1991)177.
- [24] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum, New York, 1987.