

Syndiospezifische Polymerisation von Propylen: Neue Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_{8-n}R_nCR'R''C_5H_4)MCl_2$ ($n = 0, 2$; R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl; M = Zr, Hf) unter besonderer Berücksichtigung verschiedener Brückensubstituenten

Helmut G. Alt*, Roland Zenk

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

Eingegangen den 13. Oktober 1995; in revidierter Form den 1. Dezember 1995

Abstract

Eight new catalyst precursors with C_s -symmetry and of the general formula $(C_{13}H_{8-n}R_nCR'R''C_5H_4)MCl_2$ ($n = 0, 2$; R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl; M = Zr, Hf) have been synthesized and characterized by NMR spectroscopy. Complexes **1b–7b** and **3c** can be activated by MAO and are useful catalysts for the syndiospecific polymerization of propylene. First analytic results of the various polypropylene samples are discussed.

Zusammenfassung

Acht neue Katalysatorvorstufen des Typs $(C_{13}H_{8-n}R_nCR'R''C_5H_4)MCl_2$ ($n = 0, 2$; R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl; M = Zr, Hf) mit C_s -Symmetrie wurden synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. In Gegenwart von MAO eignen sich die Komplexe **1b–7b** und **3c** zur syndiospezifischen Polymerisation von Propylen. Erste analytische Ergebnisse der Polypropylenproben werden interpretiert.

Keywords: Catalysis; Syndiotactic polypropylene; Metallocene complexes; Zirconium; Hafnium

1. Einleitung

C_s -symmetrische Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_8CR_2C_5H_4)MCl_2$ (R = Me, Ph; M = Zr, Hf) eignen sich in Gegenwart bestimmter Cokatalysatoren wie MAO für die syndiospezifische Polymerisation von Propylen und anderen α -Olefinen [1–23]. Wir haben vor kurzem gezeigt, wie die katalytischen Eigenschaften dieser Metallocenkomplexe durch Substituenten in den Positionen 2 und 7 [24] bzw. 3 und 4 [25] des Fluorenylidenfragmentes beeinflusst werden können.

Im folgenden Artikel soll der unerwartet große Einfluß der Brückensubstituenten auf das Polymerisationsverhalten solcher ansa-Komplexe beleuchtet werden. Neben einigen bereits in der Literatur beschriebenen

nen Komplexen [2,4–6,10,12,14,16,17] werden acht weitere, bisher unveröffentlichte syndiospezifische Katalysatoren vorgestellt.

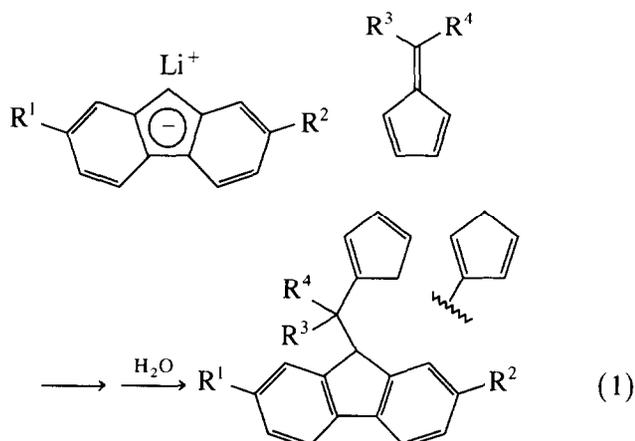
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der Ligandenvorstufen $C_{13}H_{9-n}R_nCR'R''C_5H_5$ ($n = 0, 2$; R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl) (1a/1a***–**7a/7a***)**

Die Synthese der Ligandenvorstufen folgt der sogenannten Fulvenmethode [9], die kürzlich im Zusammenhang mit den 2,7-disubstituierten Ligandenvorstufen beschrieben worden ist [24]. Eine Ausnahme bilden die CH_2 -verbrückten Ligandenvorstufen, die Gegenstand einer gesonderten Publikation sein werden. Das Lithiumsalz des entsprechend substituierten Fluorens wird nach Reaktionsschema (1) mit einem geeigneten Fulven

* Corresponding author.

umgesetzt. Das Isomerengemisch, das bei der Hydrolyse entsteht, wurde nicht getrennt, da die Cyclopentadienylreste vor der anschließenden Komplexierung aromatisiert wurden.



1a/1a* ($R^1, R^2 = H; R^3 + R^4 = (CH_2)_4$); **2a/2a*** ($R^1, R^2 = Mes; R^3 + R^4 = (CH_2)_4$); **3a/3a*** ($R^1, R^2 = tBu; R^3 + R^4 = (CH_2)_4$); **4a/4a*** ($R^1, R^2 = H; R^3 + R^4 = (CH_2)_5$); **5a/5a*** ($R^1, R^2 = H; R^3 = H; R^4 = Ph$); **6a/6a*** ($R^1, R^2 = Ph; R^3 = H; R^4 = Ph$); **7a/7a*** ($R^1, R^2 = Ph; R^3 = Me; R^4 = Ph$).

Die Synthese der hier verwendeten Fluorenderivate wurde kürzlich ausführlich beschrieben [24]. Die Fulvene sind ebenfalls nach Literaturvorschriften leicht zugänglich [26].

Tabelle 1 faßt die Ligandenvorstufen **1a/1a***–**7a/7a*** zusammen und enthält die wichtigsten 1H - und ^{13}C -NMR-Daten.

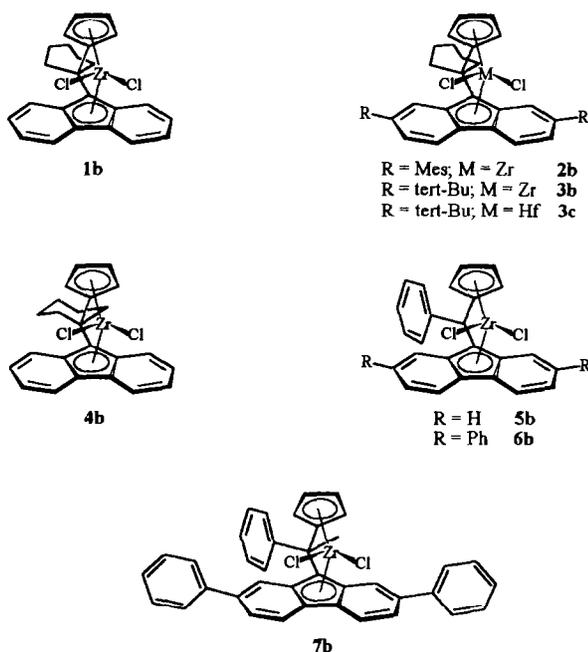
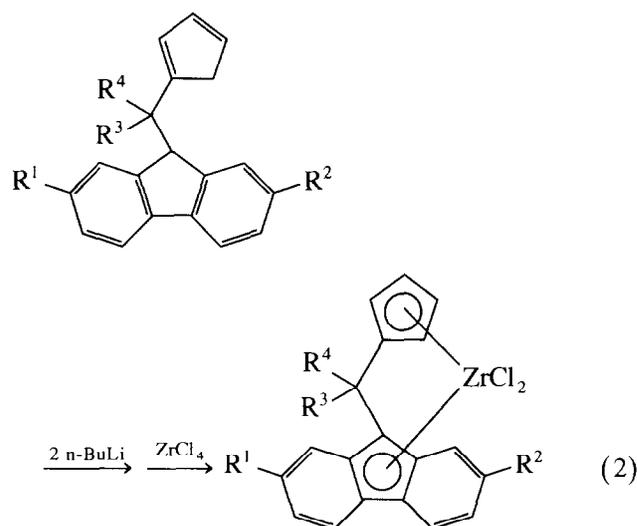


Abb. 1. Übersicht über die Metallocenkomplexe **1b–7b** und **3c**.

2.2. Synthese der Metallocenkomplexe (Katalysatorvorstufen) ($C_{13}H_{8-n}R_nCR'R''C_5H_4$) MCl_2 ($n = 0, 2$; $R = Alkyl, Aryl, Hal; R', R'' = H, Alkyl, Aryl; M = Zr, Hf$) (**1b–7b** und **3c**)

Die Synthese der Metallocendichloridkomplexe erfolgt nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren [24]: eine Lösung oder Suspension von 1.0 g Ligandenvorstufe in etwa 30 ml Ether wird mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird ein geringer Überschuß an Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid in fester Form zugegeben, drei bis vier Stunden gerührt und anschließend aufgearbeitet.



1b ($R^1, R^2 = H; R^3 + R^4 = (CH_2)_4; M = Zr$); **2b** ($R^1, R^2 = Mes; R^3 + R^4 = (CH_2)_4; M = Zr$); **3b** ($R^1, R^2 = tBu; R^3 + R^4 = (CH_2)_4; M = Zr$); **3c** ($R^1, R^2 = tBu; R^3 + R^4 = (CH_2)_4; M = Hf$); **4b** ($R^1, R^2 = H; R^3 + R^4 = (CH_2)_5; M = Zr$); **5b** ($R^1, R^2 = H; R^3 = H; R^4 = Ph; M = Zr$); **6b** ($R^1, R^2 = Ph; R^3 = H; R^4 = Ph; M = Zr$); **7b** ($R^1, R^2 = Ph; R^3 = Me; R^4 = Ph; M = Zr$).

Abb. 1 gibt einen Überblick über die synthetisierten Metallocenkomplexe und Tabelle 2 faßt die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten zusammen. Die Löslichkeit der niedrig substituierten Komplexe in $CDCl_3$ oder CD_2Cl_2 ist—im Gegensatz zu den jeweiligen Ligandenvorstufen—wesentlich geringer als die der höher substituierten Komplexe. Sie ist teilweise so gering, daß von einigen Komplexen in einer vertretbaren Meßzeit keine vollständigen ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden konnten.

Abb. 2 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **7b**. Die Verbindung enthält ein chirales Brückenkohlenstoffatom und liegt deshalb als Racemat vor. Man erkennt bei 2.60 ppm ein Singulett für die Methylgruppe und im Bereich zwischen 5.6 und 6.5 ppm vier Multipletts für die Protonen des Cyclopentadienylidenrings. H-(8) erscheint als Singulett bei 8.00 ppm; dagegen bewirkt der

Tabelle 1
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Ligandenvorstufen **1a/1a*** – **7a/7a*** (δ-Werte in ppm)

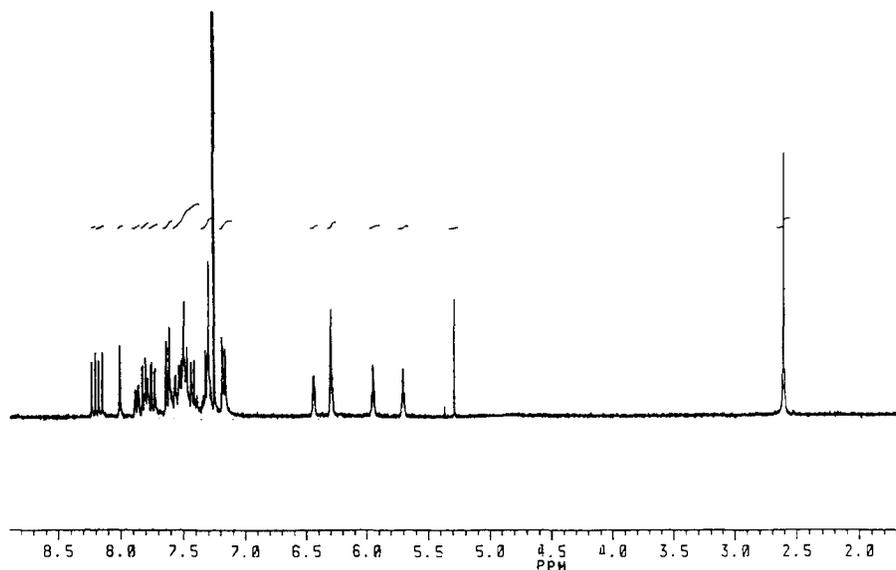
Nr.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1a/1a* 59/41	1.48–1.75/1.77–2.04/2.12–2.22/2.25–2.35 (m br, 8 H), 2.42/2.81 (m, 2 H), 4.15/4.21 (s, 1 H), 5.77/5.81/6.06–6.11/6.19–6.28 (m, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.26 (m, 2 H) 7.36 (m, 2 H), 7.52/7.57 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 2 H), 7.67/7.69 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 2 H)	23.2 (CH ₂), 23.4 (CH ₂), 36.0, 38.1, 40.6, 41.4, 52.0, 53.3, 56.1 (9-CH), 58.1 (9-CH), 119.3, 119.4, 125.8, 125.9, 126.0, 126.1, 126.8, 126.9, 126.9, 127.9 130.9, 131.4, 132.6, 133.2, 141.7, 141.9, 146.0, 146.1, 150.1, 151.5
2a/2a* 63/37	1.43–1.80/1.88–2.50 (m, 8 H), 2.04/2.05 (s, 6 H), 2.16/2.19 (s, 6 H), 2.39 (s, 6 H), 2.27/2.64 (m, 2 H), 4.17/4.19 (s, 1 H), 5.68/5.77 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 5.92–6.01/6.03–6.09/6.10–6.15 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.00 (s, 2 H), 7.02 (s, 2 H), 7.11/7.12 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.7 Hz, 2 H), 7.37/7.44 (s, 2 H), 7.70 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.7 Hz, 2 H)	20.8 (CH ₃), 20.9 (CH ₃), 21.0 (CH ₃), 21.0 (CH ₃), 23.0 (CH ₂), 23.2 (CH ₂), 37.3, 39.3, 40.4, 41.4, 52.6, 53.9, 57.4 (9-CH), 58.9 (9-CH), 119.1, 119.3, 126.6, 126.8, 126.8, 127.1, 128.0, 128.1, 128.1, 128.2, 131.0, 131.2, 132.1, 133.1, 136.1, 136.1, 136.2, 136.2, 136.4, 136.5, 138.8, 139.0, 139.5, 139.6, 140.0, 140.2, 146.6, 146.8, 149.0, 150.3
3a/3a* 51/49	1.37/1.40 (s, 18 H), 1.2–2.25 (m, 8 H), 2.55/2.89 (m, 2 H), 4.13/4.19 (s, 1 H), 5.79/5.81 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.12–6.17/6.24–6.30/6.33–6.44 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.34 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.9 Hz, 2 H), 7.46–7.60 (m, 4 H)	23.5 (CH ₃), 23.8 (CH ₂), 31.6 (C(CH ₃) ₃), 31.6 (C(CH ₃) ₃), 34.7, 34.8, 35.4, 37.5, 40.7, 41.2, 51.9, 53.3, 55.4 (9-CH), 57.8 (9-CH), 118.4, 118.5, 123.1, 123.3, 123.6, 123.7, 126.1, 127.5, 130.9, 131.7, 133.0, 133.5, 139.2, 139.4, 145.8, 146.0, 148.5, 148.7, 151.5, 152.7
4a/4a* 74/26	0.92–1.70 (m, 8 H), 1.81–1.95 (m, 2 H), 2.71/2.97 (m, 2 H), 2.71/2.97 (m, 2 H), 3.925/3.935 (s, 1 H), 5.82/5.96 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.24–6.28/6.34–6.43/ 6.45–6.50 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.10–7.25 (m, 4 H), 7.29 (m, 2 H), 7.63 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 6.9 Hz, 2 H)	22.4, 22.4, 26.2, 26.3, 32.6, 33.8, 40.8, 41.0, 44.2, 45.4, 57.5 (9-CH), 58.9 (9-CH), 119.1, 119.2, 125.5, 125.6, 126.6, 126.7, 126.8, 126.9, 129.4, 130.4, 130.9, 131.7, 132.8, 133.5, 142.2, 142.3, 145.1, 145.2, 149.4, 151.2
5a/5a* 50/50	2.98 (m, 2 H), 4.22/4.28 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H), 4.62/4.66 (d, ² J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H), 6.00/6.20 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.30–6.35/6.42–6.50/6.56–6.61 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.80/6.92 (d, ² J(¹ H, ¹ H) 7.4 Hz, 2 H), 7.04–7.23 (m, 7 H), 7.25–7.35 (m, 2 H), 7.66/7.68 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.4 Hz, 2 H)	41.1, 43.3, 50.3, 51.2, 52.2, 119.5, 119.6, 125.4, 125.5, 125.5, 125.7, 126.3, 126.3, 126.4, 126.4, 127.0, 127.1, 127.9, 128.0, 128.9, 129.0, 129.5, 131.4, 132.2, 133.9, 134.2, 141.2, 141.3, 141.3, 141.4, 141.7, 142.4, 145.4, 145.7, 145.8, 147.6, 149.8
6a/6a* 54/46	3.02/3.09 (m, 2 H), 4.11/4.20 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 1 H), 4.66/4.71 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 1 H), 6.11/6.31 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.36–6.40/6.48–6.55/6.69–6.74 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.87/6.99 (m, 1 H), 7.20–7.45 (m, 14 H), 7.46–7.61 (m, 4 H), 7.70–7.78 (m, 2 H)	41.2, 43.2, 50.8, 51.4, 51.9, 52.6, 119.8, 119.9, 124.4, 124.5, 124.5, 124.6, 126.2, 126.2, 126.3, 126.6, 126.9, 127.0, 126.1, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 128.9, 129.0, 129.7, 131.7, 132.3, 134.2, 139.0, 139.1, 140.1, 140.2, 141.3, 141.3, 142.2, 143.0, 146.4, 146.7, 148.0, 150.1
7a/7a* 52/48	1.08/1.14 (s, 3 H), 3.07/3.17 (m, 2 H), 5.05 (s br, 1 H), 6.28/6.30–6.42–6.46 6.54/6.62 (m, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.07/7.20–7.70 (m, 21 H)	n.b. ^a

^a Schwerlöslich in Chloroform-d₁.

Tabelle 2.
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **1b–7b** (δ-Werte in ppm)

Nr.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1b	2.05 (m, 4 H), 2.73 (m, 2 H), 3.20 (m, 2 H), 5.70 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.29 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.27 (m, 2 H), 7.56 (m, 2 H), 7.71 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.8 Hz, 2 H), 8.12 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 2 H)	23.4 (CH ₂), 37.8 (CH ₂), 51.0 (C(CH ₂) ₂), 101.9, 102.3, 119.3, 122.8, 125.0, 125.2, 129.0
2b	1.99 (s, 6 H), 2.17 (s, 6 H), 2.35 (s, 6 H), 1.78–2.76 (m, 6 H), 3.12 (m, 2 H), 5.63 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.37 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.96 (s, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 7.54 (s, 2 H), 8.17 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 2 H)	n.b. ^a
3b	1.34 (s, 18 H), 2.05 (m, 4 H), 2.74 (m, 2 H), 3.20 (m, 2 H), 5.60 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.27 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.57 (s, 2 H), 7.61 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 2 H), 7.98 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 2 H)	23.6 (CH ₂), 31.0 (C(CH ₃) ₃), 35.3, 38.0 (CH ₂), 49.9 (C(CH ₂) ₂), 101.2, 109.7, 118.0, 119.0, 123.0, 124.2, 124.5, 148.7, 151.6
3c	1.34 (s, 18 H), 2.04 (m, 4 H), 2.73 (m, 2 H), 3.21 (m, 2 H), 5.55 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.21 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.57 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.8 Hz, 2 H), 7.60 (s, 2 H), 7.94 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.8 Hz, 2 H)	23.6 (CH ₂), 31.0 (C(CH ₃) ₃), 35.3, 38.2, (CH ₂), 51.0 (C(CH ₂) ₂), 98.6, 117.5, 118.1, 119.1, 123.1, 123.9, 124.1, 124.2, 145.4, 151.3
4b	1.94 (m, 4 H), 2.34 (m, 4 H), 3.30 (m, 2 H), 5.74 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.31 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.27 (m, 2 H), 7.55 (m, 2 H), 7.55 (m, 2 H), 7.76 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 2 H), 7.94 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 2 H)	21.9, 22.1, 26.0, 36.1, 48.9, 102.0, 119.2, 123.3, 123.5, 123.7, 124.9, 125.1, 126.0 (br), 129.4
5b	5.73 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.32 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.39 (s, 1 H), 6.60 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.6 Hz, 1 H), 7.04 (m, 1 H), 7.38–7.45 (m, 2 H), 7.48–7.57 (m, 4 H), 7.63 (m, 1 H), 7.78 (m, 2 H), 8.14 (m, 2 H)	42.0 (CHPh), 74.2, 102.5, 105.8, 106.9, 117.6, 120.3, 120.5, 120.8, 121.9, 122.9, 123.1, 123.6, 125.16, 125.21, 125.3, 125.6, 127.7, 127.9, 128.3, 129.1, 129.4, 137.8
6b	5.76 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.34 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.47 (s, 1 H), 6.70 (s, 1 H), 7.25–7.57 (m, 10 H), 7.63 (s, 1 H), 7.65 (m, 2 H), 7.76 (m, 1 H), 7.84 (m, 3 H), 8.21 (m, 2 H)	42.0 (CHPh), 101.9, 102.6, 105.6, 106.7, 117.8, 118.2, 120.4, 120.7, 121.5, 121.6, 124.0, 125.3, 125.4, 125.9, 126.3, 127.5, 127.7, 127.8, 128.0, 128.1, 128.8, 129.0, 129.0, 137.8, 142.8
7b	2.60 (s, 3 H), 5.69 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 5.94 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 6.29 (m, 2 H, C ₅ H ₄ /H(1)), 6.43 (m, 1 H, C ₅ H ₄), 7.16 (m, 2 H), 7.25–7.35 (m, 2 H), 7.40–7.57 (m, 7 H), 7.62 (m, 2 H), 7.73 (m, 1 H), 7.79 (m, 1 H), 7.81 (m, 1 H), 7.86 (m, 1 H), 8.00 (s, 1 H, H(8)), 8.16 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1 H), 8.22 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.9 Hz, 1 H)	31.1 (CH ₃), 49.8 (PhCCH ₃), 102.8, 103.7, 112.2, 118.0, 120.2, 121.15, 121.23, 121.7, 121.8, 122.1, 124.7, 125.2, 125.5, 125.7, 126.0, 127.3, 127.6, 127.8, 127.9, 128.7, 128.9, 129.0, 129.3, 140.4, 140.7, 141.4, 143.0, 146.5

^a Teilweise Zersetzung während der Messung; schwerlöslich in Chloroform-d₁.

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **7b** (25 °C, CDCl_3).

Einfluß der Phenylgruppe am Brückenkohlenstoff eine starke Abschirmung von H-(1) und eine Hochfeldverschiebung um etwa 1.70 ppm. H-(1) überlagert sich mit der Resonanz eines Wasserstoffatoms am Cyclopentadienylidenfragment bei 6.28 ppm. Die Asymmetrie des Moleküls spiegelt sich auch in zwei Dubletts bei etwa 8.2 ppm wider, die den Protonen an den Positionen 4 und 5 zuzuordnen sind. Die Resonanzen der drei Phenylgruppen und der übrigen aromatischen Protonen überlagern sich relativ stark. Im Vergleich zum unsubstituierten Komplex können die Signale im 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig aufgelöst und zugeordnet werden.

2.3. Polymerisation von Propylen und Vergleich der katalytischen Eigenschaften

Polymerisationsversuche mit Propylen zeigen, daß die Brückensubstituenten einen großen Einfluß auf die

Polymerisationseigenschaften der hier untersuchten ansa-Metallocenkomplexe ausüben, obwohl sie sich nicht im unmittelbaren Koordinationsbereich des Metalls befinden.

Komplexe, die Methylgruppen in der Brücke tragen, besitzen eine geringere Aktivität als solche, die Wasserstoff oder Phenylgruppen tragen. So sind $(\text{C}_{13}\text{-H}_8\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ und **5b** aktiver als die Komplexe mit zwei Methylgruppen oder einer Methyl- und einer Phenylgruppe. Die höchste Aktivität besitzt der diphenylmethylenverbrückte Komplex (Tabelle 3). Erstaunlich ist bei den cyclisch verbrückten Komplexen **1b** und **4b** der Einfluß der Ringgröße auf die Aktivität. Der Komplex mit dem Fünfring besitzt eine ähnliche Aktivität wie der *iso*-propylidenverbrückte analoge Komplex; eine zusätzliche Methylengruppe im Ring jedoch steigert die Aktivität auf das Doppelte. Das Molekulargewicht des Polymeren hängt besonders stark von den Brückensubstituenten ab. Als günstig erweisen

Tabelle 3
Zirkoniumkomplexe mit unterschiedlichen Brückensubstituenten

Komplex ^a	Nr.	Aktivität (kg PP (mmol Kat) h ⁻¹)	$T_{i,\text{max}}$ ^b (°C)	M_n (kg mol)	T_{m2} ^c (°C)	r ^d (%)
HH	[6]	41.5	59.2	82	n.b.	93.5 ^e
MeMe	[2]	33.5	59.5	82	135.0	94.6[7]
HPh	5b	57.1	59.7	85	138.4	n.b.
MePh	[7]	34.4[7]	60.0[7]	490[7]	n.b.	97.0[7]
PhPh	[7]	86.9 ^f	61.9	547[7]	139 ^g	96.5[7]
$(\text{CH}_2)_4$	1b	35.3	59.7	110	132.0 ^h	95.1
$(\text{CH}_2)_5$	4b [12]	79.2 ⁱ	60.2	n.b.	133.5 ^h	n.b.

^a Die Kürzel geben die beiden Substituenten des Brückenkohlenstoffatoms an. ^b $T_{i,\text{max}}$ = maximale Temperatur während der Polymerisation. ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC). ^d r (%) = $1/2 mr + rr$, $mr = mrrm + mmrr + rrrm + rrrr$, $rr = mrrm + mrrr + rrrr$ [9]. ^e $T_{i,\text{max}}$ = 70.0°C. ^f 60 min Polymerisationsdauer. ^g T_m (DSC) [22]. ^h Rekrystallisation. ⁱ 2 ml MAO (30%) zum Trocknen.

Tabelle 4
Gegenüberstellung gleich substituierter Komplexe mit unterschiedlichen Brückenfunktionen

Komplex ^a	Nr.	Aktivität (kg PP (mmol Kat) h ⁻¹)	$T_{i,max}$ ^b (°C)	M_{η} (kg mol ⁻¹)	T_{m2} ^c (°C)	r ^d (%)
H	[2]	33.5	59.5	82	135.0	94.6[7]
2,7-Mes ₂	[24]	77.1	61.0	150	132.7	n.b.
2,7-(Bu) ₂	[24]	54.8	60.4	74	142.0 ^e	93.5 ^f
H	1b	35.3	59.7	110	132.0 ^e	95.1
2,7-Mes ₂	2b	42.7	60.4	240	130.8	n.b.
2,7-(Bu) ₂	3b	23.5	59.9	97	141.0	94.8
2,7-(Bu) ₂	3c	11.7	59.5	700	104.7 ^e	n.b.

^a Die drei ersten Komplexe besitzen eine *iso*-Propyliden-, die letzten vier Komplexe eine Cyclopentylidenbrücke; die Kürzel geben Position und Art der Substituenten am Fluorenylidenfragment an. ^b $T_{i,max}$ = maximale Temperatur während der Polymerisation. ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC). ^d $r(\%) = 1/2 (mr + rr)$, $mr = mmmr + mmrr + rmmr$, $rr = mrrm + mrrr + rrrr$ [9]. ^e Rekristallisation. ^f $T_{i,max} = 70.0^{\circ}\text{C}$.

sich zwei Phenylgruppen oder eine Phenyl- und eine Methylgruppe am Brückenkohlenstoffatom. Das Molekulargewicht des Polypropylens liegt hier um den Faktor fünf bis sechs höher als beim Einsatz der anderen Derivate. Über die sterischen oder elektronischen Einflüsse der Phenylgruppen auf das Polymerisationsverhalten wurde bereits spekuliert [22]. Die Daten reichen jedoch noch nicht aus, um zu entscheiden, ob die großen Phenylreste, die relativ starr zwischen C₅H₄- und Fluorenylidenfragment angeordnet sind, durch sterische Wechselwirkungen die Zahl der Kettenabbrüche reduzieren, oder ob elektronische Effekte auf das Metall die entscheidende Rolle spielen. Der Syndiotaxieindex ist bei den Methylphenylmethyl- und Diphenylmethylenderivaten am höchsten.

Die Gegenüberstellung gleichartiger Komplexe mit einer Cyclopentyliden- bzw. *iso*-Propylidenbrücke (Tabelle 4) zeigt deutliche Parallelen auf: die höchste Aktivität wird jeweils von den 2,7-Dimesitylderivaten erzielt, die auch die Polymeren mit der höchsten Molmasse produzieren. Das Polypropylen mit dem höchsten Schmelzpunkt wird jeweils von den 2,7-Di-*tert*-butylderivaten erzeugt. Die Differenz zu den anderen

Schmelzpunkten beträgt dabei mehr als 7.0 bzw. 9.0 °C! Das Hafniumderivat **3c** ist nur etwa halb so aktiv wie **3b**, dafür erzeugt es syndiotaktisches Polypropylen mit etwa dem siebenfachen Molekulargewicht.

Der Vergleich der CHPh- bzw. CMePh-verbrückten Komplexe, die ggf. weitere Phenylgruppen am Fluorenylidenfragment tragen, zeigt, daß in den untersuchten Fällen die 2,7-Diphenylderivate ein Polypropylen mit geringerem Molekulargewicht erzeugen als die unsubstituierten analogen Komplexe (Tabelle 5). Auffällig ist, daß durch die Phenylgruppen in Position 2 und 7 beim CMePh-verbrückten Komplex **7b** das Molekulargewicht des Polypropylens viel stärker herabgesetzt wird als beim CHPh-verbrückten Komplex **6b**. Für die Aktivität ist kein eindeutiger Trend zu erkennen.

3. Experimenteller Teil

3.1. NMR

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen die Geräte Jeol FX 90Q, Jeol EX 270, Bruker AC 300 und Bruker AM 500 zur Verfügung. Die Proben wurden unter

Tabelle 5
Gegenüberstellung gleich substituierter Komplexe mit unterschiedlichen Brückenfunktionen

Komplex ^a	Nr.	Aktivität (kg PP (mmol Kat.) h ⁻¹)	$T_{i,max}$ ^b (°C)	M_{η} (kg mol ⁻¹)	T_{m2} ^c (°C)	r ^d (%)
H	5b	57.1	59.7	85	138.4	n.b.
2,7-Ph ₂	6b	29.9	59.3	60	135.8	n.b.
H	[7]	34.4[7]	60.0[7]	490[7]	n.b.	97.0[7]
2,7-Ph ₂	7b	51.8	61.4	82	136.8 ^e	n.b.

^a Die ersten beiden Komplexe besitzen eine CHPh-Brücke, die beiden letzten eine CMePh-Brücke; die Kürzel geben die Position und Art der Substituenten am Fluorenylidenfragment an. ^b $T_{i,max}$ = maximale Temperatur während der Polymerisation. ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC). ^d $r(\%) = 1/2 (mr + rr)$, $mr = mmmr + mmrr + rmmr + rmrr$, $rr = mrrm + mrrr + rrrr$ [9]. ^e Rekristallisation.

Argon abgefüllt und, wenn nicht anders angegeben, bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ für Chloroform-*d*₁), in ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ für Chloroform-*d*₁).

3.2. MS

Die Messungen erfolgten routinemäßig mit einem Varian MAT CH7-Gerät (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV). GC-MS-Spektren wurden an einem Varian 3700 Gaschromatographen in Verbindung mit einem Varian MAT 312-Massenspektrometer aufgenommen.

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. Helium diente als Trägergas; der Fluß durch die Säule betrug 3.8 ml min⁻¹, Split 1:30, Septumspülung 1.3 ml min⁻¹. Folgendes Temperaturprogramm wurde standardmäßig angewendet: 3 Minuten bei 50 °C (Startphase), 5 K min⁻¹ (Aufheizphase), 15 Minuten bei 310 °C (Plateauphase). Die Retentionszeit wurde jeweils in Sekunden angegeben.

3.4. Allgemeine Synthesvorschrift für Ligandenvorstufen des Typs $(C_{13}H_{9-n}R_n)CR'R''Cp$ ($n = 1, 2$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R', R'' = H, \text{Alkyl, Aryl}$) (**1a** / **1a*** – **7a** / **7a***)

5.0 g Fluoren oder substituiertes Fluoren werden in 100 ml Ether gelöst oder suspendiert und langsam die äquivalente Menge *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die orange bis dunkelvioletten Lösung oder Suspension wird zwei bis vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die äquivalente Menge des jeweiligen substituierten Fulvens zugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt. Alkylsubstituierte Fulvene reagieren sehr viel schneller als 6,6-Diarylfulven, letzteres sollte mindestens über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden. Dann werden etwa 0.1 Äquivalente *n*-Butyllithium zugegeben, um eventuell vorhandenes überschüssiges Fulven in ein leichter lösliches, farbloses Derivat zu überführen, noch 30 Minuten gerührt und mit wenig Wasser hydrolysiert. Je nach Löslichkeit des Produktes wird die etherische Lösung getrocknet und über Kieselgel filtriert oder das Lösungsmittel gewechselt. Die Kristallisation erfolgt aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die Ausbeuten wurden nicht exakt be-

stimmt, da es auf hohe Reinheit der Ligandenvorstufen ankam. Sie liegen bei 70–95%.

3.4.1. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)cyclopentyl]-9H-fluoren und Isomer (**1a** / **1a***)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 97–98 °C. GC 2432 s. MS, *m/e* 298 (M^+).

3.4.2. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)cyclopentyl]-2,7-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-9H-fluoren und Isomer (**2a** / **2a***)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 180–182 °C. MS, *m/e* 534 (M^+).

3.4.3. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)cyclopentyl]-2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (**3a** / **3a***)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 161–162 °C. GC 2975 s. MS, *m/e* 410 (M^+).

3.4.4. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)cyclohexyl]-9H-fluoren und Isomer (**4a** / **4a***)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 87–88 °C. GC 2576 s. MS, *m/e* 312 (M^+).

3.4.5. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)phenylmethyl)-9H-fluoren und Isomer (**5a** / **5a***)

Farblose Kristalle aus Aceton. Schmp. 161–162 °C. GC 2597 s. MS, *m/e* 320 (M^+).

3.4.6. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)phenylmethyl)-2,7-diphenyl-9H-fluoren und Isomer (**6a** / **6a***)

Farblose Kristalle aus Aceton. Schmp. 194–195 °C. GC 161–162 s. MS, *m/e* 472 (M^+).

3.4.7. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)-1-phenylethyl]-2,7-diphenyl-9H-fluoren und Isomer (**7a** / **7a***)

Blaßgelber Feststoff aus Toluol. Schmp. 228–229 °C. MS, *m/e* 486 (M^+).

3.5. Allgemeine Synthesvorschrift für verbrückte Metallocenkomplexe des Typs $(C_{13}H_{8-n}R_n)CR'R''(C_5H_4)_2MCl_2$ ($n = 0, 2$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R', R'' = H, \text{Alkyl, Aryl}$, $M = \text{Zr, Hf}$) (**1b**–**7b** und **3c**)

1.0 g der Ligandenvorstufe wird in 30 ml Ether gelöst oder suspendiert und mit exakt zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) mindestens 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung/Suspension färbt sich dabei orange bis dunkelvioletten. Dann wird ein Äquivalent Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid in fester Form zugegeben. Es wird drei bis vier Stunden 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 die Komplexlösung über Natriumsulfat, wechselt das Schlenkrohr und löst das Produkt mit Methylchlorid oder Toluol von der Fritte. Die Kristallisation erfolgt —je nach Löslichkeit— bei +5 °C bzw. –25 °C bzw. –78 °C.

3.5.1. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidencyclopentyliden-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (1b)

Rote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). Schmp. 279 °C. MS, *m/e* 458 (M⁺).

3.5.2. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidencyclopentyliden[2,7-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (2b)

Orangerote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 694 (M⁺).

3.5.3. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidencyclopentyliden[2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (3b)

Orangerote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). Schmp. ca. 210 °C (Zers.). MS, *m/e* 570 (M⁺).

3.5.4. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidencyclopentyliden[2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]hafnium (3c)

Gelbe Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). Schmp. ca. 230 °C (Zers.). MS, *m/e* 657 (M⁺).

3.5.5. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidencyclohexyliden-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (4b)

Rote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 472 (M⁺).

3.5.6. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(phenylmethyl)-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (5b)

Rote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C). MS, *m/e* 480 (M⁺).

3.5.7. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(phenylmethyl)(2,7-diphenyl-9H-fluoren-9-yliden)zirkonium (6b)

Rote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). Schmp. ca. 240 °C (Zers.). MS, *m/e* 632 (M⁺).

3.5.8. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(1-phenylethyliden)(2,7-diphenyl-9H-fluoren-9-yliden)zirkonium (7b)

Orangerote Kristalle aus Methylchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 646 (M⁺).

3.6. Durchführung der Polymerisationsversuche

Die Versuche wurden in einem 1 l Büchi Laborautoklaven BEP 280 durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten geregelt. Um ein zu starkes Aufheizen durch die exotherme Polymerisation zu vermeiden, mußte die Katalysatormenge sehr klein gewählt werden.

3.6.1. Vorbereitung des Katalysators

Der Metallocendichloridkomplex wurde abgewogen (normalerweise 1–2 mg \pm 0.1 mg) und unter Argonatmosphäre mit MAO aktiviert (normalerweise 1 ml MAO (30%) pro 1 mg Metallocendichloridkomplex). Die Lösung wurde mit Toluol auf das 2–10 fache verdünnt. Jeweils 10 ml dieser Lösungen wurden innerhalb von 60 Minuten zur Polymerisation verwendet.

3.6.2. Substanzpolymerisation von Propylen

500 ml Propylen ('polymerization grade') wurde in den Reaktor einkondensiert, 15–30 Minuten mit 10 ml MAO (30%) bei 20 °C geführt und dann auf 0 bis –5 °C abgekühlt. Die vorbereitete Katalysatorlösung wurde mit 7.5 bar Argondruck in das gekühlte Rührgefäß gepreßt und die Temperatur innerhalb von 20–22 Minuten auf 60 °C gebracht. Um Fehler, die durch die Aufheizperiode entstehen, gering zu halten, wurde standardmäßig 120 Minuten lang polymerisiert, gerechnet vom Zeitpunkt des Erreichens der Endtemperatur im Thermostaten. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des unverbrauchten Propylens beendet.

Für die letzten Polymerisationsversuche stand eine Aluminiumoxid-Trocknungsanlage für das Propylen zur Verfügung. Auf die Vorbehandlung mit MAO konnte dadurch nicht völlig verzichtet werden, allerdings wurde die Menge auf 2 ml MAO (30%) reduziert.

3.7. Charakterisierung der Polypropylenproben

3.7.1. NMR

Die ¹³C-NMR-Spektren der Polypropylenproben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol–1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ (1:4 v/v) am NMR-Gerät Jeol EX 270 bei 110°C aufgenommen.

3.7.2. DSC

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polymerproben stand das Gerät Netzsch DSC 200 zur Verfügung. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet. Jeweils 5–10 mg wurden in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen: (1) Aufheizphase (20 K min⁻¹) von –40 °C auf +200 °C, isotherme

Phase (3 min) bei +200 °C, Abkühlphase (–20 K min⁻¹) auf –40 °C; (2) Aufheizphase (20 K min⁻¹) von –40 °C auf +200 °C. Bei mehreren Schmelzpunkten ist der jeweils höchste Wert angegeben. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Schmp. 429.78 K); die Schmelzenthalpie von Indium ($H_m = 28.45 \text{ J g}^{-1}$) wurde zur Kalibrierung benutzt [5].

3.7.3. Viskosimetrie

Das Molekulargewicht der Polypropylenproben wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei (135 ± 0.1) °C durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet, in verschließbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei 140–150 °C in einer genau abgemessenen Menge *cis/trans*-Dekalin gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Für die Bestimmung von M_η standen Eichkurven für drei verschiedene Polymerkonzentrationen zur Verfügung ($c = 0.03, 0.1$ und 3.0 g dl^{-1}).

Dank

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

Literatur

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1143.
- [2] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [3] J.A. Ewen und A. Razavi, US Patent 4 892 851, 1990.
- [4] G.S. Herrmann, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C5.
- [5] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle und W. Spaleck, Ger. Offen. DE 3 907 964, 1990.
- [6] S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [7] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle und W. Spaleck, Ger. Offen. DE 3 907 965, 1990.
- [8] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelslagh, J.C. Atwood, S.G. Bott und K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48–49 (1991) 253.
- [9] A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- [10] N. Inoue, T. Shiomura, T. Asanuma, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 195 706.
- [11] N. Inoue, T. Shiomura, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 69 394.
- [12] N. Inoue, T. Shiomura, T. Asanuma, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 193 797.
- [13] A. Razavi, FINA-Research, persönliche Mitteilung, 1992.
- [14] K. Patsidis, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1993.
- [15] J.A. Ewen und M.J. Elder, EP 537 130.
- [16] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 366 107.
- [17] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 283 205.
- [18] N. Inoue, M. Jinno und T. Shiomura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 275 293.
- [19] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 366 106.
- [20] A. Winter, V. Dolle und W. Spaleck, EP 516 019; *Chem. Abstr.*, 119 (1993) 28794m.
- [21] N. Inoue, T. Shiomura, M. Kouno, Y. Sonobe und K. Mizutani, PCT Int. Appl. WO 9 215 596.
- [22] A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 117.
- [23] R. Fierro, Z. Yu, M.D. Rausch, S. Dong, D. Alvares und J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 32 (1994) 661.
- [24] H.G. Alt und R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, 512 (1996) 51.
- [25] H.G. Alt, R. Zenk und W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, 514 (1996) 257.
- [26] (a) J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 33 (1900) 666. (b) S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer, in *Integriertes organisches Praktikum*, VCH, Weinheim, 1979, S. 389. (c) K.J. Stone und R.D. Little, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 1849.