

Unverbrückte Fluorenylkomplexe des Typs $(C_5H_5)(9-R-C_{13}H_8)ZrCl_2$ ($R = Me_3Si, Alkyl, Aryl$): Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation

Michael A. Schmid, Helmut G. Alt^{*}, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 21 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen 12 Dezember 1995

Abstract

The reaction of various 9-substituted fluorene compounds ($9-R-C_{13}H_9$) ($R = Me_3Si, alkyl, aryl$) (**1a–i**) with butyllithium followed by treatment with $(C_5H_5)ZrCl_2$ leads to unbridged fluorenyl complexes of the type $(C_5H_5)(9-R-C_{13}H_8)ZrCl_2$ (**2a–i**). In combination with methylaluminoxane, complexes **2a–i** show a high catalytic activity as homogeneous ethylene polymerization catalysts. Compounds **2c** ($R = ^iPr$), **2d** ($R = cyclohexyl$), and **2e** ($R = ^tBu$) were characterized by X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Die Reaktion von verschiedenen, 9-substituierten Fluorenderivaten ($9-R-C_{13}H_9$) ($R = Me_3Si, Alkyl, Aryl$) (**1a–i**) mit Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit $(C_5H_5)ZrCl_2$ führt zu unverbrückten Fluorenylkomplexen des Typs $(C_5H_5)(9-R-C_{13}H_8)ZrCl_2$ (**2a–i**). Die mit Methylaluminoxan aktivierten Komplexe erweisen sich als hochaktive Katalysatoren bei der homogenen Ethylenpolymerisation. Von den Komplexen **2c** ($R = ^iPr$), **2d** ($R = Cyclohexyl$) und **2e** ($R = ^tBu$) liegen Molekülstrukturen vor.

Keywords: Zirconium; Fluorenyl; Catalysis; Polymerization

1. Einführung

Im Laufe der letzten Jahre haben *ansa*-Metallocendichloridkomplexe in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als hochaktive und stereospezifische Katalysatoren eine enorme Bedeutung erlangt. Auslöser für diese Entwicklung war die Beobachtung, daß der Reaktionsverlauf der homogenen Olefinpolymerisation durch die Molekülsymmetrie der eingesetzten Komplexe gesteuert werden kann [1–6]. Durch schrittweise Modifizierung des stereorigiden Ligandgerüsts ist es gelungen, das Zusammenspiel zwischen Aktivität und Stereoselektivität bzw. -regularität zu optimieren und maßgeschneiderte Katalysatorvorstufen zu erhalten [1,2,7–16]. Diese sind mittlerweile in der Lage, unter technisch realistischen Bedingungen iso- bzw. syndiotaktisches Polypropylen mit sehr hohen Moleku-

largewichten und engen Molmassenverteilungen zu erzeugen, so daß einer industriellen Nutzung nichts mehr im Wege steht. Es gibt jedoch auch eine begrenzte Anzahl von *unverbrückten* Komplexen, wie z.B. Zirconocendichloridderivate des Typs $(C_5H_4R)_2ZrCl_2$ mit sterisch anspruchsvollen Substituenten R [17–21] oder Bis(1-methylfluorenyl)zirconiumdichlorid $(1-Me-C_{13}H_8)ZrCl_2$ [22,23], die eine chirale, annähernd C_2 -symmetrische Konformation besitzen und aufgrund der großen Rotationsbarrieren der beiden π -Liganden ebenfalls isotaktisches Polypropylen produzieren.

Vor diesem Hintergrund stellte sich nun die Frage, ob Metallocendichloridkomplexe des Typs $(C_5H_5)(9-R-C_{13}H_8)ZrCl_2$ ($R = Me_3Si, Alkyl, Aryl$) (**2a–i**) in der Lage sind, syndiotaktisches Polypropylen zu erzeugen. So besitzen die Komplexe **2a–i** ein Ligandensemble mit einem kleinen und einem großem π -Liganden, die für einen syndiospezifischen Polymerisationsverlauf notwendige C_2 -Symmetrie sowie ein prochirales Zentrum am Übergangsmetall. Die zusätzlich benötigte,

^{*} Corresponding author.

gehinderte oder zumindest eingeschränkte Rotation der beiden aromatischen π -Ligandsysteme sollte durch raumerfüllende Substituenten — vorzugsweise in Position 9 des Fluorenylliganden — erreicht werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von 9-substituierten Fluorenderivaten des Typs 9-R-C₁₃H₉ (R = Me₃Si, Alkyl, Aryl) (1a–j)

Obwohl 9-substituierte Fluorenderivate, wie z.B. 9-Methylfluoren (**1b**) [24], schon seit mehr als hundert Jahren bekannt sind, hat sich das Syntheseprinzip für diese Verbindungen bis hin zur Gegenwart kaum geändert: so werden die meisten 9-Alkylfluorene generell durch Alkylierung von Fluoren-9-carbonsäuremethylester und anschließender Verseifung und Decarboxylierung des entstandenen 9-Alkyl-9-(methoxycarbonyl)-fluorens erhalten [25]. Im Vergleich dazu eröffnet die "direkte Alkylierung" von Fluoren [22,26] einen wesentlich einfacheren und effizienteren Syntheseweg: hierbei setzt man in einer Eintopfreaktion zunächst Fluoren mit Butyllithium zu Fluorenyllithium um und gibt anschließend das entsprechende Alkylhalogenid zu (Schema 1).

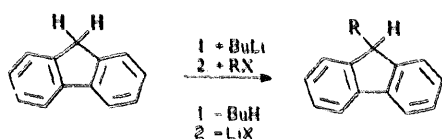
Durch Verwendung des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran anstelle des unpolaren Solvens Hexan [27] konnte die Ausbeute auf ca. 90% gesteigert und die Reaktionsdauer erheblich verkürzt werden.

Tertiäre Alkyl- und Arylhalogenide reagieren nicht mit Fluorenyllithium. Um Verbindungen wie z.B. 9-t-Butylfluoren (**1e**) oder 9-Phenylfluoren (**1f**) zu erhalten, setzt man Fluoren mit Grignardreagenzien um und reduziert die jeweiligen 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-9-fluorene zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (Schema 2).

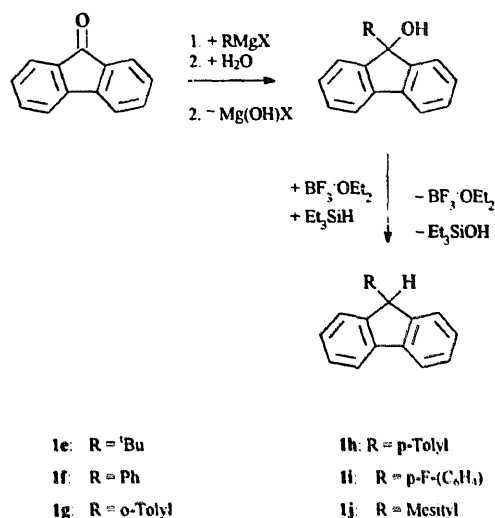
Die "ionische Hydrierung" mittels Triethylsilan-Bortrifluorid-Etherat [28–30] ersetzt die bisher verwendeten Reduktionsmittel Zink-Salzsäure [31] bzw. Iodwasserstoffsäure [32], gestattet eine schonende Reaktionsführung und führt zu quantitativen Ausbeuten.

2.2. Synthese von Metallocendichloridkomplexen des Typs (C₅H₅)₂(9-R-C₁₃H₉)ZrCl₂ (R = Me₃Si, Alkyl, Aryl) (2a–i)

Vom Mangankomplex (η^5 -C₁₃H₉)Mn(CO)₃ ist bekannt, daß starke Donoren, wie z.B. Tetrahydrofuran

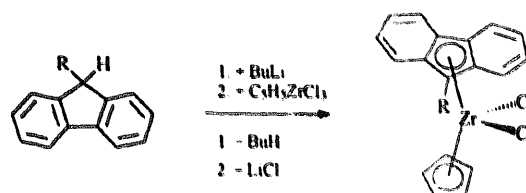


Schema 1. **1a**: R = Me₃Si [4]; **1b**: R = Me; **1c**: R = 'Pr; **1d**: R = Cyclohexyl [9].



Schema 2.

oder Trimethylphosphan, am Fluorenylliganden "ring-slippage"-Reaktionen induzieren [33]. In Einklang mit diesen Befunden ist bei der Reaktion der Lithiumfluorenylverbindungen **1a–i** mit (C₅H₅)₂ZrCl₂ in Tetrahydrofuran ein irreversibler Haptizitätswechsel von $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ zu beobachten, dem sekundär die Eliminierung des Fluorenylliganden aus dem Molekülverband folgt, so daß dann Bis(fluorenyl) entsteht (Schema 3). Für die Synthese von unverbrückten Metallocendichloridkomplexen des Typs (C₅H₅)₂(9-R-C₁₃H₉)ZrCl₂ (R = Me₃Si, Alkyl, Aryl) (**2a–i**) ist es daher essentiell, daß man Lösungsmittel mit geringer Koordinationsneigung wählt, wobei bei Umsetzungen in Diethylether die besten Ergebnisse erzielt werden konnten: das jeweilige Fluorenderivat wird in Diethylether gelöst, mit Butyllithium in das entsprechende Anion überführt und dieses mit



1a	R = Me ₃ Si	2a
1b	R = Me	2b
1c	R = 'Pr	2c
1d	R = Cyclohexyl	2d
1e	R = 'Bu	2e
1f	R = Ph	2f
1g	R = o-Tolyl	2g
1h	R = p-Tolyl	2h
1i	R = p-F-(C ₆ H ₄)	2i

Schema 3.

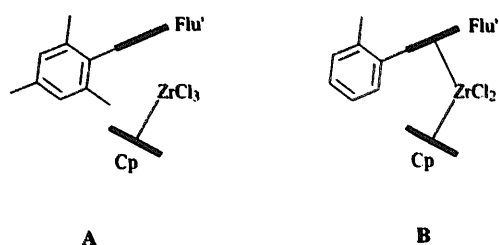


Fig. 1. Umsetzung von $(C_5H_5)ZrCl_3$ mit sterisch anspruchsvollen Fluorenylanionen ($Cp = C_5H_5$, $Flu' = C_{13}H_8$).

$(C_5H_5)ZrCl_3$ zum Metallocendichloridkomplex umgesetzt.

Der Hauptvorteil dieser Variante besteht in der Art der Reaktionsführung; so können alle Operationen ohne Wechsel des Lösungsmittels und bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Anionen von Fluorenderivaten mit raumerfüllenden Substituenten in der Position 9, wie z.B. 9-Mesitylfluoren (**1j**), reagieren dagegen nicht mit $(C_5H_5)ZrCl_3$. Vermutlich ist in diesem Fall der Substituent zu sperrig (Fig. 1 A).

Einen Grenzfall stellt Komplex **2g** dar: zwar besitzt der Fluorenylligand mit dem *o*-Tolylrest ebenfalls einen sperrigen Substituenten; jedoch hat das Metall hier die Möglichkeit, eine η^5 -Koordination mit dem Fluorenylanion auf der der Methylgruppe abgewandten Seite einzugehen (Fig. 1 B).

2.3. NMR-spektroskopische Charakterisierung von **1a–j** und **2a–i**

Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Fluorenderivate **1a–j** und der Komplexe **2a–i** sind in den Tabellen 1–4 aufgeführt.

Die für die Komplexe **2a–i** beobachteten Signalmultiplizitäten sprechen für das Vorliegen einer C_5 -Symmetrie der jeweiligen Moleküle in Lösung.

2.4. Molekülstrukturen der Metallocendichloridkomplexe **2c** ($R = ^iPr$), **2d** ($R = Cyclohexyl$) und **2e** ($R = ^tBu$)

Die Molekülstrukturen der Komplexe **2c–e** sind in Abb. 2 ersichtlich. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in den Tabellen 5–7.

Komplexe des Typs $(C_5H_5)(9-R-C_{13}H_8)ZrCl_2$ nehmen im Festkörper eine Konformation ein, bei der der Fluorenylligand um ca. 90° gegenüber der von den Punkten $Cp_C-Zr-Flu'_C$ gebildeten Spiegelbild-Symmetrieebene verdreht ist. Bei dieser Konformation besitzt der Substituent in Position 9 offensichtlich die geringsten Wechselwirkungen mit den übrigen drei Liganden ($Cl(1)$, $Cl(2)$, C_5H_5) des Zentralatoms. In Lösung hingegen können die beiden π -Liganden ungehindert rotieren und man erhält gemittelte, auf eine C_5 -Symmetrie hinweisende Signale.

Der von den beiden Ligandmittelpunkten und dem

Tabelle 1
 1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von **1a–j**^a

Verbindung	δ (aromat.H) [$J(H,H)$ in Hz]	$\delta(H)$ in Position 9 [$J(H,H)$ in Hz]	$\delta(H)$ R [$J(H,H)$ in Hz]
1a	7.88 (d,2) [7.5] 7.29–7.38 (m,4)	7.53 (d,2) [7.5]	3.90 (s,1) – 0.03 (s,9)
1b	7.85 (d,2) [6.7] 7.37–7.49 (m,4)	7.60 (d,2) [7.0]	5.03 (q,1) [7.4] 1.61 (d,3) [7.4]
1c	7.77 (d,2) [7.2] 7.38 (t,2) [7.2]	7.55 (d,2) [7.4] 7.31 (d,2) [7.4]	3.94 (d,1) [3.2] 2.60 (m,1) 0.88 (d,6) [6.9]
1d	7.76 (d,2) [7.2] 7.25–7.40 (m,4)	7.56 (d,2) [7.6]	3.91 (d,1) [3.1] 1.00–2.20 (m,11)
1e	7.74 (d,2) [7.5] 7.37 (t,2) [7.6]	7.61 (d,2) [7.6] 7.25 (t,2) [7.5]	3.80 (s,1) 1.03 (s,9)
1f	7.83 (d,2) [7.7] 7.15 (d,2) [7.7]	7.25–7.46 (m,9)	5.07 (s,1) —
1g ^b	7.9 (t,2) [7.5]	6.40–7.80 (m,10)	5.47 (s,0.6) 5.09 (s,0.4) 2.84 (s,1.8) 1.24 (s,1.2)
1h	7.80 (d,2) [7.6]	7.22 (m,6)	5.04 (s,1) 7.09 (m,2) 6.98 (m,2) 2.32 (s,3)
1i	7.80 (d,2) [7.6] 7.25–7.29 (m,4)	7.36–7.42 (m,2)	5.03 (s,1) 7.02–7.07 (m,2) 6.93–6.98 (m,2)
1j	7.88 (d,2) [7.6] 7.30 (m,4)	7.40–7.47 (m,2)	5.55 (s,1) 7.09 (s,1) 6.72 (s,1) 2.74 (s,3) 2.34 (s,3) 1.16 (s,3)

^a In Chloroform- d_1 , bei $25^\circ C$; δ (ppm) rel. $CHCl_3$ (7.24). s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett, q = Quartett, t = Triplett.

^b Verbindung **1g** liegt als Rotamerengemisch vor.

Tabelle 2
 ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1a–j^a

Verbindung	$\delta(\text{C}_{\text{quart.}})$	$\delta(\text{aromat. C})$		$\delta(\text{C})$ in Position 9	$\delta(\text{C})$ R		
1a	145.7	140.4	125.9 125.1	42.7	–2.7		
1b	148.9	140.5	123.9 119.9	42.8	18.1		
			124.0 119.8				
1c	146.3	141.7	126.8 126.6	53.7	32.2		
			124.8 119.6				
1d	146.5	141.6	126.7 126.6	53.5	43.1 26.9		
			124.8 119.5		29.7 26.5		
1e	146.2	142.1	126.9 126.5	58.6	35.1		
			125.8 119.4		28.4		
1f	147.9	141.6	128.7 128.3	54.4	—		
			127.3 127.0				
1g ^{b,c}	147.0	146.2	132.4 131.2	56.2	20.2		
			144.1 141.7			130.1 127.1	50.0
			141.6 141.5			127.0 127.0	
			140.0 136.0			126.3 126.2	
						126.1 125.4	
						124.9 124.6	
1h ^c	148.1	141.0	129.4 128.2	54.1	21.0		
			138.5 136.3			127.3 127.2	
1i ^d	147.7	140.9	127.4 127.4	53.6	161.8 [244.7]		
			125.2 120.0		137.2 [3.3]		
					129.7 [7.6]		
1j ^e	147.2	140.9	130.5 128.6	49.7	115.5 [21.3]		
			137.8 137.6		127.1 126.8	21.7	
			136.1 133.8		124.1 120.0	20.8	
						18.6	

^a In Chloroform-*d*₁ bei 25°C; δ (ppm) rel. CDCl_3 (77.0).

^b Verbindung 1g liegt als Gemisch zweier Rotationsisomeren vor.

^c Die δ -Werte der Fluorenyl- und Phenylkohlenstoffatome sind zusammengefaßt.

^d Die Werte in den Klammern stellen die $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen [Hz] dar.

Zirconium eingeschlossene Winkel beträgt im Falle des Komplexes 2c, der stellvertretend diskutiert werden soll, 129.7°. Für die Abstände Zr–Cp_c bzw. Zr–Flu_c findet man Werte von 220.1 bzw. 227.8 pm. Die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Fünfringkohlenstoffatomen C(9)–C(13) liegen mit 250.7(2)–263.3(2) pm relativ nah beieinander und entsprechen fast den Werten, die für η^5 -koordinierte Indenylliganden beobachtet werden [34].

2.5. Olefinpolymerisation

Die Metallocendichloridkomplexe 2a–i sind Katalysatorvorstufen zur homogenen Olefinpolymerisation und lassen sich mit MAO in die katalytisch aktiven Metallocenmethylkationen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)(9\text{-R-C}_{11}\text{H}_8)\text{ZrMe}^+$ (R = Me, Si, Alkyl, Aryl) überführen.

Die Ergebnisse der Ethylenpolymerisation sind aus Tabelle 8 zu ersehen. Offensichtlich wird die Polymerisationsaktivität im wesentlichen von elektronischen Ef-

fekten (Elektronendichte in den beiden π -Liganden bzw. am Übergangsmetall) bestimmt: so führt die Anwesenheit von Substituenten mit +I-Effekt (R = Me, ⁱPr, ^tBu, Me₃Si) zu einer Steigerung der Produktivität, wohingegen Substituenten mit –I-Effekt (Ph, *o*-Tolyl, *p*-Tolyl, *p*-F-(C₆H₄)) eine Verminderung der Aktivität bewirken. Dieser Befund steht in Einklang mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen, wo der am kationischen Zirconiumatom lokalisierten Lewis-Acidität eine entscheidende Rolle bei der Steuerung von Aktivität und Molmasse zukommt [35].

Die mit MAO aktivierten Komplexe 2a–i katalysieren auch die Polymerisation von Propylen. Allerdings lieferten sämtliche Polymerisationsversuche ataktische Polymere. Ursache für dieses Polymerisationsverhalten ist die bereits durch die Festkörperstrukturen von 2c–e vorausgesagte Rotation der beiden η^5 -koordinierten Liganden um die Metall–Ligand-Bindungsachse, welche selbst durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in der Position 9 nicht eingeschränkt werden konnte. Es ist also davon auszugehen, daß das die beiden π -Liganden verbindende und dem Ligandensemble eine gewisse Starrheit verleihende Brückenelement der *ansa*-Metallocendichloridkomplexe eine weitere, ebenfalls notwendige Voraussetzung für die Synthese von syndiotaktischem Polypropylen darstellt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten routinemäßig unter Argonatmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln.

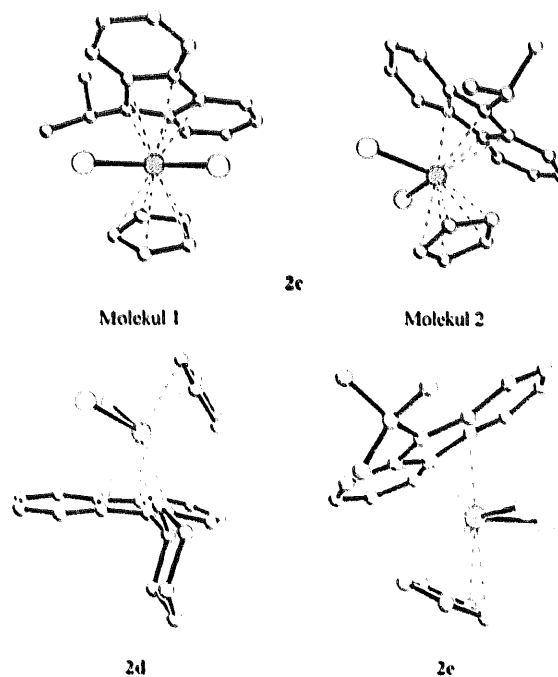


Fig. 2. Molekülstrukturen von 2c–e.

Tabelle 3

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung von 2a–i^a

Komplex	$\delta(\text{aromat. H}) [J(\text{H,H}) \text{ in Hz}]$		$\delta(\text{H})$ Cp-Ligand	$\delta(\text{R})$ [$J(\text{H,H}) \text{ in Hz}$]
2a	8.12 (dvt,2) [8.3;1.1]	7.90 (dvt,2) [8.5;1.1]	5.83 (s,5)	0.57 (s,9)
	7.48 (ddd,2) [8.5;6.7;1.3]	7.40 (ddd,2) [8.3;6.7;1.1]		
2b	8.12 (dvt,2) [8.5;1.0]	7.67 (dvt,2) [8.7;1.0]	5.82 (s,5)	2.67 (s,3)
	7.48 (ddd,2) [8.7;6.6;1.1]	7.40 (ddd,2) [8.5;6.6;1.0]		
2c	8.13 (dvt,2) [8.5;1.1]	7.77 (dvt,2) [8.7;1.0]	5.81 (s,5)	3.70 (sp,1) [7.1] 1.51 (d,6) [7.1]
	7.46 (ddd,2) [8.7;6.7;1.1]	7.29 (ddd,2) [8.5;6.7;1.0]		
2d	8.10 (dvt,2) [8.5;1.0]	7.79 (dvt,2) [8.7;1.0]	5.79 (s,5)	3.25 (m,1) 1.30–2.00 (m,10)
	7.49 (ddd,2) [8.7;6.7;1.1]	7.30 (ddd,2) [8.5;6.7;1.0]		
2e	8.12 (dvt,2) [8.9;0.9]	8.07 (dvt,2) [8.4;1.1]	5.81 (s,5)	1.73 (s,9)
	7.42 (ddd,2) [8.9;6.6;1.3]	7.29 (ddd,2) [8.4;6.6;1.0]		
2f ^b	8.26 (dvt,2) [8.3;1.1]	7.89 (dvt,2) [8.5;1.0]	5.76 (s,5)	—
	7.72 (m,2)	7.50–7.63 (m,2)		
	7.35–7.47 (m,3)			
2g ^b	8.23 (d,2) [8.4]	7.32–7.60 (m,10)	5.84 (s,5)	1.76 (s,3)
2h ^b	8.26 (dvt,2) [8.5;1.0]	7.88 (dvt,2) [8.7;1.0]	5.33 (s,5)	3.53 (s,3)
	7.50–7.63 (m,4)	7.34–7.42 (m,4)		
	8.25 (dvt,2) [8.5;1.0]	7.84 (dvt,2) [8.6;0.9]		
2i	7.54 (ddd,2) [8.6;6.7;1.1]	7.38 (ddd,2) [8.5;6.7;1.0]	5.07 (s,5)	7.70 (m,2) 7.26 (m,2)

^a In Chloroform-*d*₁, bei 25 °C (300 MHz); δ (ppm) rel. CHCl₃ (7.24). s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett eines Dubletts ("Doppeldublett"), ddd = Dublett eines Doppeldubletts, dvt = Dublett eines virtuellen Triplets, m = Multiplett, sp = Septett, t = Triplett.

^b Die δ -Werte der Fluorenyl- und Phenylkohlenstoffatome sind zusammengefaßt.

Tabelle 4

¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung von 2a–i^a

Komplex	$\delta(\text{C}_{\text{quat.}})$		$\delta(\text{aromat. C})$		$\delta(\text{C})$ Cp-Ligand	$\delta(\text{C})$ in Position 9	$\delta(\text{R})$
2a	136.5	124.2	127.6	127.5	117.2	94.7	1.6
			125.2	124.6			
2b	131.3	117.4	127.4	124.9	117.0	99.0	10.8
			123.6	123.5			
2c	130.8	118.4	127.7	125.7	117.2	109.6	28.2 22.8
			124.3	123.4			
2d	130.8	118.5	127.6	125.7	117.2	109.1	38.8 33.1 27.4 26.2
			124.5	123.3			
2e	130.2	117.3	127.1	126.4	117.3	113.8	36.8 32.3
			125.3	122.8			
2f ^b	134.8	130.3	129.1	129.1	117.7	103.1	—
			127.3	119.3			
2g ^b	139.0	132.7	124.4	123.8	117.8	102.0	20.4
			131.7	118.4			
2h ^b	137.1	131.6	132.5	130.8	117.7	103.3	21.3
			128.3	126.0			
			124.5	123.9			
2i ^c	130.3	119.2	137.1	129.0	117.6	102.1	161.8 [248.0] 130.7 [8.7] 130.4 [3.3] 116.2 [21.8]
			128.6	126.0			
			124.3	123.9			
2i ^c	130.6	119.0	128.8	125.9	117.6	102.1	161.8 [248.0] 130.7 [8.7] 130.4 [3.3] 116.2 [21.8]
			124.4	123.6			

^a In Chloroform-*d*₁, bei 25 °C; δ (ppm) rel. CDCl₃ (77.0).

^b Die δ -Werte der Fluorenyl- und Phenylkohlenstoffatome sind zusammengefaßt.

^c Die Werte in den Klammern stellen die ¹J(¹⁹F, ¹³C)-Kopplungen [Hz] dar.

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für **2c** (Molekül 1) ^a

Abstände					
Zr(1)–C(9)	248.7(4)	Zr(1)–C(14)	249.3(5)	Zr(1)–Cl(1)	241.85(12)
Zr(1)–C(10)	263.3(4)	Zr(1)–C(15)	248.3(5)	Zr(1)–Cl(2)	244.50(12)
Zr(1)–C(11)	259.8(4)	Zr(1)–C(16)	251.4(5)	C(9)–C(19)	151.3(6)
Zr(1)–C(12)	257.6(4)	Zr(1)–C(17)	250.9(5)	Zr(1)–Cp(1) _C	219.8
Zr(1)–C(13)	257.8(4)	Zr(1)–C(18)	250.9(5)	Zr(1)–Flu'(1) _C	229.4
Winkel					
Cl(1)–Zr(1)–Cl(2)	97.23(5)	Cp(1) _C –Zr(1)–Flu'(1) _C	129.8	Cp(1) _E –Flu'(1) _E	53.0

Cp(1)_C = Zentrum des Cp-Liganden; Flu'_C = Zentrum des Fünfrings im Fluorenylliganden; Cp_E = Cp-Ligandebene; Flu'_E = Fluorenyl-Ligandebene.

^a Komplex **2c** kristallisiert als "Zwilling" mit einer zweizähligen Achse entlang [101] als Zwillingselement. Dies wird offensichtlich im wesentlichen durch die metrische Gleichheit der monoklinen *a*- und *c*-Achse bedingt. Erst unter Annahme einer Verzwilligung und der Verwendung der entsprechenden Zwillingsmatrix gelang es mit Hilfe der Programme SHELXL-93 und SHELXTL PLUS, ein korrektes Strukturmodell zu finden und zu verfeinern.

9-Trimethylsilylfluoren **1a** [22], 9-Cyclohexylfluoren **1d** [27] und C₅H₅ZrCl₃ [36] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Alle anderen Chemikalien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde das Gerät Bruker AC 300 eingesetzt.

3.1. Darstellung der Fluorenderivate **1a–d**

Allgemeine Vorschrift: 8.0 g (48 mmol) Fluoren werden in 100 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit 30 ml Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach einer Stunde wird die äquimolare Menge des entsprechenden Alkylhalogenids zur dunkelroten Reaktionslösung getropft. Das Gemisch wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann einmal mit 50 ml einer verdünnten Ammoniumchloridlösung und anschließend zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der erhaltene zähflüssige bis feste Rückstand wird in einem geeigneten Lösungsmittel (Pentan, Ether, Toluol) aufgenommen und die Lösung bei –25 °C kristallisiert. Ausbeuten: 75–90%.

3.2. Darstellung der Fluorenderivate **1e–j**

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 1.3 g (53 mmol) Magnesiumpulver in 100 ml THF werden langsam 55 mmol des entsprechenden Alkyl- oder Arylhalogenids, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird eine Lösung von 9.0 g (50 mmol) Fluoren in 50 ml THF unter Eiskühlung zugetropft und anschließend noch weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach hydrolysiert man das Gemisch mit 50 ml verdünnter Salzsäure. Die organische Phase wird zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wird das erhaltene 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-9-fluorenol in 200 ml Methylchlorid aufgenommen und unter Eiskühlung mit 9.3 ml (60 mmol) Triethylsilan und 7.4 ml (60 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Die rote Reaktionslösung wird drei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wäscht man mit 50 ml verdünnter Salzsäure und zweimal mit je 50 ml Wasser. Nach dem Trocknen der organischen Phasen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird in Ether aufgenommen und bei –25 °C kristallisiert. Ausbeuten über beide Stufen: 80–90%.

Tabelle 6
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für **2d** (Molekül 1) ^a

Abstände					
Zr–C(9)	251.5(2)	Zr–C(14)	253.3(2)	Zr–Cl(1)	241.4(1)
Zr–C(10)	258.0(2)	Zr–C(15)	252.2(2)	Zr–Cl(2)	245.1(1)
Zr–C(11)	253.9(2)	Zr–C(16)	252.2(2)	C(9)–C(19)	151.9(3)
Zr–C(12)	257.5(2)	Zr–C(17)	247.2(2)	Zr–Cp _C	219.7
Zr–C(13)	261.2(2)	Zr–C(18)	248.1(2)	Zr–Flu' _C	225.3
Winkel					
Cl(1)–Zr–Cl(2)	96.3(1)	Cp _C –Zr–Flu' _C	129.8	Cp _E –Flu' _E	52.9

Cp_C = Zentrum des Cp-Liganden; Flu'_C = Zentrum des Fünfrings im Fluorenylliganden; Cp_E = Cp-Ligandebene; Flu'_E = Fluorenyl-Ligandebene.

^a Die gelöste Struktur enthält zwei voneinander unabhängige Moleküle mit nahezu identischen Bindungsabständen und -winkeln in der Elementarzelle.

Tabelle 7
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für 2e

Abstände					
Zr–C(9)	250.7(2)	Zr–C(18)	250.9(2)	Zr–Cl(1)	242.9(1)
Zr–C(10)	258.1(2)	Zr–C(19)	252.1(2)	Zr–Cl(2)	243.8(1)
Zr–C(11)	263.3(2)	Zr–C(20)	253.1(2)	C(9)–C(14)	153.1(3)
Zr–C(12)	260.8(2)	Zr–C(21)	247.2(2)	Zr–Cp _C	220.1
Zr–C(13)	260.2(2)	Zr–C(22)	247.3(2)	Zr–Flu' _C	227.8
Winkel					
Cl(1)–Zr–Cl(2)	95.5(1)	Cp _C –Zr–Flu' _C	129.7	Cp _E –Flu' _E	51.9

Cp_C = Zentrum des Cp-Liganden; Flu'_C = Zentrum des Fünfrings im Fluorenylliganden; Cp_E = Cp-Ligandebene; Flu'_E = Fluorenyl-Ligandebene.

3.3. Darstellung der unverbrückten Metallocendichloridkomplexe 2a–i

Allgemeine Vorschrift: 2.4 mmol des jeweiligen Fluorenderivates 1a–i werden in 50 ml Et₂O gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.5 ml BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine äquimolare Menge an C₅H₅ZrCl₃ zugegeben und das Gemisch eine Stunde gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum ab. Der verbliebene Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und bei –78 °C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 50–70%.

Von den Komplexen 2c und 2d wurden Elementaranalysen durchgeführt: 2c: Gef.: C, 57.93; H, 4.69. C₂₁H₂₀Cl₂Zr (434.52), ber.: C, 58.05; H, 4.64%. 2d: Gef.: C, 58.87; H, 4.96. C₂₂H₂₂Cl₂Zr (448.55), ber.: C, 58.91; H, 4.94%.

3.4. Röntgen-Kristallstrukturanalysen

C₂₁H₂₀Cl₂Zr (2c): orange Plättchen der Dimension 0.40 × 0.25 × 0.20 mm³, verzwillingt entlang [101]; monoklin; Raumgruppe P2₁/n, a = 15.432(3) Å, b = 15.425(3) Å, c = 15.434(3) Å, β = 98.71(3)°, V = 3673.8(9) Å³, Z = 8, Diffraktometer Siemens P4 (Mo Kα, λ = 0.71073 Å), Graphit-Monochromator, gemessene Reflexe: 7838, unabhängige und beobachtete Reflexe (I ≥ 2.0σ(I)): 6363 mit R_{int} = 1.25%, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXL-93, Anzahl der verfeinerten Parameter: 438; Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen: 0.48; R1 = 2.41%, wR2 = 7.71%; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Restelektronendichte: 0.43/–0.62 e Å⁻³.

C₂₄H₂₄Cl₂Zr (2d): orange, isometrische Kristalle der Dimension 0.20 × 0.20 × 0.25 mm³; triklin; Raumgruppe P1̄, a = 8.608(2) Å, b = 8.627(2) Å, c = 14.656(3) Å, α = 102.48(3)°, β = 103.21(3)°, γ = 95.60(3)°, V = 1022.0(4) Å³, Z = 2, Diffraktometer Siemens P4 (Mo Kα, λ = 0.71073 Å), Graphit-Mono-

chromator, gemessene Reflexe: 4379, unabhängige und beobachtete Reflexe (F > 0.0σ(F)): 3592 mit R_{int} = 0.95%, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 245; R = 2.61%, wR = 2.05%; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmissionsfaktoren: 0.7435/0.7204; max./min. Restelektronendichte: 0.37/–0.29 e Å⁻³.

C₂₂H₂₂Cl₂Zr (2e): rote, oktaedrische Kristalle der Dimension 0.25 × 0.25 × 0.28 mm³; orthorhombisch; Raumgruppe Pbcu, a = 16.146(1) Å, b = 14.362(1) Å, c = 16.287(2) Å, V = 3776.9(4) Å³, Z = 8, Diffraktometer Siemens P4 (Mo Kα, λ = 0.71073 Å), Graphit-Monochromator, gemessene Reflexe: 5859, unabhängige und beobachtete Reflexe (F > 0.0σ(F)): 4313 mit R_{int} = 0.64%, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 227; R = 3.60%, wR = 1.93%; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmissionsfaktoren: 0.4739/0.4480; max./min. Restelektronendichte: 0.44/–0.37 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405591 (2c), CSD-405590 (2d), CSD-405589 (2e), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 8
Polymerisationsergebnisse (T_p = 30 °C; p(C₂H₄) = 10 bar)

Komplex	m(Komplex) (mg)	m(PE) (g)	Aktivität/h (g PE/mmol Zr)
2a	0.9	65	33.600
2b	2.0	113	23.100
2c	1.5	117	34.000
2d	1.5	82	26.000
2e	1.8	155	38.600
2f	1.7	60	16.500
2g	1.7	61	17.300
2h	1.6	60	18.100
2i	1.7	29	8.300

3.5. Polymerisationsreaktionen

3.5.1. Aktivierung der Katalysatorvorstufen

Eine Lösung von 2 mg des jeweiligen Metallocendichloridkomplexes in 5 ml Toluol werden mit 2 ml MAO-Lösung (Witco, 30 Massen-% MAO in Toluol, $M_w = 1100$) versetzt. Die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies zeigt sich in einer Farbänderung.

3.5.2. Ethylenpolymerisation

In einem 1 l Laborautoklaven (Fa. b. a. r.) werden 500 ml Pentan vorgelegt und bei einer Innentemperatur von 20 °C mit 5 ml der Katalysatorlösung versetzt. Danach wird ein Ethylenruck von 10 bar angelegt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 30 °C geführt. Die Polymerisationsdaten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

3.5.3. Propylenpolymerisation

Bei der Propylenpolymerisation wurde auf das Lösungsmittel verzichtet; es wurde flüssiges Propylen verwendet. Die Polymerisationstemperatur betrug 60 °C.

Dank

Der Phillips Petroleum Company, USA, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [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] M. Aulbach und F. Küber, *Chemie in unserer Zeit*, 28 (1994) 197.
- [3] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507.
- [4] J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6544.
- [5] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [6] J.A. Ewen und A. Razavi, *US Patent 4892851*, 09/01/1990.
- [7] J. Okuda, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 41 (1993) 8.
- [8] R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 41 (1993) 1341.
- [9] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann und A. Winter, *New J. Chem.*, 14 (1990) 499.
- [10] W. Röhl, H.-H. Brintzinger, B. Rieger und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 279.
- [11] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott und K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48–49 (1991) 253.
- [12] A. Zambelli, C. Pellecchia und L. Oliva, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48–49 (1991) 297.
- [13] J.R. Hart und A.K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6159.
- [14] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle und E.F. Paulus, *Organometallics*, 13 (1994) 954.
- [15] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl und H.-H. Brintzinger, *Organometallics*, 13 (1994) 964.
- [16] R. Zenk, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1994.
- [17] G. Erker, R. Nolte, Y.-J. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 628.
- [18] G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger und R. Noe, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7594.
- [19] G. Erker und B. Temme, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4004.
- [20] G. Erker und C. Fritze, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 199.
- [21] G. Erker, M. Aulbach, C. Krüger und S. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) 1.
- [22] S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [23] A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7529.
- [24] W. Wislicenus und A. Densch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 35 (1902) 759.
- [25] (a) F.A.L. Anet und P.M.G. Bavin, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 991; (b) F.G. Bordwell, G.E. Drucker und G.J. McCollum, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 2504.
- [26] W.S. Murphy und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 85.
- [27] K. Patsidis, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1993.
- [28] A.C. Udding, J. Strating und H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.*, 11 (1968) 1345.
- [29] D.N. Kurasanov, Z.N. Parnes und N.M. Loim, *Synthesis*, (1974) 633.
- [30] C. Brückner, H. Holzinger und H.-U. Reissig, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 2450.
- [31] A. Wanscheidt und B. Moldavski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 64 (1931) 917.
- [32] W. Lippert, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 276 (1893) 148.
- [33] R.N. Biagioni, I.M. Larkovic, J. Skelton und J.B. Hartung, *Organometallics*, 9 (1990) 547.
- [34] J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrcir, E. Samuel, H. Alt und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1757.
- [35] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 10 (1992) 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1347.
- [36] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke und K. Engel, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1277.