



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 520 (1996) 171–179

Journal  
of Organometallic  
Chemistry

# Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, XXIII<sup>1</sup> Einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückte Metallocendichloride des Ti, Zr und Hf in der Ethen- und Propen-Polymerisation

Karin Weiss<sup>a,\*</sup>, Ute Neugebauer<sup>a</sup>, Sabine Blau<sup>b</sup>, Heinrich Lang<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> *Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany*<sup>b</sup> *Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany*

Eingegangen den 15. Februar 1996

## Abstract

Trimethylsilyl-substituted mono- and bis-dimethylsilylen-bridged metallocene-dichlorides of Ti, Zr and Hf were synthesized to study the influence of metallocene bridges and substituents on ethylene and propene polymerization. Ethylene and propene were homopolymerized with these metallocene-dichlorides and methylalumoxane (MAO) as cocatalyst. In ethylene polymerization reactions the cocatalyst MAO was of a lower concentration than usual. The activities of these catalysts, as well as the properties of the polyolefins, such as molecular weight, melting point and the chain-microstructure of the polypropylenes, were investigated. The influence of variations of the catalyst structure on the catalytic behaviour is discussed.

## Zusammenfassung

Trimethylsilylsubstituierte einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückte Metallocen-dichloride wurden dargestellt, um den Einfluß von Metallocenbrücken und Substituenten auf die Ethen- und Propen-Polymerisation zu untersuchen. Ethen und Propen wurden mit diesen Metallocendichloriden und Methylalumoxan (MAO) als Kokatalysator homopolymerisiert. Der Kokatalysator MAO wurde zur Ethenpolymerisation in geringeren Konzentrationen als üblicherweise eingesetzt. Sowohl die Aktivitäten dieser Katalysatoren als auch die Eigenschaften der Polymere wie Molmasse, Schmelzpunkt und Polypropylen-Mikrostruktur wurden untersucht. Der Einfluß der unterschiedlichen Katalysatorstrukturen auf das katalytische Verhalten wird diskutiert.

**Keywords:** Titanium; Zirconium; Hafnium; Dimethylsilylen-bridged metallocenes; Olefin polymerization

## 1. Einleitung

Homogene Ziegler–Natta-Katalysatoren, die durch Reaktion von Metallocenen des Ti, Zr und Hf und Methylalumoxan (MAO) gebildet werden, sowie MAO-freie kationische Metallocenkomplexe sind wissenschaftlich und industriell von steigendem Interesse [1–5].

Das erste bekannte Beispiel eines Metallocen–MAO-Systems, Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid–MAO, [6] zeigte hohe Aktivität in der Ethen-Poly-

merisation, war jedoch nicht in der Lage, Propen stereospezifisch zu polymerisieren.

Ewen konnte zeigen, daß mit dem erstmals von Brintzinger dargestellten sterisch starren Ethylenbis(1-indenyl)titandichlorid (Gemisch aus Mesoform und Racemat) [7] Gemische aus isotaktischem und ataktischem Polypropylen entstehen [8]. Das ebenfalls von Brintzinger dargestellte racemische Ethylen-bis-(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconiumdichlorid [9] wurde als erstes chirales Metallocen für die Polymerisation von Propen zu isotaktischem Polypropylen benutzt [10]; auch ethylen-verbrückte alkylsubstituierte Zirconocen-Katalysatoren führen zu hochisotaktischem Polypropylen [11].

Durch Veränderung der Katalysatorstruktur, wie Ersatz der Ethylenverbrückung durch eine Dimethylsily-

\* Corresponding authors.

<sup>1</sup> XXII. Mitteilung: H. Lang, S. Blau, A. Muth, K. Weiss und U. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 490 (1995) C32.

ylengruppe und zusätzliche Einführung von Substituenten an den Indenylliganden der Zirconiumdichloride können die Molmassen der Polypropylene beträchtlich erhöht werden [12,13]. Viele einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückte Bis(cyclopentadienyl)-zirconiumdichloride wurden mit MAO als Cokatalysator zur Propenpolymerisation eingesetzt [14–18]. Mit unsymmetrischen *ansa*-Metallocen-Komplexen, deren  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- und  $\eta^5$ -Fluorenyl-Liganden durch eine Isopropyliden-Brücke verbunden sind [19,20], gelangen syndiospezifische Propen-Polymerisationen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Darstellung der Metallocen-Komplexe

Die Synthese der einfach dimethylsilylen-verbrückten Metallocendichloride  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3\text{-$

Tabelle 1  
Darstellung der Verbindungen 1–5

Katalysator	M	R	Ausbeute (%) <sup>a</sup>	Literatur
1	Ti	H	60	[23]
2	Zr	H	94	–
3	Hf	H	59	–
4	Ti	SiMe <sub>3</sub>	43	[21]
5	Zr	SiMe <sub>3</sub>	95	[21]

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes  $\text{MCl}_4$ .

$\text{Me}_3\text{)]MCl}_2$  (1: M = Ti, R = H; 2: M = Zr, R = H; 3: M = Hf, R = H; 4: M = Ti, R = SiMe<sub>3</sub>; 5: M = Zr, R = SiMe<sub>3</sub>) (Abb. 1) gelingt durch Umsetzung von  $\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  (R = H, SiMe<sub>3</sub>) mit äquimolaren Mengen  $\text{MCl}_4$  (M = Ti, Zr, Hf) in Thf bei 25 °C in Anlehnung an Vorschriften von Brintzinger [21] und Köpf [22] (Tabelle 1).

Entsprechend lassen sich durch Reaktion von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_2\text{R})]_2$  (R = H [24], R = SiMe<sub>3</sub> [25])

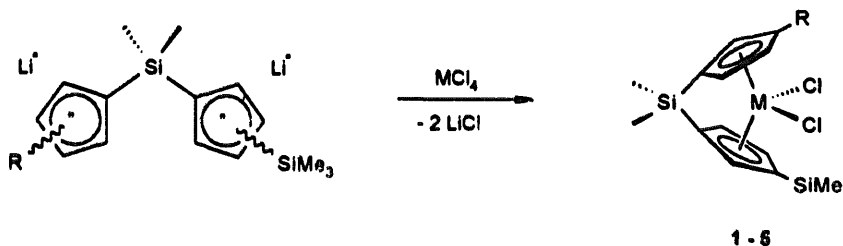


Abb. 1. Darstellung der Metallocen-Komplexe.

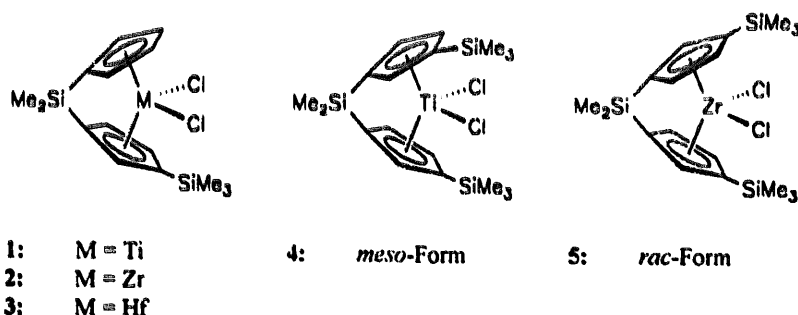


Abb. 2. Dimethylsilylen-verbrückte Metallocen-Komplexe 1–5.

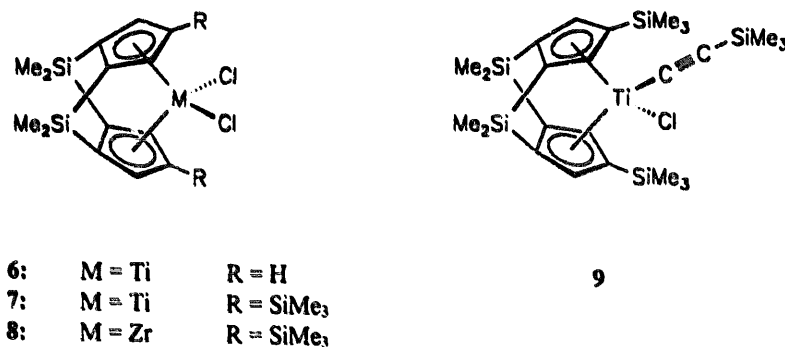


Abb. 3. Zweifach dimethylsilylen-verbrückte Metallocen-Komplexe 6–9.

Tabelle 2

Ethen-Polymerisation mit den dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexen 1–5 (Cokatalysator MAO; 10 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Toluol; Reaktionszeit 2 h;  $nM = 5 \times 10^{-6}$  mol)

Katalysator	M	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	$M_n \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	Aktivität (kg PE mol <sup>-1</sup> Mh <sup>-1</sup> )
1	Ti	30	290	750	137.9	6710
1	Ti	30	5000	1000	137.8	6350
4	Ti	30	290	1900	138.1	850
4	Ti	40	290	1800	137.8	793
2	Zr	30	290	40	132.9	21795
2	Zr	30	580	29	130.0	25402
5	Zr	30	290	210	133.7	5180
5	Zr	40	290	110	133.4	14434
3	Hf	30	290	67	139.1	1034

mit MCl<sub>4</sub> (M = Ti, Zr) in Thf bei 25 °C die zweifach dimethylsilylen-verbrückten, substituierten Metallocen-Verbindungen [(Me<sub>2</sub>Si)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>R)]<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (6: M = Ti, R = H [18]; 7: M = Ti, R = SiMe<sub>3</sub> [26]; 8: M = Zr, R = SiMe<sub>3</sub> [26]) sowie 9 [27] darstellen.

Die Verbindungen 1–9 wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, MS) vollständig charakterisiert.

Um den Einfluß des Zentralmetalls, sowie die Frage, ob Art und Zahl der Verbrückungen und Substituenten der *ansa*-Metallocene direkten Einfluß auf die Katalysatoraktivität und auf die Polymereigenschaften, wie z.B. auf die Taktizität des Polypropylens, haben, untersuchten wir den Einsatz der einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückten Metallocene 1–9 (Abb. 2 und 3) als Katalysatoren für die Ethen- und Propen-Polymerisation.

## 2.2. Ethen- und Propen-Polymerisationen mit den einfach dimethylsilylen-verbrückten Metallocendichlorid-Komplexen 1–5

### 2.2.1. Ethen-Polymerisation

Die Ethen-Polymerisationen wurden bei 30 bzw. 40 °C durchgeführt (Tabelle 2). Die mit MAO aktivierten Titanocen-Komplexe 1 und 4 unterscheiden sich stark in ihrer Aktivität gegenüber Ethen; 4 hat die kleinste Aktivität aller in Tabelle 2 untersuchten Katalysatorsysteme, erzeugt jedoch Polyethylene mit hohen Molmassen von 1.9 bzw. 1.8 Mg mol<sup>-1</sup>.

Eine drastische Erhöhung der MAO-Konzentration von Al/Ti = 290 auf 5000 bei der Ethen-Polymerisation mit 1 brachte keine Erhöhung der Aktivität.  $M_n$  erhöhte sich von 0.75 auf 1.0 Mg mol<sup>-1</sup>. Der zu 4 analoge *ansa*-Titanocen-Komplex 1, der einen trimethylsilylsubstituierten und einen unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden enthält, hat eine wesentlich höhere Aktivität ( $T_{Rkt} = 30$  °C, Al/Ti = 290), aber die Molmasse  $M_n$  von 0.75 Mg mol<sup>-1</sup> ist um mehr als die Hälfte geringer. Die Molmassenunterschiede, hervorgerufen durch eine zusätzliche SiMe<sub>3</sub>-Gruppe bei 4 im Vergleich zu 1, können durch den elektronischen Effekt der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe, die stabilisierend auf die aktive Spezies, das kationische Zentrum, wirkt, erklärt werden. Dadurch wird die β-H-Eliminierung erschwert, und folglich wird die Zahl der Kettenabbrüche geringer [13]. Dies führt zu höheren Molmassen der durch 4 erzeugten Polyethylene und geringeren Katalysatoraktivitäten. Gleiches gilt für die Zirconocen-Katalysatoren 2 und 5; die Molmasse des durch 2 erzeugten Polyethylens beträgt bei gleichen Reaktionsbedingungen mit 40 kg mol<sup>-1</sup> nur ca. ein Fünftel der Molmasse des durch 5 erzeugten Polyethylens, (210 kg mol<sup>-1</sup>). Katalysator 2 ist mit einer Aktivität von 21 795 (kg PE mol<sup>-1</sup> Mh<sup>-1</sup>) der bei weitem aktivste Katalysator. Der analoge Hafnocen-Komplex 3 ( $T_{Rkt} = 30$  °C, Al/Ti = 290) hat nur den 20ten Teil dieser Aktivität. Eine Steigerung der Aktivität von Zirconocen-Katalysator 2 kann durch Erhöhung des MAO-Verhältnisses (Al/Zr = 580) erreicht werden.

Tabelle 3

Ethen-Polymerisation mit den dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexen 1–5 (Cokatalysator MAO; 2 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Toluol; Reaktionszeit 2 h;  $nM = 6.25 \times 10^{-6}$  mol)

Katalysator	M	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	$M_n \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	Aktivität (kg PE mol <sup>-1</sup> Mh <sup>-1</sup> )
1	Ti	30	290	510	135.6	1626
2	Zr	30	290	23	135.0	4198
5	Zr	30	290	260	134.7	2926
3	Hf	30	290	–	–	–

Wird der Ethen-Druck auf 2 bar verringert, so verringern sich die Aktivitäten stark (Tabelle 3). Der aktivste Katalysator 2 zeigt mit 4198 (kg PE mol<sup>-1</sup> Mh<sup>-1</sup>) nur noch den 5ten Teil seiner Aktivität bei 10 bar Ethen-Druck, der Hafnocen-Komplex 3 weist dagegen keine Aktivität mehr auf.

### 2.2.2. Propen-Polymerisation

Die Propen-Polymerisationen in Masse wurden mit den Metallocendichlorid-Komplexen 1–5 bei 40 bzw. 50 °C und mit MAO als Cokatalysator durchgeführt (Tabelle 4). Der mmmm-Pentaden-Anteil (%) als Maß für die Isotaktizität des Polypropylens wurde durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nach Literaturangaben [8,28–34] ermittelt.

Im Gegensatz zu den Zirconocen-Komplexen 2 und 4 und der Hafnocen-Verbindung 3 weist das Titanocendichlorid 1 gegenüber Propen nur geringe Polymerisationsaktivität auf. Es entsteht ataktisches Polypropylen. Komplex 4 produziert bei diesen Bedingungen kein Polypropylen.

Das *ansa*-Zirconocendichlorid 2, mit einem C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- und einem C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>-Liganden, zeigt die höchste Aktivität und die höchste Molmasse ( $M_n = 78 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Die geringe Aktivität des Zirconocen-Katalysators 5 mit zwei dimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden kann dagegen auf den sterischen Anspruch der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe zurückgeführt werden. Der zu 2 isostrukturelle Hafnocen-Komplex 3 hat nur ein Sechstel der Aktivität von 2, diese verdoppelt sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 40 auf 50 °C. Der mmmm-Pentaden-Anteil des durch 3 produzierten Polypropylens ( $T_{Rkt} = 40 \text{ °C}$ ; 75.3%) liegt um mehr als 10% höher im Vergleich zum Polypropylen, das durch den Zirconocen-Katalysator 2 produziert wurde ( $T_{Rkt} = 40 \text{ °C}$ ; 63.3%).

Da meso-Formen von C<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen und verbrückten Metallocen-Komplexen mit MAO als Cokatalysator ataktisches Polypropylen erzeugen [8], wurde die racemische Form des *ansa*-Zirconocen-

dichlorids 5 (Abb. 4) zur Propen-Polymerisation eingesetzt; die entstandenen Polymere sind bei einem mmmm-Pentaden-Anteil von 96.4% ( $T_{Rkt} = 40 \text{ °C}$ ) hochisotaktisch (Abb. 5). Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C nimmt der mmmm-Pentaden-Anteil geringfügig auf 95.4% ab. Der Schmelzpunkt der Polymeren erniedrigt sich von 149.2 °C auf 147.5 °C. Da die Mikrotaktizität durch die Umgebung des Metallzentrums kontrolliert wird, produziert der sterisch mehr gehinderte Katalysator 5 höher isotaktisches Polypropylen als 2. Der zusätzliche Trimethylsilyl-Substituent von *rac*-5 im Vergleich zu Komplex 2 beeinflusst jedoch nicht nur die Polymer-Isotaktizität stark durch erhöhte Stereorigidität, sondern auch die Molmassen; diese verringern sich ( $T_{Rkt} = 40 \text{ °C}$ ; 24 kg mol<sup>-1</sup>) um den Faktor 3. Eine drastische Erhöhung der MAO-Konzentration hatte weder auf die Aktivität von 5 noch auf die Taktizität des Polypropylens einen deutlichen Einfluß. Sie führt bei Katalysator 5 zu einer Steigerung der Aktivität von 6.1 auf 8.6 (kg PP mmol<sup>-1</sup> Mh<sup>-1</sup>), bei Katalysator 3 sinkt die Aktivität geringfügig bei analoger Erhöhung des MAO-Verhältnisses. In beiden Fällen nehmen die Molmassen der Polypropylene ab, dies kann auf eine verstärkte Übertragung der wachsenden Polymerketten auf Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [35] (im Gleichgewicht mit MAO) zurückgeführt werden.

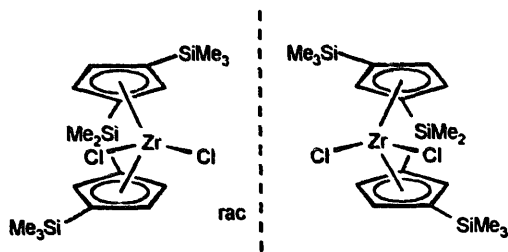
Durch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen und durch Vergleiche mit Berechnungen von theoretischen Modellen [8,36,37] konnten unterschiedliche Mikrostrukturen der isotaktischen Polypropylene festgestellt werden. Ewen [8] konnte zeigen, daß das System Bis(cyclopentadienyl)(bisphenyl)titan-MAO isotaktisches Polypropylen mit Stereoblock-Konfiguration (Abb. 6(a)) erzeugt. Die stereochemische Kontrolle über die Monomerinsertion wird durch die zuletzt eingebaute Monomereinheit in der Polymerkette ausgeübt ('chain-end-control'). Abb. 6(b) zeigt die Isoblock-Mikrostruktur von isotaktischem Polypropylen, z.B. erzeugt durch das System Ethylen-bis(indenyl)titan-dichlorid-MAO: Die stereochemische Kontrolle wird vom chiralen

Tabelle 4

Propen-Polymerisation mit den dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexen 1–4 (Cokatalysator MAO; Masse-Polymerisation; Reaktionszeit 2 h;  $nM = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ )

Katalysator	M	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	$M_n \times 10^{-4}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	mmmm-Pentaden <sup>a</sup> (%)	Aktivität (kg PP mmol <sup>-1</sup> Mh <sup>-1</sup> )
1	Ti	40	290	29	-	atakt.	1.0
4	Ti	40	290	-	-	-	-
2	Zr	40	290	78	109.2	63.3	12.7
5	Zr	40	290	24	149.2	96.4	5.9
5	Zr	50	290	16	147.5	95.4	6.1
5	Zr	50	5000	12	148.3	95.4	8.6
3	Hf	40	290	26	119.3	75.3	2.0
3	Hf	50	290	17	112.6	70.9	4.6
3	Hf	50	5000	16	115.2	66.5	4.2

<sup>a</sup> Der mmmm-Pentaden-Anteil wurde durch <sup>13</sup>C-NMR (120 °C, d<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-1,2,4-Trichlorbenzol (3:1)) nach Literaturangaben [8,28–34] bestimmt.

Abb. 4. *rac*-Formen von Komplex 5.

Katalysator ausgeübt ('enantiomorph-site-control') [37], die pseudoasymmetrischen Methin-C-Atome haben die gleiche relative Konfiguration (m-Diaden) mit gelegentlichem Einbau von Propeneinheiten entgegengesetzter Konfiguration (r-Diaden). Stereochemische Kontrolle durch den Katalysator zeigt sich im Idealfall durch das Methyl-Pentaden-Verhältnis  $m\text{mmr}:m\text{mrr}:m\text{rrm} = 2:2:1$ .

In Tabelle 5 sind die Methyl-Pentaden-Verbindungen (in %) der isotaktischen Polypropylene (Katalysatoren 2, 3 und *rac*-5) dargestellt. Allen Polypropylenen gemeinsam ist der dominierende Anteil  $m\text{mmr}$ -Pentaden und das Fehlen der syndiotaktischen  $m\text{rrr}$ -Pentade. Die mit Katalysator 5 erzeugten Polypropylene weisen nur geringe Anteile weiterer Pentaden auf. Bei der Polymerprobe mit der höchsten Isotaktizität von 96.4% (Kat. 5,  $T_{\text{Rkt}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}/\text{Zr} = 290$ ) fehlt die  $m\text{rrm}$ -Pentade völlig. Betrachtet man das Pentadenverhältnis  $m\text{mmr}:m\text{mrr}:m\text{rrm}$ , so ergeben sich die Werte 2:2:1 teilweise in guter Übereinstimmung, die erhöhten Werte für die  $m\text{mmr}$ -Pentade können durch Überlagerung mit Methyl-Signalen der Vinyliden- und *n*-Propylendgruppen erklärt werden [16]. Die Polypropylene haben somit Isoblock-Mikrostruktur, die vom chiralen Katalysator bestimmt wird. Es konnten nur geringe Regioirregularitäten der Polypropylene festgestellt werden.

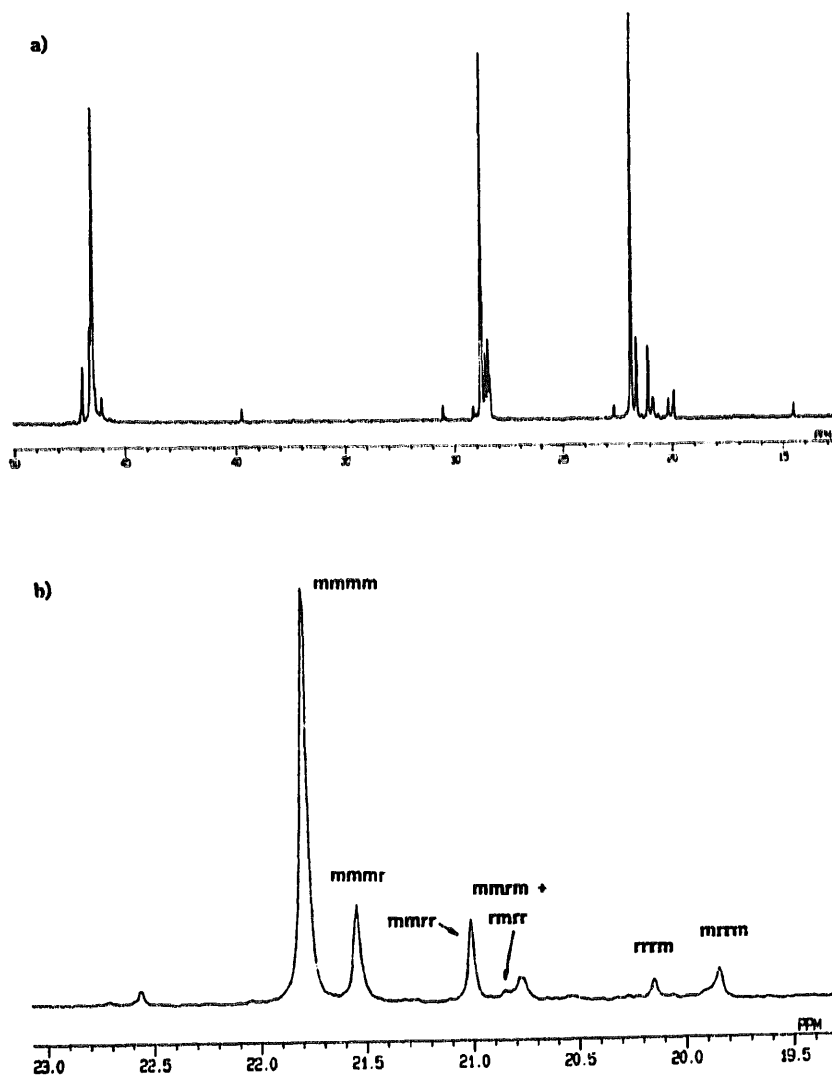


Abb. 5. (a)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von isotaktischen Polypropylenen (Kat. *rac*-5,  $T_{\text{Rkt}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Zr}/\text{Al} = 1/290$ , Masse-Polymerisation). (b) Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR von Abb. 5(a): Methyl-Pentaden-Region des Polypropylens.



Abb. 6. (a) Stereoblock-Mikrostruktur; (b) Isoblock-Mikrostruktur von Polypropylen.

### 2.3. Ethen- und Propen-Polymerisation mit den zweifach dimethylsilylen-verbrückten Metallocenkomplexen 6–9

#### 2.3.1. Ethen-Polymerisation

Wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, zeigt der unsubstituierte zweifach dimethylsilylen-verbrückte Titanocen-Komplex **6** bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C die höchste Aktivität gegenüber Ethen. Herausragend sind die ebenfalls hohen Molmassen der Polyethylene von 4.4 und 4.2 Mg mol<sup>-1</sup>, erzeugt durch die beiden Titanocen-Katalysatoren **6** und **7**. Bei Kom-

plex **9** ist im Vergleich zu **7** ein Chlorid-Ligand durch einen organischen Liganden ausgetauscht; die Aktivität wird dadurch gesteigert, die Molmasse des Polyethylens sinkt jedoch auf 2.5 Mg mol<sup>-1</sup>.

Die Polymerisationsaktivität des zu **7** isostrukturellen Zirconocen-Katalysators **8** läßt sich durch Temperaturanstieg auf 40 °C deutlich erhöhen (5206 kg PE (mol Zr)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Die Molmassen der durch **8** erzeugten Polyethylene sind bei einem Al/Zr-Verhältnis von 290 wesentlich geringer ( $T_{Rkt} = 30$  °C,  $M_n = 1.0$  Mg mol<sup>-1</sup>) als die des analogen Titanocen-Komplexes **7**, sie sinken bei Erhöhung der MAO-Menge.

#### 2.3.2. Propen-Polymerisation

Die zweifach dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexe **6–8** haben keine hohe Polymerisationsaktivität gegenüber Propen (Tabelle 7). Die hohe

Tabelle 5  
Methyl-Pentaden-Anteil von Polypropylenen aus Tabelle 3

Katalysator	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	Anteil Methyl-Pentaden <sup>a</sup> (%)								
			mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mmrr + rmmr	mmrr	rrrr	rrrm	rrmm
<b>2</b>	40	290	63.30	14.28	–	11.87	3.31	–	–	2.84	4.40
<b>5</b>	40	290	96.40	2.62	–	0.98	–	–	–	–	–
<b>5</b>	50	290	95.42	2.12	–	1.17	0.95	–	–	–	0.34
<b>5</b>	50	5000	95.42	2.31	–	1.10	0.79	–	–	–	0.28
<b>3</b>	40	290	76.88	10.03	–	9.29	–	–	–	–	3.80
<b>3</b>	50	290	70.92	13.02	–	10.85	–	–	–	–	5.21
<b>3</b>	50	5000	66.53	15.44	–	9.57	–	–	–	–	4.52

<sup>a</sup> Der Methyl-Pentaden-Anteil wurde durch <sup>13</sup>C-NMR (120 °C, *d*<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-1,2,4-Trichlorbenzol (3:1)) nach Literaturangaben [8,28–34] bestimmt.

Tabelle 6  
Ethen-Polymerisation mit den zweifach dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexen 6–9 (Cokatalysator MAO; 10 bar; Toluol; Reaktionszeit 2 h;  $nM = 5 \times 10^{-6}$  mol)

Katalysator	M	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	$M_n \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	Aktivität (kg PE mol <sup>-1</sup> Mh <sup>-1</sup> )
<b>6</b>	Ti	30	290	4400	133.7	5063
<b>7</b>	Ti	30	290	4200	136.6	3180
<b>7</b>	Ti	40	290	1100	139.6	4756
<b>9</b>	Ti	30	290	2500	137.1	3578
<b>8</b>	Zr	30	290	1000	137.8	3031
<b>8</b>	Zr	30	5000	680	137.0	4027
<b>8</b>	Zr	40	290	660	136.9	5206
<b>8</b>	Zr	40	5000	360	137.5	5400

Tabelle 7  
Propen-Polymerisation mit den zweifach dimethylsilylen-verbrückten Metallocen-Komplexen 6–9 (Cokatalysator MAO; Masse-Polymerisation; Reaktionszeit 2 h)

Katalysator	M	$nM$ (10 <sup>-6</sup> mol)	$T_{Rkt}$ (°C)	Al/M	$M_n \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	mm-Triaden <sup>a</sup> (%)	Aktivität (kg PP mmol <sup>-1</sup> Mh <sup>-1</sup> )
<b>6</b>	Ti	5	40	290	270	73.2	42.0 <sup>b</sup>	0.1
<b>7</b>	Ti	5	40	290	–	–	–	–
<b>7</b>	Ti	15	50	290	– <sup>c</sup>	–	25.7	0.04
<b>8</b>	Zr	5	50	580	2.9	–	8.7	0.9

<sup>a</sup> Der Methyl-Triaden-Anteil wurde durch <sup>13</sup>C-NMR (120 °C, *d*<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-1,2,4-Trichlorbenzol (3:1)) nach Literaturangaben [8,28–34] bestimmt.  
<sup>b</sup> mmmm-Pentaden-Anteil: 15.3%. <sup>c</sup> GPC (in Thf):  $M_w = 4.58 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w/M_n = 14.4$ .

Stereorigidität des Ligandengerüsts sollte eigentlich zu einem stereoregulären Einbau des Propens in die Polymerkette führen, es entsteht jedoch in allen Fällen ataktisches Polypropylen. Da der mmm-Pentaden-Anteil der Polymere nicht ausreichend genau bestimmbar war, wurde der mm-Triaden-Anteil ermittelt. Ideal ataktisches Polypropylen hat einen mm-Triaden-Anteil von 25% [38]. Das durch Katalysator **7** erzeugte niedermolekulare ölig-zähe Polypropylen erreicht diesen Wert, die anderen Polypropylene weisen höhere bzw. niedrigere mm-Triaden-Anteile auf. Durch Komplex **6** entsteht gummiartiges Polypropylen mit einer Molmasse von  $270 \text{ kg mol}^{-1}$ , der mm-Triaden-Anteil (42.0%) ist hier am größten.

Der dihedrale Winkel zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden der Metallocen-Komplexe **6–9** ist von großer Bedeutung für einen stereospezifischen Einbau des Propens. Für den Titanocen-Komplex **6** wird ein Öffnungswinkel von  $64.35^\circ$  angegeben [18]. Die zusätzlichen cyclopentadienylgebundenen  $\text{SiMe}_3$ -Liganden des Titanocen-Katalysators **7** (Öffnungswinkel  $64.4^\circ$ ) vergrößern diesen Winkel nicht wesentlich; erst der Austausch des Zentralatoms Titan durch Zirconium (Komplex **8**) weitet den dihedralen Winkel auf  $69.3^\circ$ , so daß einerseits der Einfluß der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen den mm-Triaden-Anteil und die Molmassen verringern können, aber auch das Zentralmetall Zirconium erniedrigenden Einfluß auf den isotaktischen Anteil im Polymeren und die Molmasse haben kann.

In einfach dimethylsilylen-verbrückten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren, die hochisotaktisches Polypropylen erzeugen, beträgt der Öffnungswinkel Cp–Zr–Cp ca.  $60^\circ$  (*rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}t\text{-Butyl-5-MeC}_5\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$ ;  $62.6^\circ$ ) [21], bei zweifach dimethylsilylen-verbrückten substituierten Zirconocen-Katalysatoren vergrößert sich der Öffnungswinkel dagegen auf  $72.2^\circ$ . Es entstand Polypropylen ölig-wachsartiger Konsistenz mit 38% mmm-Pentaden-Anteil. Dieser geringe Wert wurde auf eine teilweise Katalysatordegradation während der Polymerisation zurückgeführt [14].

Es sollte daher neben den strukturellen Gegebenheiten auch eine mögliche Umlagerung der Katalysatoren in Betracht gezogen werden.

Nicht nur der Einfluß der Metallocensubstituenten und Brücken, sondern auch der Einfluß der Konzentration des Cokatalysators MAO, erschien uns interessant. Unsere Untersuchungen zeigten deutlich, daß Ethen-Polymerisationen auch mit deutlich geringeren Mengen an MAO, als üblicherweise eingesetzt wird, erfolgreich verlaufen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) in absoluten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Thf,

Toluol: Natrium; *n*-Pentan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{CaH}_2$ ) durchgeführt. Das zur Chromatographie bzw. Filtration verwendete Kieselgel (Korngröße: 0.05–0.2 mm) bzw. Kieselgur wurde bei  $25^\circ\text{C}$  und ca.  $10^{-2}$  mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen:  $^1\text{H-NMR}$  (200.132 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 7.16$  ppm,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.27$  ppm, rel.  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.323 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 128.0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.0$  ppm. Die EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT Gerät 8230 durchgeführt. C, H, N-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunkgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Die Polymerisationen wurden in einem 1 L Metallautoklaven (Fa. Büchi, Modell 280 BEP) bei verschiedenen Temperaturen ( $30\text{--}50^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

### 3.1. Charakterisierung der Polymeren

#### 3.1.1. Viskosimetrie

Die Bestimmung der Polyethylen- und Polypropylen-Molmassen  $M_\eta$  wurde in zwei Kapillarkviskosimetern nach Ubbelohde in Dekalin bei  $135^\circ\text{C}$  durchgeführt.

#### 3.1.2. DSC-Messungen

Die Bestimmung der Schmelzpunkte  $T_m$  der Polyethylene und der pulverigen bis wachsartigen Polypropylene wurde mittels DSC an einem Perkin Elmer DSC 7 Gerät durchgeführt. Die Aufheizrate betrug  $10 \text{ K min}^{-1}$ ; es wurden die Werte des zweiten Laufs angegeben.

#### 3.1.3. Taktizitätsbestimmung

Die Bestimmung der Taktizität erfolgte nach Literaturangaben [8,28–34] durch Auswertung der Intensitäten des Methyl-Pentadenbereichs der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Polypropylene. Es wurden 100 mg Polypropylen in  $d_2\text{-C}_2\text{Cl}_4$ –1,2,4-Trichlorbenzol (3:1) gelöst und bei  $120^\circ\text{C}$  mit einem Jeol JNM-EX 270 E NMR-Gerät (Messfrequenz  $^{13}\text{C}$ : 67.94 MHz; Standard intern durch Lösungsmittel,  $d_2\text{-C}_2\text{Cl}_4$   $\delta = 74.2$  ppm) gemessen.

### 3.2. Darstellung der Metallocen-Komplexe **1–9**

#### 3.2.1. Darstellung der einfach dimethylsilylen-verbrückten Verbindungen **1–5**

In *n*-Hexan gelöstes *n*-BuLi (8.0 ml, 20.0 mmol, 2.5 M) wird bei  $-20^\circ\text{C}$  zum Silan (Darstellung von **1**, **2** und **3**: 2.6 g (10.0 mmol) ( $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-}$

$C_5H_4SiMe_3$ ) [25]; Darstellung von **4** und **5**: 3.3 g (10.0 mmol)  $(\eta^1-C_5H_4SiMe_3)_2SiMe_2$  [39] in 100 mL Thf getropft. Diese Lösung wird 1 h bei 25 °C gerührt und danach 0.5 h zum Rückfluß erhitzt. Dazu tropft man bei 0 °C eine äquimolare Menge  $MCl_4$  ( $M = Ti$ : gelöst in 50 mL Toluol,  $M = Zr$ , Hf: suspendiert in 50 mL Toluol) und läßt 2 h bei 25 °C rühren. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum nimmt man den Rückstand in 200 mL *n*-Pentan auf und filtriert durch Kieselgel ( $M = Ti$ ) bzw. Kieselgur ( $M = Zr$ , Hf). Mit  $CH_2Cl_2$  können die Titanocendichloride als tiefrot gefärbte Fraktion eluiert werden; die Zirconium- bzw. Hafnium-Verbindungen werden in hellgelber Lösung erhalten. Kristallisation bei -30 °C ergibt dunkelrote Feststoffe (**1**, **4**) bzw. farblose Pulver (**2**, **3**, **5**).

**1**: Ausb.: 2.3 g (6.0 mmol, 60% bez. auf eingesetztes  $(\eta^1-C_5H_5)SiMe_2(\eta^1-C_5H_4SiMe_3)$ ). Anal. Gef.: C, 47.92; H, 5.75.  $C_{15}H_{22}Cl_2Si_2Ti$  (377.30). Ber.: C, 47.75; H, 5.88%. Schmp.: 153 °C. IR (KBr):  $\nu(Si-Me) = 1262$  s,  $1242$  s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.34$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 0.66 (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 0.82 (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 5.97 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 5.99 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 6.08 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 6.22 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 6.98 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 7.22 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 7.32 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -6.5$  (1C,  $SiMe_2$ ); -4.0 (1C,  $SiMe_2$ ); -0.3 (3C,  $SiMe_3$ ); {104.8, 107.5, 115.0, 118.7, 123.7, 128.6, 129.6, 139.0, 142.2, 145.6} (10C,  $C_5H_4$ ,  $C_5H_3SiMe_3$ ). EI-MS (*m/z* (rel. Int.)):  $M^+$  376 (12);  $M^+ - Me$  361 (100);  $M^+ - Me - Cl$  326 (10);  $M^+ - SiMe_3 - Cl$  268 (22);  $M^+ - SiMe_3 - 2Cl$  232 (14);  $SiMe_3^+$  73 (12).

**2**: Ausb.: 4.0 g (9.4 mmol, 94% bez. auf eingesetztes  $(\eta^1-C_5H_5)SiMe_2(\eta^1-C_5H_4SiMe_3)$ ). Anal. Gef.: C, 42.74; H, 5.25.  $C_{15}H_{22}Cl_2Si_2Zr$  (420.64). Ber.: C, 42.83; H, 5.27%. Schmp.: 141 °C. IR (KBr):  $\nu(Si-Me) = 1260$  s,  $1243$  s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.14$  (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 0.28 (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 0.44 (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 5.42 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 5.67 (m, 2H,  $C_5H_4$ ,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 5.97 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 6.61 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 6.83 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 7.09 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -6.6$  (1C,  $SiMe_2$ ); -4.4 (1C,  $SiMe_2$ ); -0.1 (3C,  $SiMe_3$ ); {108.2, 111.0, 111.2, 116.1, 118.1, 122.8, 124.7, 131.5, 134.7, 138.3} (10C,  $C_5H_4$ ,  $C_5H_3SiMe_3$ ). EI-MS (*m/z* (rel. Int.)):  $M^+$  420 (6);  $M^+ - Me$  405 (100);  $M^+ - Me - Cl$  369 (6);  $M^+ - 2Me - Cl$  353 (8).

**3**: Ausb.: 3.0 g (5.9 mmol, 59% bez. auf eingesetztes  $(\eta^1-C_5H_5)SiMe_2(\eta^1-C_5H_4SiMe_3)$ ). Anal. Gef.: C, 36.01; H, 4.35.  $C_{15}H_{22}Cl_2HfSi_2$  (507.91). Ber.: C, 35.47; H, 4.37%. Schmp.: 140 °C. IR (KBr):  $\nu(Si-Me) = 1260$  s,  $1243$  s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.31$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 0.73 (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 0.80 (s, 3H,  $SiMe_2$ ), 5.94 (m, 3H,  $C_5H_4$ ,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 6.14 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ), 6.72 (m, 1H,  $C_5H_4$ ),

6.93 (m, 1H,  $C_5H_4$ ), 7.03 (pt,  $J_{HH} = 2$  Hz, 1H,  $C_5H_3SiMe_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -6.0$  (1C,  $SiMe_2$ ); -3.9 (1C,  $SiMe_2$ ); -0.4 (3C,  $SiMe_3$ ); {109.1, 109.4, 112.4, 114.1, 115.9, 120.8, 123.3, 130.2, 133.9, 136.9} (10C,  $C_5H_4$ ,  $C_5H_3SiMe_3$ ). EI-MS (*m/z* (rel. Int.)):  $M^+ - Me$  493 (100).

**4**, **5**: Die analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **4** und **5** sind Literatur [21] zu entnehmen.

### 3.2.2. Darstellung der zweifach dimethylsilylenverbrückten Verbindungen 6–9

Die Darstellung der Verbindungen **6–9** ist den Literaturzitate [23] (Darstellung von **6**), [26] (Darstellung von **7** und **8**) bzw. [27] (Darstellung von **9**) zu entnehmen.

### 3.3. Ethen- und Propen-Polymerisationen mit den Katalysatoren 1–9

#### 3.3.1. Ethen-Polymerisation

Die Metallocen-Komplexe **1–9** wurden in MAO (Methylalumoxan-Lösung; 30%ig; in Toluol) gelöst (Ti:Al = 1:290 bzw. 1:580 bzw. 1:5000): Nach 10 Minuten Standzeit wurde die Lösung in den mit 500 mL Toluol beschickten Autoklaven gegeben, und 2 bzw. 10 bar Ethen kontinuierlich aufgepreßt. Nach 2 h wurde die Reaktion unter Zugabe verdünnter Salzsäure abgebrochen. Das entstandene Polyethylen wurde abgesaugt und 2 Tage bei 70 °C getrocknet.

#### 3.3.2. Propen-Polymerisation (Masse-Polymerisation)

Die Polymerisationen wurden in einem 1 L Metallautoklaven in 500 mL flüssigem Propen (mit 10 mL MAO getrocknet) bei 40 bzw. 50 °C durchgeführt. Die Metallocen-Komplexe wurden in MAO (30%ig; in Toluol) gelöst (Ti:Al = 1:290 bzw. 1:580 bzw. 1:5000) und nach 10 Minuten Standzeit dem Monomeren zugegeben. Die Polymerisation wurde nach 2 h abgebrochen. Das entstandene Polypropylen wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

### Dank

Wir danken der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Thomas Jannack danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, und Frau Anja Gehrig für ihr präparatives Mitwirken bei der Synthese der Metallocenverbindungen.



## Literatur

- [1] J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1) (1993) 8 und dort zit. Lit.
- [2] M. Aulbach und F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, 4 (1994) 197.
- [3] R.L. Haltermann, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 965.
- [4] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (11) (1993) 1220.
- [5] R. Mühlhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (12) (1993) 1341.
- [6] H. Sinn und W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 99.
- [7] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 233.
- [8] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6355.
- [9] F.R.W.P. Wild, M. Wasicunec, G. Huttner und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 63.
- [10] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507.
- [11] S. Collins, W.J. Gauthier, D.A. Holden, B.A. Kutz, N.J. Taylor und D.G. Ward, *Organometallics*, 10 (1991) 2061.
- [12] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck und A. Winter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1536.
- [13] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1373.
- [14] W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röhl und H.H. Brintzinger, *Organometallics*, 12 (1993) 1931.
- [15] S. Miya, T. Mise und H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, (1989) 1853.
- [16] W. Röhl, H.H. Brintzinger, B. Rieger und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 339.
- [17] B. Rieger, A. Reinmuth, W. Röhl und H.H. Brintzinger, *J. Mol. Catal.*, 82 (1993) 67.
- [18] A. Cano, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, B. Royo und P. Royo, *Organometallics*, 13 (1994) 1688 und dort zit. Lit.
- [19] J.A. Ewen, R.L. Jones und A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [20] A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- [21] H. Wiesenfeldt, A. Reimmuth, E. Barsties, K. Evertz und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 359.
- [22] (a) N. Klouras und H. Köpf, *Monatsh. Chem.*, 112 (1981) 887; (b) H. Köpf und W. Kahl, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C37; (c) H. Köpf und N. Klouras, *Z. Naturforsch. Teil B.*, 38 (1983) 321.
- [23] H. Lang, S. Blau, B. Nuber und L. Zsolnai, *Organometallics*, in Druck.
- [24] z.B. (a) J. Hiermeier, F.H. Köhler und G. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 1787; (b) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller, G. Reber und O. Steigelmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1531.
- [25] H. Lang, S. Blau, A. Muth, K. Weiss und U. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 490 (1995) C32.
- [26] S. Blau, M. Büchner, B. Nuber und H. Lang, *Organomet.*, eingereicht
- [27] H. Lang, S. Blau, H. Pritzkow und L. Zsolnai, *Organometallics*, in Druck.
- [28] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo und F.A. Bovey, *Macromolecules*, 8 (1975) 687.
- [29] J.C. Randall, *Polymer Sequence Determination Carbon 13-NMR Method*, Academic Press, New York, 1977.
- [30] J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerisations*, Academic Press, New York, 1979.
- [31] J.A. Ewen, in T. Keii und K. Soga (Hrsg.), *Catalytic Polymerization of Olefins*, Kohdansha Elsevier, Tokio, 1986, S. 271.
- [32] K. Soga, T. Shiono, S. Takemura und W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8 (1987) 305.
- [33] T. Tsutsui, A. Mizuno und N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, 190 (1989) 1177.
- [34] A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati und R. Mazzocchi, *Macromolecules*, 21 (1988) 617.
- [35] L. Resconi, S. Bossi und L. Abis, *Macromolecules*, 23 (1990) 4489.
- [36] R.A. Sheldon, T. Fueno, T. Tsunotsugu und J. Kurukawa, *J. Polym. Sci. Part B.*, 3 (1965) 23.
- [37] Y. Doi und T. Asakuru, *Makromol. Chem.*, 176 (1975) 507.
- [38] T. Tsutsui, A. Mizuno und N. Kashiwa, *Polymer*, 30 (1989) 428.
- [39] K.C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6050.