

Alkylidenverbrückte, symmetrische, zweikernige Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Propylenpolymerisation

Matthias Deppner, Ralf Burger, Marc Weiser, Helmut G. Alt *

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

Eingegangen am 27 Mai 2004; revidierter am 6 Oktober 2004; akzeptiert am 6 Oktober 2004
vorhandenes on-line 18 April 2005

Zusammenfassung

Die Synthese von symmetrischen, alkylidenverbrückten Zirconocen-zweikernkomplexen wird beschrieben. Der Einfluss von Strukturparametern und unterschiedlicher Cokatalysatoren (MAO, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran) auf die homogene Propylenpolymerisation wird untersucht. Die dinuklearen Katalysatoren zeigen bei Aktivierung mit MAO die höchsten Aktivitäten, mit Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat den höchsten Grad an Isotaktizität. Gegenüber einem einkernigen Referenzkatalysator erzielte der mit MAO aktivierte dinukleare Komplex eine höhere Propylenpolymerisationsaktivität und das erhaltene Polymer weist eine höhere Molmasse als das des Einkernkomplexes auf.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Abstract

The synthesis is described of symmetric alkylidene bridged dinuclear zirconocene complexes. The influence of structural parameters and different cocatalysts such as methylaluminoxane (MAO), triphenyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate- or tris(pentafluorophenyl)borane has been investigated for homogeneous propylene polymerization. The dinuclear catalysts show highest polymerization activities by activation with MAO. Activation with triphenyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate results in polypropylenes with the highest degree of isotacticity. Compared to the mononuclear reference catalyst the dinuclear MAO activated complex achieved higher propylene polymerization activity and the polypropylene obtained from the dinuclear complex has a higher molecular weight than that one that was produced with the mononuclear complex.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Schlüsselwörter: Dinuclear metallocene complexes; Propylene polymerization; Catalysis; Polymer properties

1. Einführung

Difunktionelle Ligandvorstufen eröffnen den Zugang zu zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, die stabil gegenüber dem Zerfall in einkernige Fragmente sind [1]. Geeignete Liganden sind beispielsweise der Fulvalen-Ligand, $C_{10}H_8^{2-}$, oder verbrückte Dicyclopenta-

dienylliganden vom Typ $[X(C_5H_4)_2]^{2-}$ (X = Brücke). Sowohl zweikernige Fulvalenkomplexe mit frühen [2–9] als auch mit späten [10–13] Übergangsmetallen sind bekannt. Der Abstand der Metallzentren ist bei diesem Ligandensystem allerdings nur in einem begrenzten Rahmen variabel (2.8–3.6 Å) [1]. Dagegen ermöglichen es verbrückte Biscyclopentadienylliganden durch Veränderung der Brückenlänge oder der Art der Brücke die räumliche Trennung der beiden Metallzentren in einem weiten Bereich zu beeinflussen [1]. Noh konnte zeigen, dass die Ethylenpolymerisationseigenschaften

* Corresponding author. Tel.: +49 921552555; fax: +49 921552044.
E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt).

zweikerniger polysiloxanverbrückter Metallocenkatalysatoren von der Länge der Brücke abhängig sind [14–20]. Die Brückenlänge ist also ebenso wie die Art des Zentralmetalls [21–23] oder die Art und Position der Substituenten am Liganden [24,25] ein entscheidender Parameter in der metallocenkatalysierten Polymerisation von Olefinen [26]. Die geeignete Wahl des Ligandensystems ermöglicht es also nicht nur hohe Katalysatoraktivitäten zu erzielen, sondern auch die Eigenschaften der Polymere, wie etwa das Molekulargewicht oder die Stereochemie, zu beeinflussen [27–31]. So wurden von Spaleck dinukleare Metallocenkatalysatoren zur Darstellung von isotaktischem Polypropylen [32] beschrieben. Umfangreiche Untersuchungen über die Polymerisationseigenschaften unverbrückter Metallocenkatalysatoren und den Einfluss des Gegenions auf die Aktivität und Stereoselektivität der Katalysatorsysteme in der Propylenpolymerisation wurden von Waymouth angestellt [33–36].

Im Folgenden wird über die Synthese und Charakterisierung symmetrischer, alkyldenverbrückter, zweikerniger Komplexe berichtet und der Einfluss verschiedener Cokatalysatorsysteme auf die Polymerisationseigenschaften dinuklearer Metallocenkatalysatoren diskutiert. Ausgewählte Komplexe wurden nach der Aktivierung mit MAO, Triphenylcarbeniumtetraakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran zur homogenen Propylenpolymerisation eingesetzt und mit einem einkernigen Referenzkomplex verglichen. Der Einfluss der unterschiedlichen Cokatalysatorsysteme auf die Taktizität, der mit Hilfe der symmetrischen, zweikerniger Komplexe erhaltenen Polypropylene, wurde untersucht.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von 1,10-Di(1-indenyl)decan (1)

Monoalkylaryl- bzw. monoalkylsubstituierte Indenderivate [37,38] werden durch "direkte Alkylierung" [39] von Indenyllithium [40] synthetisiert. In Diethylether findet eine Substitution in Position 1 bzw. 3 des Indenylfünfringsystems statt und man erhält in 1-Position substituierte Indenderivate in guten Ausbeuten. Analog ist die Darstellung von, α,ω -Di(1-indenyl)-

alkanderivaten möglich, wobei längere Reaktionszeiten von bis zu einer Woche beobachtet werden (s. Abb. 1).

Dieser Syntheseweg stellt gegenüber bisher bekannten mehrstufigen Synthesen [41] von länger-kettigen α,ω -Di(1-indenyl)alkanderivaten über Bis-(methansulfonate) eine deutliche Vereinfachung dar.

2.2. Synthese des tributylstannylsubstituierten Indenderivats 2

Die Synthese von 1-Tributylstannylinden [42] bzw. substituierten Tributylstannylindenderivaten erfolgt durch Reaktion von Indenyllithium bzw. lithiierten Indenderivaten mit Tributylzinnchlorid. Als Lösungsmittel ist das polare Solvens Diethylether zu bevorzugen. Es hat gegenüber den unpolaren Lösungsmitteln Hexan [43,44] oder Xylol [45] den Vorteil, dass die Umsetzungen in kurzer Zeit bei Raumtemperatur ablaufen und die Ausbeuten nahezu quantitativ sind (s. Abb. 2).

2.3. Synthese des Halbsandwichkomplexes 3 vom Typ ($Ind^{\#} ZrCl_3$)₂

Die Synthese von Indenylmetalltrichloridkomplexen [46,47] des Titans, Zirconiums und Hafniums kann nicht durch Reaktion von Indenyllithium mit einem Äquivalent Metalltetrachlorid erfolgen, da dabei stets auch die entsprechenden Bis(indenyl)metalldichloridkomplexe [48] gebildet werden. Stattdessen ermöglicht die Umsetzung des tributylstannylsubstituierten Indenderivats 2 mit Zirconiumtetrachlorid in Toluol bei Raumtemperatur die Darstellung des dinuklearen Halbsandwichkomplexes 3 (s. Abb. 3).

2.4. Synthese der symmetrischen zweikernigen Bisindenylkomplexe 4–7

Die Synthese von alkyldenverbrückten, zweikernigen Bisindenylkomplexen durch Umsetzung der zweifach deprotonierten Bisindenylligandvorstufen mit zwei Äquivalenten eines Metallocenhalbsandwichkomplexes gelingt nicht. Das gebildete Reaktionsprodukt enthält zum großen Teil die unumgesetzte Ligandvorstufe.

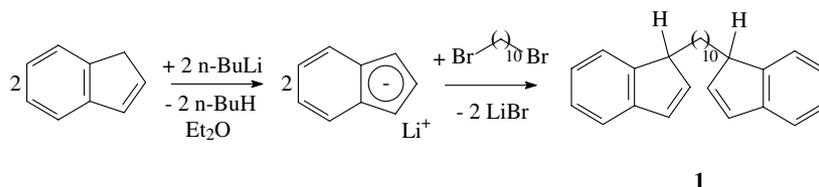


Abb. 1. Darstellung von 1,10-Di(1-indenyl)decan (1).

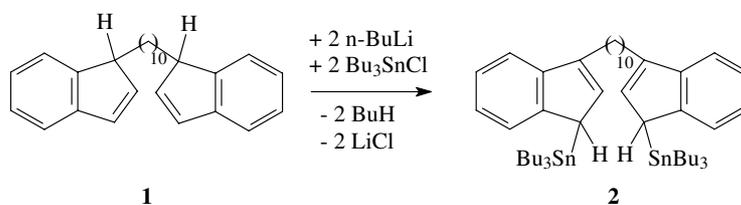


Abb. 2. Synthese des substituierten Tributylstannylindenderivats 2.

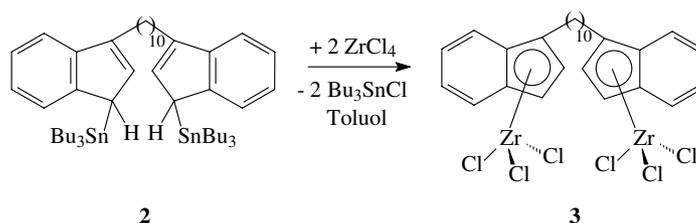


Abb. 3. Synthese des dinuklearen Halbsandwichkomplexes 3.

Geht man jedoch vom zweikernigen Bisindenylzirconiumhalbsandwichkomplex 3 aus und setzt diesen in Toluol mit zwei Äquivalenten einer geeigneten deprotonierten Ligandvorstufe [49–51] um, so erhält man die alkylidenverbrückten, zweikernigen Bis-

indenylkomplexe in Ausbeuten von etwa 80% (s. Abb. 4).

Folgende zweikernige Metallocenkomplexe mit verbrückten Bisindenylliganden wurden analog dargestellt (s. Abb. 5):

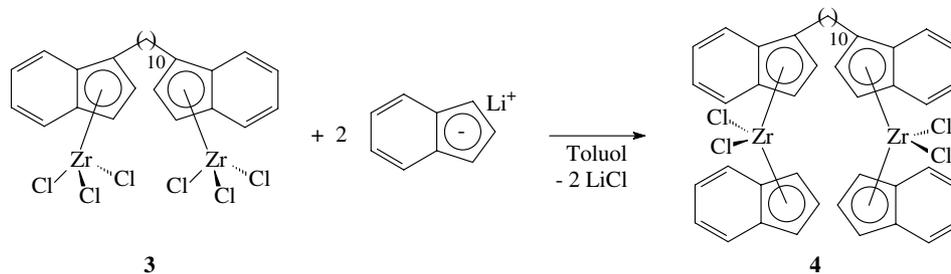


Abb. 4. Synthese des zweikernigen, alkylidenverbrückter Bisindenylkomplexes 4.

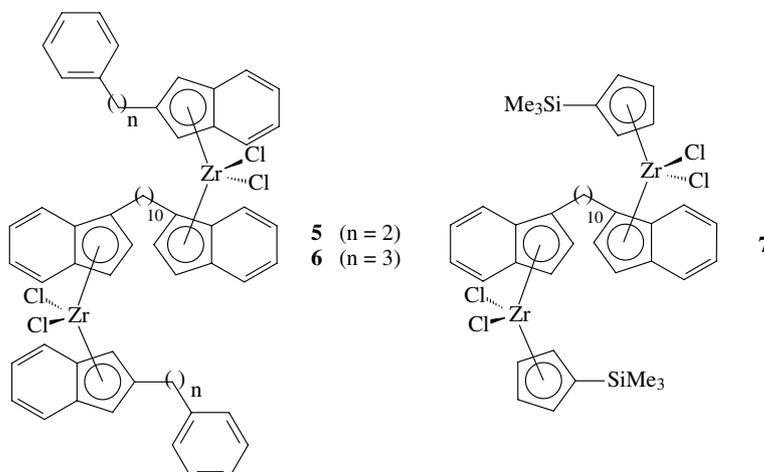


Abb. 5. Dargestellte dinukleare, alkylidenverbrückte Bisindenylkomplexe 5–7.

2.5. Synthese der symmetrischen zweikernigen Biscyclopentadienylkomplexe **8** und **9**

Zweikernige, alkyldenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe konnten bisher nur in schlechten Ausbeuten oder auf umständlichen Wegen dargestellt werden [52]. Als Hauptproblem trat die Dismutation der Halbsandwichkomplexe im verwendeten Lösungsmittel auf, wie etwa von Indenylzirconiumtrichlorid in THF [52]. Es kam zur Bildung von unerwünschtem Bis(indenyl)zirconiumdichlorid, das nur durch Sublimation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnte. Um die Bildung von Bis(indenyl)zirconiumdichlorid zu verhindern, wurden deshalb distannylierte Biscyclopentadienyl-derivate synthetisiert und mit Halbsandwichkomplexen umgesetzt (s. Abb. 6).

Unter Berücksichtigung längerer Reaktionszeiten und der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel gelang es, zweikernige, alkyldenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe direkt aus den Biscyclopentadienyl-derivaten zu synthetisieren, ohne auf Distannylderivate zurückgreifen zu müssen. Die zweifach deprotonierten Biscyclopentadienyl-derivate [53] reagieren mit zwei Äquivalenten eines geeigneten Halbsandwichkomplexes in Toluol innerhalb von zwei Tagen zu den zweikernigen, alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexen (s. Abb. 7).

2.6. Synthese der symmetrischen zweikernigen Bisfluorenylkomplexe **10–13**

Die Darstellung der dinuklearen Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisfluorenylliganden er-

folgt durch Deprotonierung von α,ω -Bis(fluorenyl)-alkanderivaten [54] mit *n*-Butyllithium in Diethylether und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Dianions mit alkylarylsubstituierten Indenylhalbsandwichkomplexen [49] (s. Abb. 8).

2.7. Homogene propylenpolymerisation mit verschiedenen Cokatalysatorsystemen

Metallocenkomplexe mit Alkylarylsubstituenten in 2-Position des Indenylliganden eignen sich gut für die Propylenpolymerisation [33,49,55]. Die zweikernigen, alkyldenverbrückten Bisindenylkomplexe **4–6** und der unverbrückte, einkernige Komplex (2-Phenylethyl-indenyl) (1-Butyl-indenyl)zirconiumdichlorid [49] **14** wurden auf ihre Fähigkeit zur Polymerisation von Propylen in Substanz (“bulk polymerization”) getestet.

Die Aktivierung der Katalysatorvorstufen erfolgte durch Zugabe eines 3000-fachen Überschusses an MAO. Alternativ wurde ein dreifacher Überschuss an Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator verwendet. Dazu wurde die Katalysatorvorstufe in Toluol methyliert und ein Teil der Lösung direkt für die Polymerisation verwendet. Als Polymerisationstemperatur wurde 0 °C gewählt.

Mittels ¹³C NMR-Spektroskopie bei 80 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol erfolgte die Taktizitätsbestimmung ausgewählter Polypropylene, wobei 1,1,2,2-Tetrachlordeuteroethan als Referenz diente.

Sowohl die Ligandenstruktur [56–58] als auch der verwendete Cokatalysator [34,55,59–66] haben entscheidenden Einfluss auf das Polymerisationsverhalten

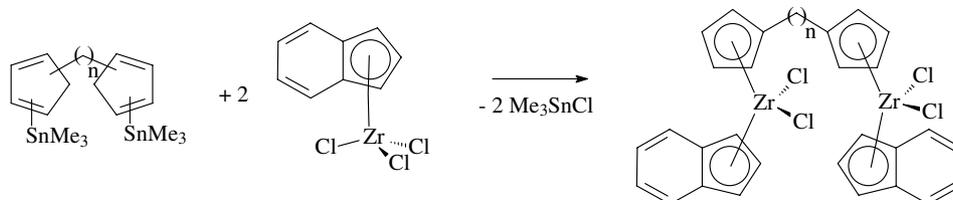


Abb. 6. Synthese zweikerniger, alkyldenverbrückter Biscyclopentadienylkomplexe mittels Distannylderivaten [52].

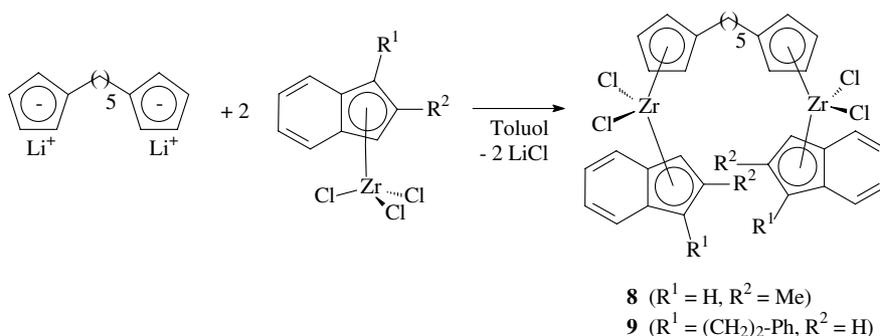
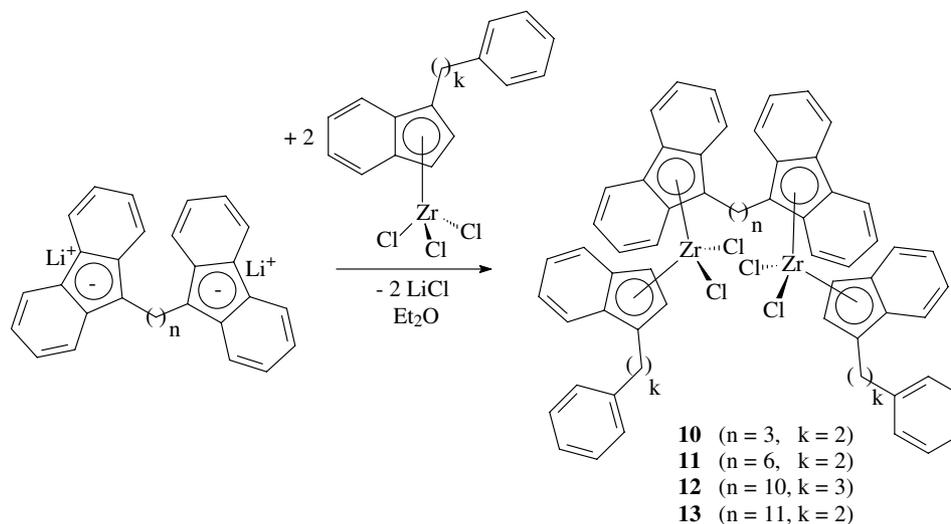


Abb. 7. Darstellung der zweikernigen, alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexe **8** und **9**.

Abb. 8. Darstellung der zweikernigen, alkyldenverbrückten Bisfluorenylkomplexe **10–13**.

eines Katalysatorsystems. Abb. 9 zeigt einen Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der zur Propylenpolymerisation ausgewählten dinuklearen Metallocenkomplexe **4–6** und des einkernigen Komplexes **14** (vgl. Tabelle 1). Als Cokatalysator wurden MAO, sowie für die methylierte Spezies von **5** $\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verwendet.

Die Polymerisationsaktivitäten der Metallocenkomplexe **5** und **6** mit Alkylarylgruppen in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden liegen deutlich über der Aktivität von Komplex **4** mit unsubstituierten, unverbrückten Indenylliganden. Alkylarylgruppen am freien Indenylliganden erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum [56]. Somit werden die Wechselwirkungen

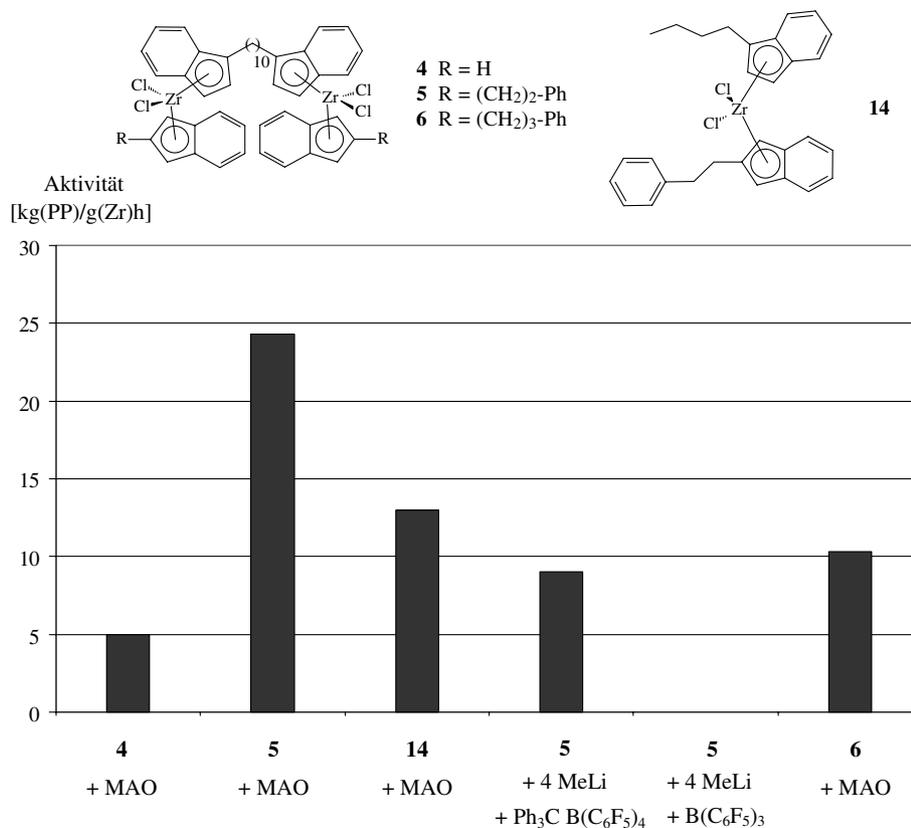
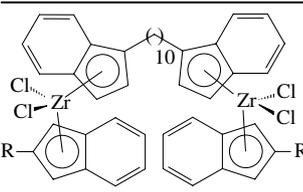
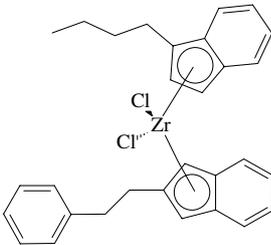
Abb. 9. Aktivitäten der Metallocenkomplexe **4–6** und **14** mit MAO, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-]$ bzw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Cokatalysator bei der Propylenpolymerisation.

Tabelle 1

Übersicht der homogenen Propylenpolymerisationen, die mit den Metallocenkomplexen **4–6** und **14** durchgeführt wurden und der polymeranalytischen Ergebnisse

Katalysatorvorstufe	Cokatalysator	isotakt. Anteil (%)	Aktivität $\frac{\text{kg(PP)}}{\text{g(Zr)} \cdot \text{h}}$	\overline{M}_n (kg/mol)	
	4 R = H	MAO	9.4	5.0	380
	5 R = (CH ₂) ₂ -Ph	MAO	13.7	24.3	470
		Ph ₃ C · B(C ₆ F ₅) ₄	17.0	9.9	400
		B(C ₆ F ₅) ₃	–	–	–
	6 R = (CH ₂) ₃ -Ph	MAO	11.3	10.3	420
	14	MAO	n.b.	13.0	120

n.b., nicht bestimmt.

zwischen dem komplexen MAO–Anion und dem Metalloceniumkation verringert. Ebenso ist die Aktivität des zweikernigen mit MAO aktivierten Komplexes **5** größer als die der vergleichbaren einkernigen Katalysatorvorstufe **14**. Eine höhere Polymerisationsaktivität von zweikernigen Metallocenkomplexen gegenüber einkernigen Komplexen wird durch weitere Untersuchungen bestätigt [26,52].

Bei der Aktivierung der methylierten Spezies des dinuklearen Metallocenkomplexes **5** mit Tri-phenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat sinkt die Polymerisationsaktivität im Vergleich zur Aktivierung mit MAO. Das MAO–Gegenion wechselwirkt offenbar schwächer mit der aktiven Spezies als Borat-Ionen. Brintzinger und Mülhaupt [60], sowie Ewen [67] und Wymouth [34] fanden ebenso niedrigere Polymerisationsaktivitäten für die borataktivierte Propylenpolymerisation. Die Verwendung der starken Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ als Aktivator führte zu keiner Polymerisation von Propylen. B(C₆F₅)₃ ist in vielen Fällen als Aktivator für die Propylenpolymerisation ungeeignet [60,67] oder nahezu ungeeignet [34]. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die aktive Spezies während der Polymerisation ein kationischer Komplex ist, der durch Abstraktion eines Methylanions entsteht. Im Fall von Ph₃C · B(C₆F₅)₄ oder B(C₆F₅)₃ werden B(C₆F₅)₄[–] und MeB(C₆F₅)₃[–] als Gegenionen gebildet. Offenbar begünstigt das sperrige und symmetrische Boratanion B(C₆F₅)₄[–] die Trennung der Ionenpaare, während das Anion MeB(C₆F₅)₃[–] mit kationischen Zirconiumspezies wechselwirken kann und ein festes Ionenpaar bildet [34,66], was die Olefininsertion stark einschränkt. Diese

Hypothese wird durch kinetische Untersuchungen von Landis bestätigt [68,69].

Die Molekulargewichte \overline{M}_n der mit Hilfe der Metallocenkomplexe **4–6** und MAO bzw. [(C₆H₅)₃C⁺][(C₆F₅)₄B[–]] bei 0 °C erhaltenen Polypropylene liegen zwischen 380 und 470 kg(PP)/mol (vgl. Tabelle 1). Alkylarylgruppen in 2-Position der unverbrückten Indenylgruppen verringern die β -H-Eliminierung als Abbruchreaktion der Polymerisation und ermöglichen höhere Molekulargewichte [49].

Im Vergleich zu dem mit 120 kg(PP)/mol niedrigeren Molekulargewicht \overline{M}_n des Polypropylens, das mit der einkernigen Katalysatorvorstufe **14** und MAO bei 0 °C erhalten wurde (vgl. Tabelle 1), können mit Hilfe der dinuklearen Komplexe **4–6** Polypropylene mit deutlich höherem Molekulargewicht erhalten werden.

Mittels ¹³C NMR-Spektroskopie bei 80 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol erfolgte die Taktizitätsbestimmung der Polypropylene, wobei 1,1,2,2-Tetrachlordideuteroethan als Referenz diente.

Die erhaltene Pentadenverteilung ermöglichte es, Aussagen über den Aufbau der Polymere zu machen. In Abhängigkeit von der relativen Stellung der Methylgruppen im Polypropylen sind die chemischen Verschiebungen δ der Methylgruppen unterschiedlich. Mittels theoretischer Berechnungen [70] kann den erhaltenen Signalen eine bestimmte Konfiguration entlang der Polymerkette zugeordnet werden [71–74].

Eine Übersicht der ermittelten Taktizitäten zeigt Tabelle 1.

Der isotaktische Anteil des Polypropylens steigt mit einem Wechsel von MAO zu Ph₃C · B(C₆F₅)₄ als Coka-

talysator an. Durch Rotation des Liganden um die Metall–Ligand–Bindungsachse des Katalysatorsystems während der Polymerisation ergeben sich unterschiedliche Symmetrieeigenschaften des Katalysatorsystems [33,75,76]. In Abhängigkeit von der aktuellen Symmetrie [77,78] (*rac* oder *meso*-ähnlich) werden in die wachsende Polymerkette unterschiedliche Anteile an isotaktischen oder ataktischen Blöcken eingebaut.

NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung von Modellkomplexen zeigen jedoch, dass selbst bei sehr niedrigen Temperaturen keine Hinweise für eine langsame *rac/meso*-Umwandlung vorliegen, mit deren Hilfe man das wechselnde Vorliegen isotaktischer und ataktischer Bereiche im erzeugten Polypropylen beweisen könnte [79–81]. Auch quantenmechanische Computereberechnungen [82,83] zeigen, dass für Modellverbindungen wie z.B. Bis(2-phenyl-indenyl)zirconiumdichlorid und das daraus erhaltene aktive Kation die nötige Aktivierungsenergie für die Umwandlung von der *rac*-ähnlichen Konformation in die *meso*-ähnliche Konformation nur ca. 2–5 kcal/mol beträgt. In vergleichbaren Bereichen liegt die Aktivierungsenergie für den Monomereinbau (5–15 kcal/mol) [77]. Da der Einbau der Monomeren zumindest teilweise ein bimolekularer Prozeß ist (verbunden mit einer hohen negativen Aktivierungsentropie), war es nur schwer zu verstehen, wie das Voranschreiten der Polymerisation deutlich schneller als die intramolekulare *rac/meso*-ähnliche Umlagerung verlaufen sollte. Einer der Gründe, die für das zumindest zeitweise vorhandene Verharren in *rac*-ähnlicher Konformation verantwortlich sind, ist in einer Art “Kation–Anion–Verzahnung” zu sehen [55]. Tetraakis(pentafluorophenyl)borat, das direkt mit Metallocen-kationen wechselwirken kann, scheint für die Stabilisierung der *rac*-ähnlichen Konformation besser geeignet [55] zu sein als das große und stark delokalisierte MAO–Anion [84–87]. Deshalb steigt der isotaktische Anteil des Polypropylens mit einem Wechsel von MAO zu $\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Cokatalysator an (vgl. Tabelle 1).

Unterschiedliche Substituenten in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden beeinflussen die Taktilität des erhaltenen Polypropylens ebenfalls [88]. Polypropylene der alkylarylsubstituierten Metallocenkomplexe (**5** und **6**) weisen einen höheren Grad an Isotaktizität auf als die des unsubstituierten Komplexes **4**. Die Rotationsgeschwindigkeit des Liganden um die Metall–Ligand–Bindungsachse des Katalysatorsystems sinkt möglicherweise bei Einführung von Alkylarylsubstituenten, da die Energiebarriere für die Umwandlung von der *rac*-ähnlichen Konformation in die *meso*-ähnliche Konformation steigt. Quantenmechanische Berechnungen [83] an Systemen mit sperrigen 3,5-Di-tert-butyl-methoxyphenyl-Substituenten am Indenylliganden [35,89–92] liefern darauf einen Hinweis.

3. Experimenteller teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Verwendung der Schlenk- und Schutzgastechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde getrocknetes und gereinigtes Argon verwendet.

Die benützten Lösungsmittel, Toluol, *n*-Pentan und Diethylether, wurden unter Schutzgasatmosphäre über Na/K-Legierung destilliert. Toluol wurde zusätzlich über Phosphorpentoxid und Diethylether über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Deuterierte Lösungsmittel (CDCl_3) für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

Zur Reinigung von technischem Inden wurde dieses in *n*-Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Methylaluminoxan (MAO) wurde als 30%ige Lösung von der Firma Crompton, Bergkamen, bezogen.

Alle anderen Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mit Hilfe der ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie. Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand ein Spektrometer Bruker ARX 250 zur Verfügung. Die metallorganischen Proben wurden unter Schutzgas abgefüllt und bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in den ^1H NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für Chloroform) und in den ^{13}C NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform- d_1). Die Zuordnung der Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte bei 7 exemplarisch durch 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experimente und 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente.

Die Polymerproben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, mit 1,1,2,2-Tetrachlordeuteroethan versetzt und bei 80 °C ^{13}C NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Perkin Elmer PE Autosystem Gaschromatographen aufgenommen. Die J & W Fused-Silica-Säule hatte eine Länge von 30 m, einen Durchmesser von 0.32 mm und eine Filmdicke von 0.25 µm. Als Trägergas diente Helium. Es wurde folgendes Temperaturprogramm benutzt:

Startphase: 3 min bei 50 °C

Aufheizphase: 5 °C/min (15min)

Plateauphase: 310 °C (15min)

Für Isomere wurden die Retentionszeiten gemittelt.

Massenspektren wurden mit einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlasssystem, Elektronenstoßionisation 70 eV) aufgenommen.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymerproben erfolgte mittels eines Ubbelohde-Präzisionskapillarkapillarmeters in cis/trans Dekalin bei 135.0 ± 0.1

°C. Zur Messung wurden 50 mg Polymer in 45 ml cis-/trans-Dekalin bei 130 °C innerhalb von 8–9 h gelöst. Die Bestimmung von \bar{M}_n erfolgte über eine Eichkurve, die für diese Konzentration zur Verfügung stand.

Zur Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit MAO als Cokatalysator werden ca. 6 mg Metallocenkomplex mit einer MAO-Lösung (30%ig in Toluol) aktiviert (Zr:Al = 1:3000). Die Katalysatorlösung und 3 ml TIBA (1.0 M in Hexan) werden in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven vorgelegt. Anschließend werden 500 ml Propylen einkondensiert. Der Autoklav wird auf 0 °C thermostatiert und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt. Die Polymerisation wird durch Entspannen des Druckes beendet.

Zur Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit Triphenylcarbeniumtetraakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator werden 0.52 mmol des dinuklearen Metallocenkomplexes in 48.7 ml Toluol gelöst. Bei –78 °C werden 1.3 ml (2.08 mmol) Methylolithium zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei –78 °C drei Stunden gerührt und dann eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Nach Absetzen des entstandenen Lithiumchlorids werden 1.5 ml (0.016 mmol) des methylierten Metallocenkomplexes entnommen und direkt für die Polymerisation verwendet. Dazu werden in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven 3 ml TIBA (1.0 M in Hexan) vorgelegt und anschließend 500 ml Propylen einkondensiert. Bei 0 °C wird 30 Minuten gerührt. Der Autoklav wird auf –10 °C thermostatiert und 0.094 mmol des jeweiligen Cokatalysators in 10 ml Toluol werden mittels Druckbürette zugegeben. Die Lösung wird 15 Minuten bei –10 °C gerührt und die für die Polymerisation entnommene Metallocenlösung sowie 0.1 ml TIBA (1.0 M in Hexan) in 8 ml Toluol werden anschließend mittels Druckbürette zugegeben. Der Autoklav wird auf 0 °C thermostatiert und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt. Die Polymerisation wird durch Entspannen des Druckes beendet.

3.1. Synthesevorschrift für 1,10-Di(1-indenyl)decan (1)

10.0 ml (85.1 mmol) Inden werden in 200 ml Diethylether gelöst und bei –78 °C mit 53.2 ml (85.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelbe Lösung wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf –78 °C gekühlt. 42.5 mmol 1,10-Dibromdecan werden zugegeben. Die Lösung wird 5 Tage gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft, der verbleibende Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung über Kieselgel filtriert. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels fällt das Indenderivat **1** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 90% an. C₂₈H₃₄ **1**: GC [s]: 3068. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.45–7.22 (m, 8H), 6.86–6.82 (m, 2H), 6.61–6.57 (m, 2H), 3.50–3.43 (m, 2H), 1.92–1.88 (m, 2H), 1.52–

1.30 (m, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): (C_q): 148.0, 144.3; (CH): 139.5, 130.7, 126.3, 124.6, 122.8, 120.9, 50.5; (CH₂): 31.5, 29.9, 29.6, 29.5, 27.6.

3.2. Synthesevorschrift für das tributylstannylsubstituierte Indenderivat 2

12.0 mmol 1,10-Di(1-indenyl)decan **1** werden in 150 ml Diethylether gelöst und bei –78 °C mit 7.5 ml (12.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf –78 °C gekühlt. Anschließend werden 3.3 ml (12.0 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Suspension wird über Natriumsulfat filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Umsetzung verläuft quantitativ und man erhält das tributylstannylsubstituierte Indenderivat **2** als gelbbraunes Öl. C₅₂H₈₆ **2**: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.48–7.37 (m, 4H), 7.25–7.08 (m, 4H), 6.42 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 3.99 (d, *J* = 1.4 Hz, *J* (Sn, H) = 82.4 Hz, 2H), 2.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.73–1.62 (m, 4H), 1.45–1.17 (m, 36H), 0.90–0.70 (m, 30H). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): (C_q): 147.0, 142.5, 137.7; (CH): 129.7, 123.1, 122.7, 121.6, 118.9, 41.9; (CH₂): 29.9, 29.8, 29.7, 29.2, 28.9, 27.8, 27.3, 10.2; (CH₃): 13.6. ¹¹⁹Sn NMR (CDCl₃, 93.3 MHz): 10.6.

3.3. Synthesevorschrift für den Halbsandwichkomplex 3

Zu einer Suspension von 21.00 g (64.8 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 300 ml Toluol werden bei 0 °C eine Lösung von 32.4 mmol des Tributylstannylindenderivats **2** in 100 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und die Suspension in 500 ml *n*-Pentan eingerührt. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml *n*-Pentan gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute liegt bei 75%. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **3** wurde auf eine NMR-spektroskopische Charakterisierung verzichtet. C₂₈H₃₂Cl₆Zr₂ **3**: M⁺ [m/e]: 763.

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisindenylkomplexe 4–7

0.4 ml (3.2 mmol) Inden werden in 80 ml Toluol gelöst und bei –78 °C mit 2 ml (3.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) umgesetzt. Die Lösung wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf –78 °C gekühlt. Es werden 1.22 g (1.6 mmol) des dinuklearen Indenhalbsandwichkomplexes **3** zugegeben. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird über Natriumsulfat filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca.

15 ml eingeengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ als gelber Feststoff kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 80%. $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **4**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.59–7.50 (m, 8H), 7.31–7.23 (m, 8H), 6.45–6.42 (m, 2H), 6.23 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 6.21–6.18 (m, 2H), 6.01–5.89 (m, 2H), 5.81 (dd, $J = 3.2$ Hz, 0.6 Hz, 2H), 2.97–2.90 (m, 2H), 2.78–2.69 (m, 2H), 1.61–1.20 (m, 16H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 144.3, 127.1, 123.7; (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 123.8, 121.8, 121.5, 104.0, 103.9, 99.2; (CH_2): 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 28.0. $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **5**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.63–7.02 (m, 26 H), 6.15 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 5.93 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 5.78 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.19 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 2.96–2.60 (m, 8H), 1.53–1.20 (m, 20H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 142.7, 141.2, 128.0, 127.2, 125.9, 125.0; (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 126.5, 126.1, 125.9, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.2, 103.8, 99.7; (CH_2): 36.4, 33.6, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 28.1. $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **6**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.71–7.09 (m, 26H), 6.18 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 5.98 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 5.79 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.24 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 2.93–2.53 (m, 12H), 1.83–1.10 (m, 20H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 143.2, 141.8, 127.9, 127.2, 126.0, 125.1, 125.0; (CH): 128.4, 128.3, 126.4, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.2, 104.0, 103.9, 99.6; (CH_2): 35.5, 32.1, 31.2, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 28.1. $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{Zr}_2$ **7**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.63–7.56 (m, 4H), 7.29–7.19 (m, 4H), 6.57 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 6.54–6.51 (m, 2H), 6.41–6.39 (m, 2H), 6.37 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 6.09–6.06 (m, 2H), 5.89–5.86 (m, 2H), 3.03–2.93 (m, 2H), 2.88–2.76 (m, 2H), 1.67–1.54 (m, 4H), 1.36–1.20 (m, 12H), 0.24 (s, 18H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 127.9, 126.7, 125.5, 123.1; (CH): 125.9, 125.4, 125.2, 125.1, 124.0, 123.1, 123.0, 118.3, 116.2, 96.7; (CH_2): 30.2, 29.5, 29.4, 29.3, 28.0; (CH_3): -0.1 . ^{29}Si NMR (CDCl_3 , 49.7 MHz): -5.7 .

3.5. Allgemeine Synthesevorschrift für die Biscyclopentadienylkomplexe **8** und **9**

Ein Isomerengemisch von 0.28 g (1.40 mmol) 1,5-Di(cyclopentadienyl)pentan [53] wird in 90 ml Toluol gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.8 ml (2.8 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.8 mmol des entsprechenden Indenhalbsandwichkomplexes zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat wird die Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml eingeengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ als gelber Feststoff kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 85%. $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **8**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.63–7.59 (m, 4H), 7.23–7.19 (m, 4H), 6.26 (s, 4H), 5.83 (vt, $J = 2.6$ Hz, 4H), 5.61 (vt, $J = 2.6$ Hz, 4H), 2.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.34 (s, 6H), 1.46–1.22

(m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 140.3, 135.4, 125.5; (CH): 125.1, 125.1, 117.1, 114.0, 104.0; (CH_2): 29.8, 29.6, 28.6; (CH_3): 17.4. $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **9**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.64–7.53 (m, 4H), 7.31–7.13 (m, 14H), 6.57 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 6.37 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 6.02–5.99 (m, 2H), 5.82–5.78 (m, 4H), 5.74–5.71 (m, 2H), 3.35–3.20 (m, 4H), 3.03–2.90 (m, 4H), 2.48 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.50–1.22 (6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 141.3, 135.1, 125.2, 120.9; (CH): 128.5, 128.3, 126.0, 125.8, 125.5, 125.2, 124.0, 123.8, 117.6, 116.3, 113.9, 113.0, 97.1; (CH_2): 36.1, 30.0, 29.8, 29.7, 28.7.

3.6. Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisfluorenylkomplexe **10**–**13**

1.6 mmol der entsprechenden α,ω -Bis(fluorenyl)alkanoligandvorstufe [54] werden in 80 ml Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.0 ml (3.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 3.2 mmol des entsprechenden Indenhalbsandwichkomplexes zugegeben und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Komplexe werden durch Filtration über Natriumsulfat abgetrennt, in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Die Ausbeute an orangefarbenen Kristallen liegt bei 70%. $\text{C}_{63}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **10**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.12–8.04 (m, 4H), 7.66–7.00 (m, 30H), 5.13 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H), 5.06 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 2.99–2.54 (m, 12H), 1.25–1.09 (m, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 141.1, 129.7, 129.4, 129.1, 125.4, 117.3, 104.8; (CH): 128.5, 128.3, 127.1, 126.0, 125.6, 125.5, 124.5, 124.4, 124.3, 123.5, 123.0, 116.7, 100.8; (CH_2): 35.9, 32.0, 29.8, 26.1. $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **11**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.11–8.03 (m, 4H), 7.55–7.03 (m, 30H), 5.26 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.14 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 3.06–2.94 (m, 8H), 2.76–2.53 (m, 4H), 1.51–1.01 (m, 8H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 141.3, 130.0, 129.7, 129.3, 125.0, 117.1, 105.7; (CH): 128.5, 128.3, 127.0, 126.0, 125.6, 125.5, 124.5, 124.4, 124.2, 123.5, 123.1, 116.8, 100.8; (CH_2): 36.0, 30.4, 29.9, 29.5, 26.2. $\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **12**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.00–7.89 (m, 4H), 7.47–6.88 (m, 30H), 5.35 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 4.98 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 2.97–2.92 (m, 4H), 2.59–2.18 (m, 8H), 1.73–1.36 (m, 8H), 1.15–1.02 (m, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 141.8, 130.1, 129.7, 129.2, 127.1, 117.1, 106.1; (CH): 128.4, 128.3, 126.9, 125.8, 125.5, 125.4, 124.5, 124.3, 124.2, 123.5, 123.2, 116.7, 100.9; (CH_2): 35.4, 31.6, 30.6, 29.7, 29.4, 27.2, 26.3. $\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ **13**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.10–8.02 (m, 4H), 7.58–6.92 (m, 30H), 5.27 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.14 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H), 3.07–2.68 (m, 12H), 1.87–1.49 (m, 8H), 1.22–0.91 (m, 10H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): (C_q): 141.0, 129.9, 129.6, 129.3, 124.9, 117.1, 106.0; (CH): 128.5, 128.2, 126.7, 126.0,

125.5, 125.4, 124.5, 124.3, 124.2, 123.5, 123.2, 116.7, 100.7; (CH₂): 35.9, 33.0, 30.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3.

4. Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] K.P. Reddy, J.L. Petersen, *Organometallics* 8 (1989) 2107.
- [2] L.J. Guggenberger, F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7870.
- [3] L.J. Guggenberger, F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4137.
- [4] G.J. Olthof, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 367.
- [5] M.L.H. Green, M.L. Poveda, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 30.
- [6] A. Davison, S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3017.
- [7] J.W. Egan, J.L. Petersen, *Organometallics* 5 (1986) 906.
- [8] S. Gambarotta, M.Y. Chiang, *Organometallics* 6 (1986) 897.
- [9] T.V. Ashworth, T.C. Agreda, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 289.
- [10] K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1976.
- [11] K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 82.
- [12] M.J. Freman, A.G. Orpen, N.G. Connelly, I. Manners, S.J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 2283.
- [13] M. Lacoste, D. Astruc, M.-T. Garland, F. Varret, *Organometallics* 7 (1988) 2253.
- [14] S.K. Noh, S. Kim, J. Kim, D.H. Lee, K.B. Yoon, H.B. Lee, S.W. Lee, W.S. Huh, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 3717.
- [15] S.K. Noh, S. Kim, D.H. Lee, K.B. Yoon, H.B. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 18 (1997) 618.
- [16] S.K. Noh, G.G. Byun, C.S. Lee, D.H. Lee, K.B. Yoon, K.S. Kang, *J. Organomet. Chem.* 518 (1996) 1.
- [17] D.H. Lee, K.B. Yoon, H.J. Kim, S.S. Woo, S.K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 2187.
- [18] D.H. Lee, K.B. Yoon, S.K. Noh, S.S. Woo, *Macromol. Symp.* 118 (1997) 129.
- [19] D.H. Lee, K.B. Yoon, E.H. Lee, S.K. Noh, C.S. Lee, W.S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 325.
- [20] D.H. Lee, K.B. Yoon, E.H. Lee, S.K. Noh, G.G. Byun, C.S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 265.
- [21] L.E. Schock, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7701.
- [22] J.A. Martinho Simoes, J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.* 90 (1990) 629.
- [23] A. Yano, S. Yamada, A. Akimoto, *Makromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 1356.
- [24] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 1.
- [25] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus, *Organometallics* 13 (1994) 954.
- [26] M. Deppner, R. Burger, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 1194.
- [27] W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiplof, J. Behm, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1347.
- [28] I.-M. Lee, W.J. Gauthier, J.M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics* 11 (1992) 2115.
- [29] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, S. Jüngling, W. Roll, H.H. Brintzinger, S. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* 13 (1994) 964.
- [30] S.T. Chacon, E.B. Coughlin, L.M. Henling, J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 171.
- [31] M.K. Leclerc, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9024.
- [32] W. Spaleck, F. Küber, B. Bachmann, C. Fritze, A. Winter, *J. Mol. Catal.* 128 (1998) 279.
- [33] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* 267 (1995) 217.
- [34] G.M. Wilmes, J.L. Polse, R.M. Waymouth, *Macromolecules* 35 (2002) 6766.
- [35] J.L. Maciejewski Petoff, M.D. Bruce, R.M. Waymouth, A. Masood, T.K. Lal, R.W. Quan, S.J. Behrend, *Organometallics* 16 (1997) 5909.
- [36] K.H. Shaughnessy, R.M. Waymouth, *Organometallics* 17 (1998) 5728.
- [37] L. Cedheim, L. Ebersson, *Synthesis* 5 (1973) 159.
- [38] L. Meurling, *Acta Chem. Scand., Ser. B* 28 (1974) 295.
- [39] W.S. Murphy, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 85.
- [40] O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1966) 81.
- [41] G. Erker, C. Mollenkopf, M. Grehl, R. Fröhlich, *Organometallics* 13 (1994) 1950.
- [42] G.P. Mack, E. Parker, US Patent 2604483, 1952; G.P. Mack, E. Parker, *Chem. Abstr.* 47 (1953) 4358.
- [43] A. Davison, P.E. Rakita, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 407.
- [44] M.N. Andrews, P.E. Rakita, G.A. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 191.
- [45] L.H. Sommer, N.S. Marans, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5135.
- [46] D. O'Hare, V. Murphy, G.M. Diamond, P. Arnold, P. Mountford, *Organometallics* 13 (1994) 4689.
- [47] S.L. Shaw, R.J. Morris, J.C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* 489 (1995) C4.
- [48] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 156.
- [49] R. Schmidt, M. Deppner, H.G. Alt, *J. Mol. Catal.* 172 (2001) 43.
- [50] E.C. Lund, T. Livinghouse, *Organometallics* 9 (1990) 2426.
- [51] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 1156.
- [52] S.K. Noh, J. Kim, J. Jung, C.S. Ra, D. Lee, H.B. Lee, S.W. Lee, W.S. Huh, *J. Organomet. Chem.* 580 (1999) 90.
- [53] S. You, M. Gubler, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* 77 (1994) 1346.
- [54] H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 323.
- [55] V. Busico, R. Cipullo, W.P. Kretschmer, G. Talarico, M. Vacatello, V. Van Axel Castelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 505.
- [56] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3907.
- [57] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Macromol. Chem.* 193 (1992) 1643.
- [58] Y. Imanishi, K. Nomura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 4613.
- [59] K. Soga, H.T. Ban, T. Uozumi, *J. Mol. Catal.* 128 (1998) 273.
- [60] S. Beck, H.H. Brintzinger, J. Suhm, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 19 (1998) 235.
- [61] I. Kim, J. Zhou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 1071.
- [62] A. Yano, M. Sone, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 917.
- [63] A. Yano, T. Kaneko, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 2127.
- [64] A. Yano, S. Hasegawa, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *J. Mol. Catal.* 148 (1999) 77.
- [65] N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 1587.
- [66] A. Ioku, T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 748.
- [67] J.A. Ewen, M.J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 66 (1993) 179.
- [68] Z. Liu, E. Somsok, C.R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2915.

- [69] Z. Liu, E. Somsook, C.B. White, K.A. Rosaaen, C.R. Landis, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 11193.
- [70] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F.A. Bovey, *Macromolecules* 8 (1975) 687.
- [71] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443.
- [72] V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, L. Landriani, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules* 28 (1995) 1887.
- [73] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules* 30 (1997) 6251.
- [74] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, J. Bella, A.L. Segre, *Macromolecules* 31 (1998) 8713.
- [75] K.B. Wagener, *Science* 267 (1995) 191.
- [76] J.L.M. Petoff, T. Agoston, T.K. Lal, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11316.
- [77] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255; H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [78] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1253.
- [79] S. Knüppel, J. Fauré, G. Erker, G. Kehr, M. Nissinen, R. Fröhlich, *Organometallics* 19 (2000) 1262.
- [80] N. Schneider, F. Schaper, K. Schmidt, R. Kirsten, A. Geyer, H.H. Brintzinger, *Organometallics* 19 (2000) 3597.
- [81] T. Dreier, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* 19 (2000) 4095.
- [82] M.A. Pietsch, A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 10908.
- [83] A. Maiti, M. Sierka, J. Andzelm, J. Golab, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10932.
- [84] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1391.
- [85] E. Zurek, T.K. Woo, T.K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 361.
- [86] M. Ystenes, J.L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J.A. Støvneng, *J. Polym. Sci., Part A* 38 (2000) 3106.
- [87] R. Fusco, L. Longo, F. Masi, F. Garbassi, *Macromolecules* 30 (1997) 7673.
- [88] R. Schmidt, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 621 (2001) 304.
- [89] E. Hauptman, R.M. Waymouth, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11586.
- [90] R. Kravchenko, A. Masood, R.M. Waymouth, *Organometallics* 16 (1997) 3635.
- [91] S. Lin, E. Hauptman, T.K. Lal, R.M. Waymouth, R.W. Quan, A.B. Ernst, *J. Mol. Catal. A* 136 (1998) 23.
- [92] P. Witte, T.K. Lal, R.M. Waymouth, *Organometallics* 18 (1999) 4147.