

Synthese und Polymerisationseigenschaften substituierter *ansa*-Bis(fluorenyliden)komplexe des Zirconiums

Peter Schertl, Helmut G. Alt *

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 13 Oktober 1998

Abstract

The steric and electronic influence of various substituents at different positions of the fluorenylidene fragment effects the catalytical properties of the MAO activated bis(fluorenylidene) complexes $[C_{13}H_{8-n}R_n-(CH_2)_2-C_{13}H_{8-n}R_n]ZrCl_2$ ($n = 0-2$; R = H, alkyl, aryl, $-(CH)_4^-$, $-OCH_3$). We report the synthesis and characterization of 27 new *ansa* bis(fluorenylidene) zirconium dichloride complexes and illustrate their application in the homogeneously catalyzed polymerization of ethylene. The obtained results are compared with those of known bis(fluorenyl)complexes.

Zusammenfassung

Der sterische und elektronische Einfluß verschiedener Substituenten an unterschiedlichen Positionen des Fluorenylidenfragmentes beeinflusst die katalytischen Eigenschaften aktivierter *ansa*-Bis(fluorenyliden)komplexe des Typs $[C_{13}H_{8-n}R_n-(CH_2)_2-C_{13}H_{8-n}R_n]ZrCl_2$ ($n = 0-2$; R = H, Alkyl, Aryl, $-(CH)_4^-$, $-OCH_3$). Es werden die Synthese und Charakterisierung von 27 neuen Bis(fluorenyliden)komplexen des Zirconiums vorgestellt und über deren Anwendung in der katalytischen Polymerisation von Ethylen berichtet. Die gewonnenen Polymerisationsdaten werden denen bereits bekannter, vergleichbarer Katalysatorsysteme gegenübergestellt. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Zirconium; Fluorenyl; Catalysis; Ethylene polymerization

1. Einleitung

Die Entwicklung und Einführung chemisch genau definierter und gleichzeitig hochaktiver Katalysatorsysteme aus Metallocendichlorid und Methylaluminoxan (MAO) eröffneten der Synthese von Polyolefinen neue Wege und Perspektiven [1–14]. Um eine technische Umsetzung der metallocenkatalysierten Niederdruckpolymerisation von α -Olefinen zu realisieren, wird neben dem gewünschten Eigenschaftsprofil der Poly-

mere vor allem eine hohe Aktivität der verwendeten Katalysatorsysteme angestrebt.

Verbrückte Bis(η^5 -9-fluorenyliden)komplexe des Zirconiums haben sich nach ihrer Aktivierung mit MAO bereits als hochaktive Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen erwiesen [10,11]. Die Ursache dieser ausgezeichneten Aktivität scheint dabei durch das 'ring slippage'-Verhalten, den Haptizitätswechsel des Fluorenylliganden, bedingt [15–18]. Fluoren kann nicht einfach als Derivat von Cyclopenta-2,4-dien gesehen werden, da bei der Deprotonierung der Ligandvorstufe die aromatischen Systeme der anellierten Sechsringe gestört werden. Bei der Deprotonierung von Cyclopenta-2,4-dien ist gerade die Bildung eines aromatischen Systems eine der Triebkräfte der Reaktion und

* Corresponding author. Tel.: +49-921-55-2555; fax: +49-921-2157.

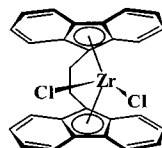
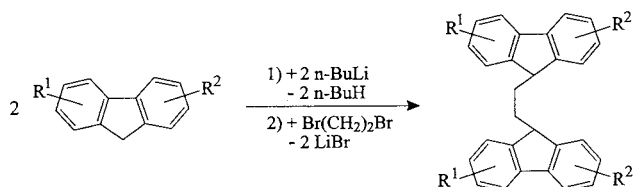


Abb. 1. [1,2-Bis(η⁵-9-fluorenyliden)ethandiyl]zirconiumdichlorid [C₁₃H_{8-n}R_n(CH₂)₂C₁₃H_{8-n}R_n]ZrCl₂ (n = 0; R = H).

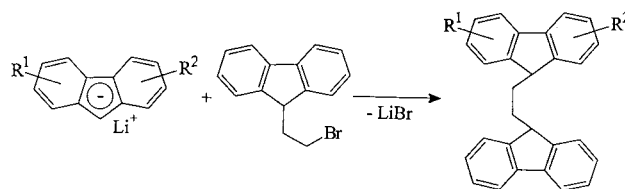
die Erklärung für die bemerkenswerte Stabilität entsprechender Komplexe mit Cyclopentadienylliganden. Zusammen mit dem hohen sterischen Anspruch und der durch den leichten Wechsel der Haptizität bedingten, geringeren Elektronendichte am Zentralmetall stellen Fluorenylkomplexe des Zirconiums und Hafniums hochaktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation dar. Die Verbrückung der beiden Liganden in Bis(fluorenyliden)komplexen verhindert die Abstraktion eines Fluorenylliganden durch 'ring slippage' Reaktionen. Substituenten an den Fluorenylliganden beeinflussen durch elektronische Effekte den Haptizitätswechsel und wirken sich auf den räumlichen Anspruch des Ligandensystems aus.

In diesem Zusammenhang und in Fortsetzung unserer bisherigen Untersuchungen [11,19–21] berichten wir über die Synthese von *ansa*-Bis(η⁵-9-fluorenyliden)zirconiumdichlorid-komplexe des Typs [C₁₃H_{8-n}R_n(CH₂)₂C₁₃H_{8-n}R_n]ZrCl₂ (n = 0–2; R = H, Alkyl, Aryl, -(CH)₄-, -OCH₃) und deren Anwendung und Eigenschaften bei der katalytischen Ethylenpolymerisation (Abb. 1).



R ¹	R ²	
1-Me	H	1a
1-Me	8-Me	2a
2-Me	H	3a
2-Me	7-Me	4a
2-Et	H	5a
2-Et	7-Et	6a
2- ^t Bu	H	7a
2- ^t Bu	7- ^t Bu	8a
2-(1-Naph)	H	9a
2-(1-Naph)	7-(1-Naph)	10a
2-OMe	7-OMe	11a
3- ^t Bu	H	12a
4-Me	H	13a
4-Me	5-Me	14a
4-(CH ₂ Ph)	H	15a
1,2-(CH) ₄	H	16a
2,3-(CH) ₄	H	17a
4,5-(CH) ₄		18a

Schema 1. Darstellung der C₂-verbrückten Ligandvorstufen **1a–18a**.



R ¹	R ²	
1-Me	H	19a
1-Me	8-Me	20a
2-Me	7-Me	21a
2- ^t Bu	7- ^t Bu	22a
2-(1-Naph)	7-(1-Naph)	23a
3- ^t Bu	H	24a
4-Me	5-Me	25a
4-(CH ₂ Ph)	H	26a
1,2-(CH) ₄	H	27a
2,3-(CH) ₄	H	28a
3,4-(CH) ₄	H	29a
4,5-(CH) ₄		30a

Schema 2. Darstellung der C₂-verbrückten Ligandvorstufen **19a–30a**.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Substituierte Derivate des Fluorens

Substituierte Fluorenderivate können durch eine Vielzahl von Reaktionen erhalten werden. Diese lassen sich vereinfacht in Substitutionsreaktionen am Fluoren [22–29] und in Reaktionsfolgen, die auf einen schrittweisen Aufbau des Fluorengerüsts oder einen Abbau von Verbindungen mit entsprechender Struktureinheit zielen [30–39], unterscheiden. Die Synthese erfolgt anhand der angegebenen Literatur.

2.2. Synthese der verbrückten Ligandvorstufen

C₁₃H_{9-n}R_n(CH₂)₂C₁₃H_{9-n}R_n (n = 0–2; R = H, Alkyl, Aryl, -(CH)₄-, -OCH₃) (**1a–30a**)

Die Synthese der verbrückten Ligandvorstufen **1a–18a** erfolgt nach der kürzlich beschriebenen Methode [11]. Zwei Äquivalente des Lithiumsalzes des entsprechend substituierten Fluorenderivates werden mit einem Äquivalent 1,2-Dibromethan bei Raumtemperatur in Diethylether umgesetzt. Schema 1 zeigt eine Übersicht der dargestellten C₂-verbrückten Ligandvorstufen **1a–18a**.

C₂-verbrückte Ligandvorstufen des Typs C₁₃H_{9-n}R_n(CH₂)₂C₁₃H_{9-n}R_n (n = 0–2; R = H, Alkyl, Aryl, -(CH)₄-) (**19a–30a**) werden durch Umsetzung des jeweiligen substituierten Fluorenyllithiumderivates mit 1-(9-Fluorenyl)-2-bromethan [40] in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Schema 2 gibt einen Überblick über die auf diese Weise dargestellten C₂-verbrückten Ligandvorstufen **19a–30a**.

In einigen Fällen konnte bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der verbrückten Ligand-

Tabelle 1

¹H-, ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **1a**–**30a** (25°C, in CDCl₃; δ Werte in ppm)

	δ (¹ H) [<i>J</i> (¹ H, ¹ H) in Hz]	δ (¹³ C)
1a	1.55 (br; 4H), 2.03 (s; 6H), 3.86 (br; 2H), 7.03 (d; 2H) [7.4], 7.21 (t; 2H) [7.4], 7.26 (t; 2H) [7.4], 7.29 (d; 2H) [7.4], 7.36 (t; 2H) [7.4], 7.21 (t; 2H) [7.4], 7.58 7.21 (d; 2H) [7.4], 7.73 (d; 2H) [7.4]	18.9, 23.9, 46.7, 117.5, 119.9, 124.1, 127.1, 127.2, 127.4, 129.0, 134.9, 141.6, 141.8, 144.6, 147.2
2a	1.69 (br; 4H), 2.01 (s; 12H), 3.87 (br; 2H), 7.09 (d; 4H) [7.2], 7.22–7.37 (m; 4H), 7.55 (d; 4H) [7.2]	19.0, 24.9, 46.1, 119.7, 126.8, 128.6, 134.9, 141.3, 146.6
3a	1.70–1.75 (m; 4H), 2.43 (s; 6H), 3.80 (br; 2H), 7.11 (t; 2H) [0.8], 7.17 (dd; 2H) [7.5, 0.8], 7.25–7.38 (m; 6H), 7.63 (d; 2H) [7.5], 7.70 (d; 2H) [7.5]	21.8, 26.6, 46.9, 119.5, 124.2, 124.8, 125.0, 126.4, 126.8, 127.7, 137.7, 138.7, 141.4, 146.7, 147.1
4a	1.76 (t; 4H) [2.3], 2.46 (s; 12H), 3.79 (br; 2H), 7.15 (s; 4H), 7.19 (d; 4H) [7.8], 7.62 (d; 4H) [7.8]	21.7, 26.8, 46.8, 119.1, 124.8, 127.6, 136.0, 138.8, 147.0
5a	1.35 (t; 6H) [7.6], 1.74 (br; 4H), 2.76 (q; 4H) [7.6], 3.82 (s; 2H), 7.22 (d; 2H) [7.5], 7.24 (s; 2H), 7.27–7.41 (m; 6H) 7.69 (d; 2H) [7.5], 7.74 (d; 2H) [7.5]	16.2, 27.0, 29.5, 47.3, 119.8, 124.1, 124.5, 126.8, 127.0, 127.2, 139.2, 141.7, 143.9, 147.2, 147.9
6a	1.37 (t; 12H) [7.6], 1.78 (br; 4H), 2.79 (q; 8H) [7.6], 3.82 (br; 2H), 7.21–7.26 (m; 8H), 7.68 (d; 4H) [7.7]	16.0, 26.3, 29.1, 46.7, 119.2, 123.4, 126.5, 139.1, 142.7, 147.2
7a	1.39 (s; 18H), 1.74 (br; 4H), 3.83 (br; 2H), 7.10–7.36 (m; 6H), 7.57–7.72 (m; 6H), 7.76–7.80 (m; 2H)	28.3, 31.7, 35.2, 47.4, 119.6, 119.8, 119.9, 121.4, 124.3, 124.5, 126.8, 127.0, 138.9, 141.7, 147.3, 147.5, 150.7
8a	1.38 (s; 36H), 2.03–2.06 (m; 4H), 3.85 (br; 2H), 7.38 (dd; 4H) [8.0, 1.8], 7.48 (d; 4H) [0.8], 7.63 (d; 4H) [8.0]	30.4, 31.7, 34.8, 47.5, 119.0, 121.1, 124.0, 138.5, 147.4, 149.6
9a	1.80–1.92 (m; 4H), 3.96–3.98 (m; 2H), 7.08 (t; 1H) [8.7], 7.30–7.60 (m; 17H), 7.71–7.95 (m; 10H)	27.1, 47.4, 119.8, 124.2, 125.3, 125.8, 126.0, 126.1, 126.2, 126.8, 126.9, 127.1, 127.3, 127.6, 128.5, 129.2, 131.5, 134.0, 139.2, 140.1, 140.6, 141.3, 146.7, 147.0
10a	2.16 (br; 4H), 4.11 (br; 2H), 7.13–7.57 (m; 28H), 7.79–7.88 (m; 12H)	26.4, 47.6, 119.7, 125.3, 125.7, 125.8, 125.9, 125.9, 126.8, 127.5, 128.2, 129.2, 131.7, 133.8, 139.6, 140.0, 140.4, 147.4 25.9, 46.9, 55.4, 109.7, 112.8, 119.5, 134.4, 148.1, 158.6
11a	1.63 (s; 4H), 3.73 (s; 2H), 3.81 (s; 12H), 6.79 (s; 4H), 6.88 (d; 4H) [8.5], 7.53 (d; 4H) [8.5]	27.5, 31.7, 34.8, 46.8, 116.5, 119.5, 123.8, 124.2, 124.2, 126.6, 126.8, 141.0, 141.5, 144.1, 147.4, 150.0
12a	1.43 (s; 18H), 1.82 (br; 4H), 3.83 (br; 2H), 7.26–7.40 (m; 10H), 7.78 (d; 2H) [7.3], 7.79 (s; 2H)	21.2, 27.0, 46.7, 121.6, 123.3, 124.2, 126.5, 126.8, 127.0, 129.3, 133.2, 139.5, 142.4, 147.3, 147.5
13a	1.70 (br; 4H), 2.72 (s; 6H), 3.84 (s; 2H), 7.16 (t; 2H) [7.5], 7.19 (d; 2H) [7.7], 7.21 (d; 2H) [7.4], 7.32 (d; 2H) [7.4], 7.34 (t; 2H) [7.5], 7.39 (t; 2H) [7.5], 7.90 (d; 2H) [7.7]	25.4, 26.0, 46.5, 121.4, 126.5, 130.7, 131.8, 141.3, 148.1
14a	1.57 (t; 4H) [2.0], 2.76 (s; 12H), 3.72 (br; 2H), 7.09 (dd; 4H) [7.5, 1.7], 7.18–7.25 (m; 8H)	26.6, 39.7, 46.8, 122.2, 123.2, 124.0, 126.1, 126.3, 126.8, 126.9, 128.6, 128.8, 129.3, 135.1, 139.6, 139.7, 141.7, 147.4, 147.7
15a	1.85 (s; 4H), 3.97 (br; 2H), 4.61 (s; 4H), 7.17 (dd; 2H) [6.3, 2.5], 7.26–7.45 (m; 20H), 7.85–7.88 (m; 2H)	26.3, 46.6, 118.4, 119.3, 123.5, 123.7, 123.8, 125.0, 126.2, 126.5, 126.8, 128.2, 128.9, 129.1, 133.2, 138.8, 141.9, 147.6
16a	1.65–1.82 (m; 4H), 4.08 (br; 2H), 6.97–7.10 (m; 3H), 7.22–7.53 (m; 9H), 7.60–7.95 (m; 8H)	27.0, 46.5, 117.7, 120.5, 122.7, 124.5, 125.4, 125.5, 127.2, 127.7, 128.0, 128.2, 133.2, 133.2, 140.2, 140.8, 144.9, 147.2
17a	1.81 (br; 4H), 4.01 (br; 2H), 7.22–7.50 (m; 10H), 7.59–7.67 (m; 2H), 7.73–7.95 (m; 6H), 8.16 (s; 2H)	29.0, 49.7, 120.8, 122.9, 125.3, 127.3, 127.9, 137.5, 145.6
18a	2.22 (m; 4H), 4.49 (br; 2H), 7.56–7.65 (m; 8H), 7.81 (d; 4H) [6.5], 7.82 (s; 4H)	
19a	1.49–1.73 (m; 4H), 2.14 (s; 3H), 3.78 (br; 1H), 3.88 (br; 1H), 7.06 (d; 1H) [7.0], 7.21–7.42 (m; 10H), 7.62 (d; 1H) [7.0], 7.73–7.76 (m; 3H)	18.9, 24.2, 25.2, 46.5, 46.7, 117.3, 119.6, 119.7, 123.9, 124.1, 126.8, 126.8, 126.8, 127.1, 128.7, 134.5, 141.3, 144.3, 146.6, 146.8, 146.9
20a	1.53–1.60 (m; 4H), 2.07 (s; 6H), 3.70 (br; 1H), 3.95 (br; 1H), 7.02–7.09 (m; 4H), 7.22–7.30 (m; 6H), 7.57 (d; 2H) [7.4], 7.72 (d; 2H) [7.4]	18.8, 21.1, 24.1, 45.8, 46.5, 117.1, 119.7, 123.8, 126.7, 126.7, 127.1, 128.6, 134.1, 141.3, 141.7, 144.4, 146.7
21a	1.69–1.75 (m; 4H), 2.43 (s; 6H), 3.75 (m; 1H), 3.85 (m; 1H), 7.08 (br; 2H), 7.16 (td; 2H) [7.8, 0.8], 7.29–7.40 (m; 6H), 7.59 (d; 2H) [7.8], 7.77 (td; 2H) [7.3, 1.0]	21.7, 26.4, 26.6, 46.7, 47.0, 119.1, 119.7, 124.3, 124.9, 126.7, 126.9, 127.7, 136.1, 138.8, 141.3, 146.8, 146.8
22a	1.39 (s; 18H), 1.40 (m; 2H), 1.65 (m; 2H), 3.82 (br; 2H), 7.32 (m; 10H), 7.64 (d; 2H) [7.4], 7.76 (d; 2H) [7.4]	26.0, 26.3, 31.8, 35.1, 47.2, 119.3, 120.1, 121.3, 124.3, 125.4, 127.1, 127.4, 139.1, 141.7, 143.8, 147.3, 147.4, 150.2
23a	1.84 (br; 2H), 1.88 (br; 2H), 3.89 (br; 1H), 4.04 (br; 1H), 7.04–7.07 (m; 2H), 7.25–7.31 (m; 4H), 7.48–7.71 (m; 14H), 7.90–8.03 (m; 8H)	26.7, 47.0, 47.2, 119.6, 119.7, 124.0, 125.4, 125.8, 126.0, 126.0, 126.1, 126.8, 126.9, 127.0, 127.6, 128.3, 129.1, 131.8, 133.9, 139.5, 140.2, 140.6, 141.1, 146.7, 147.1
24a	1.47 (s; 9H), 1.85 (br; 4H), 3.86 (br; 2H), 7.31–7.40 (m; 11H), 7.80–7.83 (m; 4H)	27.5, 31.6, 34.8, 46.8, 116.5, 119.5, 123.8, 124.2, 124.2, 126.6, 126.8, 141.0, 141.6, 144.1, 147.4, 150.0
25a	1.54–1.75 (m; 4H), 2.75 (s; 6H), 3.74–3.83 (m; 2H), 7.09–7.40 (m; 12H), 7.75 (td; 2H) [7.3, 1.1]	25.4, 25.6, 26.9, 46.5, 46.9, 119.7, 121.3, 124.2, 126.5, 126.8, 126.9, 130.7, 131.9, 141.3, 141.3, 146.8, 148.1
26a	1.79–1.87 (m; 4H), 3.93 (br; 1H), 3.95 (br; 1H), 4.58 (s; 2H), 7.15 (d; 1H) [7.5], 7.31–7.45 (m; 17H), 7.85 (d; 2H) [8.0]	26.4, 26.9, 39.7, 46.8, 47.1, 119.8, 122.2, 123.2, 124.0, 124.2, 126.1, 126.3, 126.8, 126.9, 126.9, 135.1, 139.5, 139.7, 141.3, 141.7, 146.9, 147.4, 147.7

Tabelle 1 (fortsetzung)

	δ (^1H) [$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ in Hz]	δ (^{13}C)
27a	1.50–1.58 (m; 2H), 1.83–1.91 (m; 2H), 3.71 (t; 1H) [4.8], 4.19 (t; 1H) [4.8], 6.95 (td; 1H) [7.5, 0.8], 7.11 (dt; 1H) [7.5, 1, 1], 7.18–7.48 (m; 9H), 7.67–7.76 (m; 3H), 7.79–7.83 (m; 1H), 7.88–7.95 (m; 3H)	25.6, 26.8, 46.7, 118.5, 119.4, 119.6, 119.7, 123.9, 124.1, 125.1, 126.2, 126.5, 126.8, 126.9, 127.0, 128.2, 129.1, 130.4, 133.2, 141.2, 141.9, 142.0, 146.5, 146.7, 147.8
28a	1.74–1.81 (m; 4H), 3.83 (br; 1H), 4.03 (br; 1H), 7.20–7.50 (m; 11H), 7.66 (s; 1H), 7.76 (td; 2H) [7.0, 0.9], 7.80–7.96 (m; 3H), 8.16 (s; 1H)	26.4, 27.2, 46.5, 47.0, 117.7, 119.8, 120.5, 122.7, 124.2, 124.4, 125.4, 125.5, 126.8, 126.9, 127.2, 127.7, 128.0, 128.2, 133.2, 133.2, 140.2, 140.7, 141.3, 144.9, 146.7, 147.3
29a	1.58–1.65 (m; 2H), 1.78–1.85 (m; 2H), 3.79 (t; 1H) [4.9], 3.92 (t; 1H) [4.9], 7.27–7.58 (m; 11H), 7.68 (d; 1H) [7.5], 7.75–7.85 (m; 3H), 7.95 (d; 1H) [7.9], 8.38 (d; 1H) [7.8], 8.78 (d; 1H) [7.8]	25.7, 46.9, 47.1, 119.7, 122.2, 122.8, 123.8, 123.9, 124.1, 125.0, 125.9, 126.5, 126.9, 126.9, 127.1, 127.9, 129.2, 129.2, 133.6, 135.8, 141.3, 142.5, 145.7, 146.7, 147.8
30a	1.89–2.08 (m; 4H), 3.93 (br; 1H), 4.41 (br; 1H), 7.25–7.46 (m; 6H), 7.49–7.90 (m; 10H)	27.2, 28.6, 47.2, 49.7, 119.8, 120.7, 122.9, 124.2, 125.3, 126.9, 127.0, 127.3, 127.9, 137.6, 141.3, 145.6, 146.7

vorstufen **1a–30a** die Bildung eines Diastereomerenpaares beobachtet werden. Die Rotation der Fluorenylfragmente um die C–C-Bindungen der Brücke wird durch Substituenten in Position 1 bzw. durch sperrige Substituenten in Position 2 stark eingeschränkt. Die Resonanzsignale der *rac*- bzw. der *meso*-Form wurden bei der Aufstellung der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten in Tabelle 1 nicht zugeordnet und bei ungünstigen Diastereomeren-Verhältnissen nicht vollständig berücksichtigt. Zudem geht bei der Deprotonierung der Ligandvorstufe die vorhandene chirale Information am Kohlenstoffatom C9 des Fluorenylfragmentes verloren.

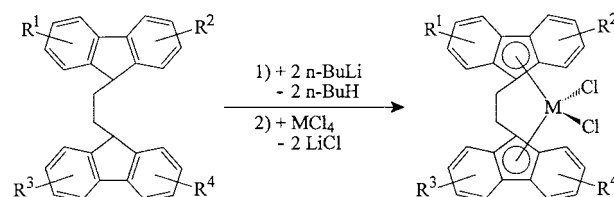
2.3. Synthese der *ansa*-Bis(fluorenyl)zirconiumdichloridkomplexe $[\text{C}_{13}\text{H}_{8-n}\text{R}_n(\text{CH}_2)_2-\text{C}_{13}\text{H}_{8-n}\text{R}_n]\text{ZrCl}_2$ ($n = 0-2$; $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $-(\text{CH})_4^-$, $-\text{OCH}_3$) (**1b–30b**)

Die Synthese der C_2 -verbrückten Bis(η^5 -9-fluorenyl)zirconiumdichloridkomplexe erfolgt in einem Eintopfverfahren nach bekannten Vorschriften [11,19,20]. Im ersten Schritt wird die entsprechend substituierte, verbrückte Ligandvorstufe mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether deprotoniert. Das erhaltene Dianion wird anschließend durch Zugabe der äquivalenten Menge Zirconiumtetrachlorid mit guten Ausbeuten zum jeweiligen Bis(fluorenylid)komplex umgesetzt. Die Isolierung der Metallocendichloridkomplexe richtet sich nach deren Löslichkeit (Schema 3).

Die Deprotonierung und anschließende Umsetzung der Ligandvorstufen **2a**, **17a** und **28a** mit ZrCl_4 führt nicht zu den entsprechenden *ansa*-Bis(fluorenylid)komplexen. Die Ursache dieser unerwarteten Beobachtung ist im Fall von **2a** vermutlich eine zu starke Wechselwirkung der Methylgruppen an C1 und C8 der beiden Fluorenylfragmente, welche die Komplexbildung verhindert. Die Dilithiumsalze der benzoanellierten Ligandvorstufen **17a** und **28a** reagieren bei der Umsetzung mit ZrCl_4 zu braun-schwarzen

Produkten, die nicht näher charakterisiert werden konnten; gewöhnlich stellen Bis(fluorenylid)komplexe des Zirconiums in Abhängigkeit der Substituenten orange-rote bis intensiv rote Verbindungen dar (Abb. 2). Der in Position 2,3 anellierte Ring konkurriert offensichtlich mit dem durch η^5 -Koordination an das Metall stabilisierten, aromatischen Systems im Fünfring des Fluorenylfragmentes. Die Störung der Aromatizität in allen an den Fünfring anellierten Ringen begünstigt daher das 'ring slippage'-Verhalten des Benzo[b]fluorenylfragmentes und führt vermutlich zu oligomeren Komplexstrukturen, die ein Abweichen von der üblichen η^5 -Koordination zeigen.

Die Umsetzung der Ligandvorstufen **1a**, **3a**, **5a**, **7a**, **9a**, **12a**, **13a**, **15a** und **16a** zu den entsprechenden *ansa*-Bis(fluorenylid)komplexen führt zur Bildung eines Diastereomerenpaares von Racemat und *meso*-Form. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Bis(fluorenylid)komplexe gelingt die fraktionierte Kristallisation zur Anreicherung der *rac*- bzw. der *meso*-Form nicht. In Tabelle 2 sind daher die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen den jeweiligen Diastereomeren nicht zugeordnet.



Schema 3. Darstellung der Metallocenkomplexe.

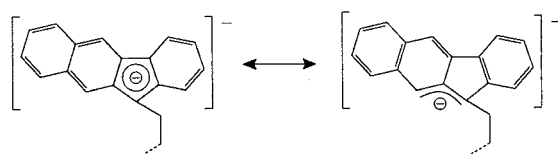
Abb. 2. Mesomere Grenzstrukturen der Ligandvorstufen **17a** und **28a**.

Tabelle 2

¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Metallocendichloridkomplexe **1b–30b** (25°C, in CD₂Cl₂; δ Werte in ppm)

	δ (¹ H) [<i>J</i> (¹ H, ¹ H) in Hz]	δ (¹³ C)
1b/1b*	2.85 (s; 3H), 2.93 (s; 3H), 4.29–4.73 (m; 4H), 6.87–7.01 (m; 2H), 7.12–7.38 (m; 6H), 7.58–7.63 (m; 2H), 7.69 (d; 1H) [8.5], 7.76 (d; 1H) [8.5], 7.91–8.06 (m; 2H)	n.b. ^b
3b/3b*	2.39 (s; 6H), 4.44 (s; 4H), 7.08–7.16 (m; 4H), 7.22–7.30 (m; 2H), 7.57–7.80 (m; 8H)	22.2, 29.9, 105.2, 105.2, 120.3, 120.4, 121.6, 121.9, 122.1, 122.9, 123.2, 124.7, 124.8, 125.1, 125.2, 127.5, 127.8, 127.8, 127.9, 127.9, 128.3, 138.7, 138.8
4b	2.37 (s; 12H), 4.40 (s; 4H), 7.11 (d; 4H) [8.5], 7.53 (s; 4H), 7.55 (d; 4H) [8.5]	22.2, 29.8, 104.4, 120.0, 121.8, 124.5, 127.6, 128.0, 138.2
5b/5b*	1.23 (t; 6H) [7.5], 2.68 (q; 4H) [7.5], 4.45 (br; 4H), 7.08–7.20 (m; 4H), 7.26 (t; 2H) [8.5], 7.59 (s; 2H), 7.64 (d; 2H) [8.5], 7.68 (d; 2H) [8.5], 7.79 (m; 2H) [8.5]	15.3, 21.5, 29.9, 30.0, 105.4, 120.5, 120.6, 122.5, 123.2, 124.8, 124.9, 125.2, 125.6, 127.0, 127.7, 128.7, 129.4, 145.0
6b ^a	1.25 (t; 12H) [7.6], 2.68 (q; 8H) [7.6], 4.42 (s; 4H), 7.14 (d; 4H) [8.6], 7.53–7.62 (m; 4H)	15.4, 29.8, 29.9, 104.8, 120.4, 120.6, 124.6, 126.6, 128.3, 144.3
7b/7b* ^a	1.32 (m; 18H), 4.41–4.53 (m; 4H), 7.12 (t; 2H) [8.4], 7.24 (t; 2H) [8.4], 7.40 (d; 2H) [8.4], 7.62 (s; 2H), 7.67 (d; 2H) [8.4], 7.70 (d; 2H) [8.4], 7.86 (d; 2H) [8.4]	29.5, 29.6, 30.8, 30.9, 35.2, 35.3, 104.7, 105.1, 119.0, 119.4, 122.0, 122.4, 122.8, 123.3, 124.3, 124.4, 124.5, 124.6, 124.8, 125.1, 126.6, 127.1, 127.3, 127.7, 129.0, 150.8, 151.8
8b ^a	1.35 (s; 36H), 4.41 (s; 4H), 7.35 (dd; 4H) [8.8], 7.60 (s; 4H), 7.64 (d; 4H) [8.8]	29.8, 31.1, 35.6, 106.2, 116.8, 120.7, 124.4, 125.1, 129.4, 150.8
9b/9b*	4.45–4.48 (br; 4H), 7.22–7.51 (m; 12H), 7.53–7.82 (m; 6H), 7.85–7.99 (m; 10H)	29.9, 30.0, 106.3, 106.5, 120.2, 123.0, 123.2, 123.2, 123.5, 124.6, 125.2, 125.6, 125.6, 125.8, 126.2, 126.4, 126.5, 126.6, 127.3, 127.6, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 120.9, 129.2, 131.8, 132.2, 134.1, 139.9, 140.6, 141.7
10b	4.39 (br; 4H), 7.25–7.43 (m; 8H), 7.46–7.79 (m; 20H), 7.86–8.01 (m; 12H)	29.7, 106.1, 122.8, 124.4, 125.2, 125.8, 125.9, 125.9, 126.2, 126.8, 127.2, 127.7, 128.1, 128.9, 131.5, 133.7, 139.5, 141.2
11b	3.72–3.85 (m; 4H), 3.80 (s; 12H), 6.79 (d; 4H) [2.4], 6.87 (dd; 4H) [8.4, 2.4], 7.52 (d; 4H) [8.4]	n.b. ^b
12b/12b* ^a	1.32 (s; 18H), 4.40–4.49 (m; 4H), 7.10–7.15 (m; 2H), 7.23–7.31 (m; 4H), 7.68 (m; 2H), 7.72–7.78 (m; 6H)	29.8, 31.0, 35.6, 106.0, 116.9, 119.6, 124.0, 124.1, 124.6, 125.1, 126.8, 127.5, 129.2, 129.8, 150.1
13b/13b*	2.53 (s; 6H), 4.40–4.56 (m; 4H), 7.01–7.29 (m; 9H), 7.69 (d; 1H) [8.5], 7.75 (d; 1H) [8.2], 7.79 (d; 1H) [8.5], 7.84–7.87 (m; 3H)	22.0, 29.8, 106.3, 120.1, 120.5, 122.9, 123.2, 124.9, 125.1, 125.8, 125.9, 127.5, 127.6, 128.2, 128.3, 138.6, 138.7
14b	2.64 (s; 12H), 4.46 (s; 4H), 6.99–7.02 (m; 8H), 7.65 (t, ³ <i>J</i> (¹ H, ¹ H) = 5.9 Hz; 4H)	27.2, 29.5, 106.4, 120.2, 122.1, 127.4, 127.9, 129.1, 137.2
15b/15b*	4.27 (d; 2H) [8.0], 4.60–4.74 (m; 2H), 4.51 (d; 2H) [8.2], 4.30–4.44 (m; 2H), 7.04–7.28 (m; 14H), 7.73–7.87 (m; 4H)	29.9, 40.9, 120.4, 122.7, 123.4, 123.5, 125.1, 125.7, 126.5, 126.8, 127.2, 127.6, 127.9, 128.2, 128.9, 129.8, 130.1, 138.6, 141.8
16b/16b*	4.51–4.94 (m; 2H), 5.09–5.42 (m; 2H), 7.10–7.76 (m; 14H), 7.84–7.97 (m; 2H), 8.09 (d; 2H) [8.5], 8.79 (d; 2H) [8.0]	n.b. ^b
18b	4.76 (s; 4H), 7.57–7.73 (m; 8H), 7.78–7.85 (m; 6H), 8.08 (d; 2H) [8.6]	n.b. ^b
19b	2.39 (s; 3H), 4.40 (br; 4H), 7.12–7.20 (m; 4H), 7.25–7.31 (m; 2H), 7.32 (d; 1H) [8.0], 7.57–7.78 (m; 8H)	22.9, 29.9, 106.8, 107.1, 119.8, 121.2, 121.7, 122.0, 122.1, 122.3, 124.8, 124.7, 125.0, 125.0, 125.8, 126.9, 127.3, 127.7, 127.9, 128.0, 128.1, 139.4
20b	2.40 (s; 6H), 4.44–4.50 (m; 4H), 7.15–7.21 (m; 4H), 7.27–7.39 (m; 2H), 7.52–7.60 (m; 4H), 7.71–7.81 (m; 4H)	23.5, 29.6, 101.6, 103.2, 120.9, 121.2, 122.8, 122.9, 124.7, 124.9, 125.5, 128.0, 128.2, 128.4, 129.3, 137.9
21b	2.37 (s; 6H), 4.41–4.47 (m; 4H), 7.10–7.20 (m; 4H), 7.28–7.36 (m; 4H), 7.55–7.61 (m; 2H), 7.72–7.82 (m; 4H)	22.2, 29.9, 104.6, 105.8, 120.0, 121.9, 122.2, 123.0, 124.6, 124.9, 125.2, 127.8, 128.0, 128.3, 138.5, 147.3
22b ^a	1.35 (s; 18H), 4.39–4.51 (m; 4H), 7.13 (t; 2H) [8.5], 7.25 (t; 2H) [8.5], 7.36 (d; 2H) [8.5], 7.59 (d; 2H) [8.5], 7.67 (s; 2H), 7.71 (d; 2H) [8.5], 7.82 (d; 2H) [8.5]	30.1, 30.5, 31.3, 35.9, 106.0, 118.1, 120.4, 122.6, 123.5, 124.8, 125.3, 125.4, 125.5, 128.0, 128.4, 128.5, 151.4
23b	4.40–4.50 (m; 4H), 7.34–7.45 (m; 6H), 7.47–7.74 (m; 12H), 7.83–8.00 (m; 10H)	29.9, 30.0, 106.2, 120.0, 121.0, 122.4, 123.0, 123.5, 124.6, 125.2, 125.4, 125.6, 126.4, 126.6, 127.3, 127.8, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 128.8, 132.2, 134.1, 134.5, 140.6, 141.6
24b	1.30 (s; 9H), 4.44 (br; 4H), 7.08–7.18 (m; 4H), 7.21–7.32 (m; 4H), 7.67 (s; 1H), 7.70–7.80 (m; 6H)	29.6, 31.6, 35.0, 104.8, 105.1, 119.5, 121.8, 121.9, 121.9, 122.4, 122.5, 124.8, 124.8, 124.9, 125.0, 125.4, 127.0, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 149.8
25b	2.63 (s; 6H), 4.48 (br; 4H), 7.02–7.16 (m; 6H), 7.24–7.58 (m; 2H), 7.70–7.80 (m; 6H)	27.4, 29.8, 29.9, 105.5, 107.7, 120.4, 121.9, 122.6, 123.4, 124.9, 125.3, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 129.3, 137.6
26b	4.23–4.27 (m; 2H), 4.35–4.60 (m; 4H), 6.67 (dd; 1H) [7.3, 1.0], 7.05–7.35 (m; 12H), 7.72–7.83 (m; 7H)	29.8, 30.0, 36.6, 105.9, 113.1, 120.4, 121.8, 122.1, 123.0, 123.4, 124.9, 125.1, 125.4, 125.6, 126.7, 127.7, 128.2, 128.3, 128.8, 130.0, 138.6, 140.2, 141.7, 142.6
27b	4.49–4.55 (m; 2H), 4.68–4.80 (m; 2H), 7.10–7.21 (m; 4H), 7.29–7.53 (m; 8H), 7.84–7.97 (m; 4H), 8.07 (d; 1H) [8.2], 8.78 (d; 1H) [8.1]	n.b. ^b

Tabelle 2 (fortsetzung)

	δ (^1H) [$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ in Hz]	δ (^{13}C)
29b	4.42–4.60 (m; 4H), 7.15–7.29 (m; 4H), 7.39–7.50 (m; 4H), 7.61–7.83 (m; 6H), 7.89 (d; 1H) [8.4], 8.05 (d; 1H) [8.7], 8.26 (d; 1H) [8.7], 8.38 (d; 1H) [8.4]	29.2, 30.2, 105.5, 110.5, 118.8, 120.1, 123.0, 123.3, 123.5, 123.8, 124.6, 124.9, 125.1, 125.4, 125.6, 126.2, 126.3, 126.5, 126.6, 126.7, 127.6, 128.3, 128.4, 128.5, 129.4, 129.5, 130.2, 130.5, 130.9, 137.2
30b	4.54–4.70 (m; 4H), 7.17–7.27 (m; 4H), 7.59–7.70 (m; 2H), 7.75 (s; 2H), 7.79 (d; 2H) [7.4], 7.95 (d; 2H) [8.1], 7.98–8.02 (m; 2H)	29.7, 30.7, 119.9, 120.2, 120.7, 125.5, 126.8, 127.1, 128.1, 128.7 ^c

^a In CDCl_3 .^b Nicht bestimmt aufgrund zu geringer Löslichkeit in CD_2Cl_2 .^c Aufgrund zu geringer Löslichkeit keine chem. Verschiebung der quartären Kohlenstoffatome bestimmt.

2.4. Polymerisation von Ethylen und Vergleich der katalytischen Eigenschaften

Nach der Aktivierung mit MAO wurde eine Auswahl der dargestellten *ansa*-Bis(flourenyliden)zirconiumdichloridkomplexe unter vergleichbaren Bedingungen in der

homogen katalysierten Polymerisation von Ethylen in Pentan getestet (Abb. 3). Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse aller Polymerisationsversuche. Zum Vergleich enthält Tabelle 3 auch die unter analogen Bedingungen gewonnenen Daten vergleichbarer Katalysatorsysteme [10,11,21].

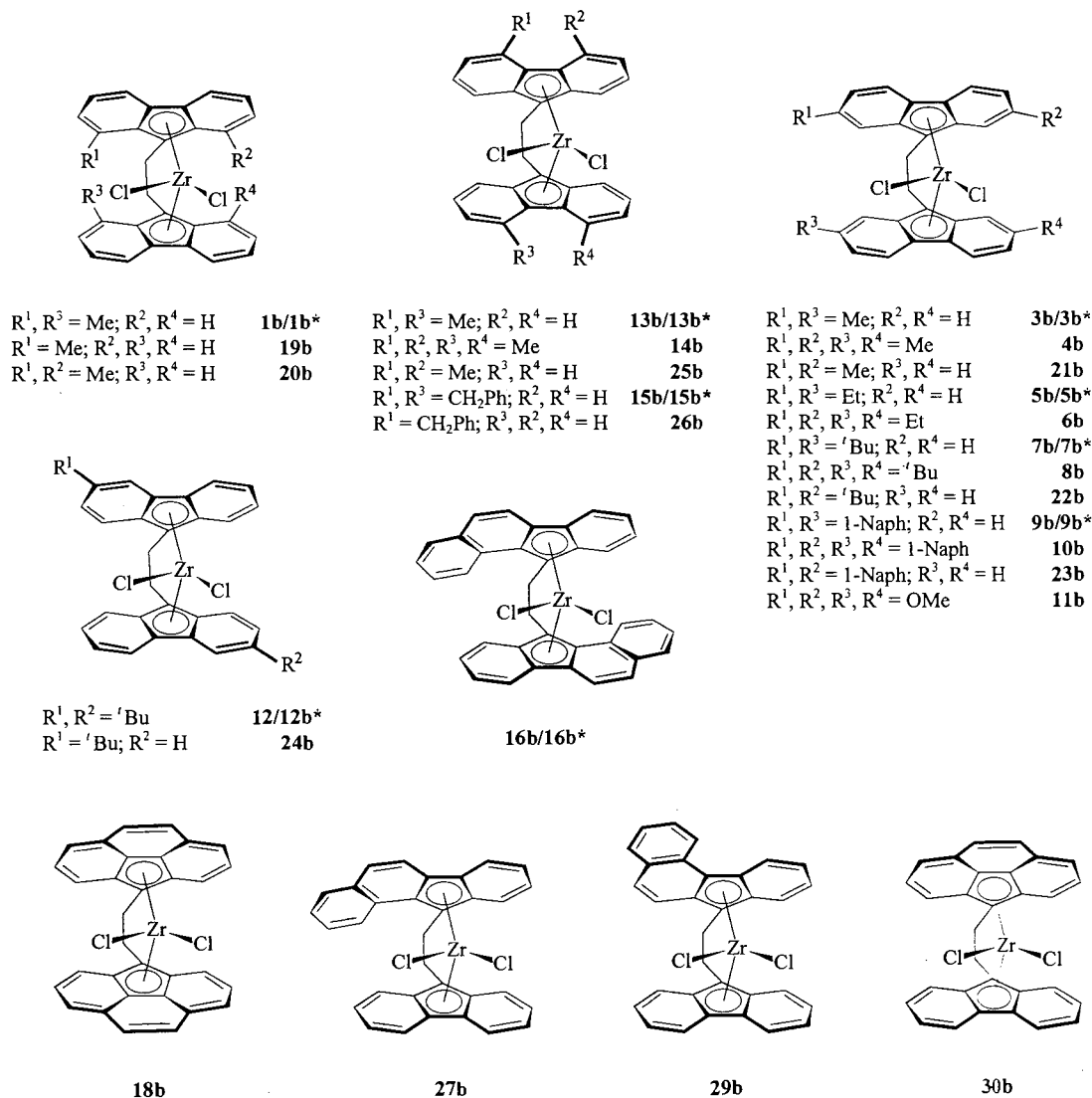
Abb. 3. Übersicht der dargestellten *ansa*-Bis(flourenyliden)zirconiumdichloridkomplexe.

Tabelle 3
 Polymerisations- und Polymerdaten der Ethylenpolymerisation

Komplex ^a	Aktivität ^b [kg PE·(mmol M h) ⁻¹]	\bar{M}_n [10 ³ g mol ⁻¹]	T_m ^c [°C]	
FEFZrCl ₂	[11]	420	620	140.6
F(CHBu)FZrCl ₂	[21]	21	98	133.5
1,1'-Me ₂ FEFZrCl ₂	1b/1b*	221	270	134.1
2,2'-Me ₂ FEFZrCl ₂	3b/3b*	217	610	140.0
2,2',7,7'-Me ₄ FEFZrCl ₂	4b	214	680	142.8
2,2',7,7'-Et ₄ FEFZrCl ₂	6b	189	830	132.1
2,2'-i-Bu ₂ FEFZrCl ₂	7b/7b*	415	370	134.3
2,2',7,7'-i-Bu ₄ FEFZrCl ₂	8b	613	93	130.1
2,2'-(1-Naph) ₂ FEFZrCl ₂	9b/9b*	375	510	135.7
2,2',7,7'-(1-Naph) ₄ FEFZrCl ₂	10b	666	270	135.3
2,2',7,7'-(MeO) ₄ FEFZrCl ₂	11b	3	112	138.3
3,3'-i-Bu ₂ FEFZrCl ₂	12b/12b*	401	400	136.3
4,4'-Me ₂ FEFZrCl ₂	13b/13b*	2 408	610	139.4
4,4',5,5'-Me ₄ FEFZrCl ₂	14b	2 602	440	135.1
4,4'-(PhCH ₂) ₂ FEFZrCl ₂	15b/15b*	1 464	610	139.2
Bz[a] ₂ FEFZrCl ₂	16b/16b*	315	205	135.8
Bz[def] ₂ FEFZrCl ₂	18b	485	570	142.2
Bz[c] ₂ FEFZrCl ₂	[20]	1478	350	138.3
1-MeFEFZrCl ₂	19b	343	390	138.6
1,8-Me ₂ FEFZrCl ₂	20b	210	200	135.6
2,7-Me ₂ FEFZrCl ₂	21b	125	575	132.0
2,7'-i-Bu ₂ FEFZrCl ₂	22b	568	985	132.2
2,7-(1-Naph) ₂ FEFZrCl ₂	23b	693	760	139.3
3'-i-BuFEFZrCl ₂	24b	460	490	132.3
4,5'-Me ₂ FEFZrCl ₂	25b	1 965	240	139.7
4-(PhCH ₂)FEFZrCl ₂	26b	562	510	129.6
Bz[a]FEFZrCl ₂	27b	180	320	134.6
Bz[c]FEFZrCl ₂	29b	941	430	136.8
Bz[def]FEFZrCl ₂	30b	279	1050	138.2
Cp ₂ ZrCl ₂		137	290	139.9

^a FEF = C₁₃H_{8-n}R_n(CH₂)₂C₁₃H_{8-n}R_n (n = 0–2); die Abkürzungen bezeichnen Position und Anzahl der Substituenten R.

^b T_p = 60°C; [Al]/[Zr] = 20 000:1; in Pentan; 1h.

^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC).

Die Produktivität der C₂-verbrückten Katalysatorvorstufen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Größe und v.a. der Position der Substituenten am Ligandengerüst.

Bis(fluorenyliden)komplexe mit Alkylgruppen in den Positionen 2 bzw. 2,7 des Fluorenylfragmentes zeigen gewöhnlich eine geringere Polymerisationsaktivität als die entsprechende unsubstituierte Stammverbindung [1,2 - Bis(9 - fluorenyliden)ethandiy]zirconiumdichlorid [11]. Sperrige Substituenten in diesen Positionen führen dagegen zu Katalysatorsystemen, die vergleichsweise höhere Aktivitäten aufweisen und zur Bildung von Polymeren mit geringerem Molekulargewicht tendieren. Ausnahmen stellen die nur an einem Fluorenylfragment 2,7-disubstituierten Komplexe [1-(2,7-di-*tert*-butyl-9-fluorenyliden)-2-(9-fluorenyliden)ethandiy]zirconiumdichlorid (**22b**) und [1-(2,7-di(1-naphthyl)-9-fluorenyliden)-2-(9-fluorenyliden)-ethandiy]zirconiumdichlorid (**23b**) dar. Die Ursache des vergleichsweise geringen Molekulargewichtes des Polyethylens, das mit dem System **8b**/MAO erhalten wird, konnte nicht geklärt werden.

Substituenten in den Positionen 4 bzw. 4,5 führen zu einer signifikanten Erhöhung der Produktivität. Durch die Substitution dieser Positionen vergrößert sich der Abstand zwischen dem Metallocenmonoalkylkation und dem komplexen MAO-Anion [41–43]. Da das kationische Metallfragment erst durch die Separierung des Kontaktionspaares in die polymerisationsaktive Spezies übergeht [9], sind entsprechend substituierte

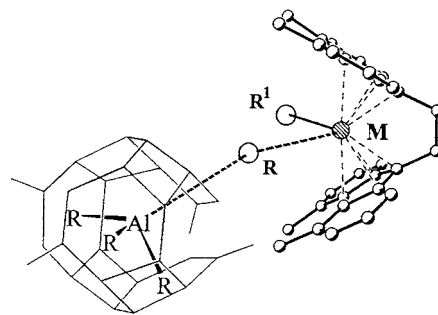


Abb. 4. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen MAO [41–43] und 4,4',5,5'-substituierten Metallocenkatalysator (R' = Alkyl; R = Me; M = Zr) (nicht maßstabsgetreu).

Komplexe hochaktive Katalysatorsysteme. Abb. 4 gibt die vermutete Wechselwirkung zwischen komplexem MAO-Anion und dem aktiven Metallocenfragment schematisch wieder. [1,2-Bis(4,5-dimethyl-9-fluorenyliden)ethandiy]zirconiumdichlorid (**14b**) stellt in Verbindung mit MAO das bislang aktivste Katalysatorsystem für die homogen katalysierte Polymerisation von Ethylen dar und zeigt die nahezu doppelte Aktivität des vor kurzem vorgestellten Systems *rac/meso*-[1,2-Bis(-benzo[c]-11-fluorenyliden)ethandiy]zirconiumdichlorid/MAO ([20], Abb. 4).

Die Substitution der Positionen 1 bzw. 1,8 am Fluorenylfragment des verbrückten Liganden führt zu Katalysatorvorstufen, die Ethylen mit geringerer Produktivität polymerisieren als der entsprechende unsubstituierte Komplex. Dies kann auf eine veränderte Geometrie des Ligandensystems zurückgeführt werden, da Substituenten in den brückennahen Positionen 1 und 8 vermutlich den Diederwinkel beeinflussen. In gleicher Weise wirkt sich der verringerte Öffnungswinkel auf das Molekulargewicht aus; die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion nimmt bei gleichbleibenden Geschwindigkeiten der Abbruchreaktionen ab, und das Molekulargewicht sinkt.

Die Methoxygruppen von **11b** sind für die geringe Polymerisationsaktivität verantwortlich, weil das Sauerstoffatom als Lewisbase das Lewisäurezentrum Zirconium irreversibel blockieren kann.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Argonatmosphäre und Anwendung der Schlenktechnik. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Diethylether, Toluol) bzw. über $\text{CaH}_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ getrocknet. NMR-Spektren wurden routinemäßig mit Hilfe eines Bruker ARX 250-Spektrometers aufgenommen. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25°C vermessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ^1H -NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für Chloroform- d_1 , $\delta = 5.32$ ppm für Dichlormethan- d_2) und in ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform- d_1 , $\delta = 53.8$ ppm für Dichlormethan- d_2). Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH7-Massenspektrometer (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV) aufgenommen.

3.1. Darstellung der verbrückten Ligandvorstufen

$\text{C}_{13}\text{H}_{9-n}\text{R}_n(\text{CH}_2)_2\text{C}_{13}\text{H}_{9-n}\text{R}_n$ ($n = 0-2$; $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $-(\text{CH})_4-$, $-\text{OCH}_3$) (**1a–18a**)

Eine Lösung von 11.6 mmol des entsprechenden Flu-

orenderivates in 100 ml Diethylether wurden, mit 7.25 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und mindestens 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 0.50 ml (5.8 mmol) 1,2-Dibromethan zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Die Isolierung des jeweiligen Produktes hing von dessen Löslichkeit ab: bei etherlöslichen Ligandvorstufen wurde mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert, und die Lösung bei -20°C kristallisiert. Schwerlösliche Ligandvorstufen wurden nach der Hydrolyse mit Methanol abfiltriert, sukzessive mit Methanol, Diethylether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: 70–85%.

3.2. Darstellung der verbrückten Ligandvorstufen

$\text{C}_{13}\text{H}_{9-n}\text{R}_n(\text{CH}_2)_2\text{C}_{13}\text{H}_9$ ($n = 0-2$; $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $-(\text{CH})_4-$, $-\text{OCH}_3$) (**19a–30a**)

Eine Lösung von 4.8 mmol des entsprechenden Fluorenderivates in 50 ml Diethylether wurde mit 3.00 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und mindestens 4 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.31 g (4.8 mmol) 1-Brom-2-(9-fluorenyl)ethan^[35] zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hing von der Löslichkeit des jeweiligen Produktes ab: bei etherlöslichen Ligandvorstufen wurde mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert, und die Lösung bei -20°C kristallisiert. Schwerlösliche Ligandvorstufen wurden nach der Hydrolyse mit Methanol abfiltriert, sukzessive mit Methanol, Diethylether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: 60–80%.

3.3. Darstellung der ansa-Bis(fluorenyliden)zirconiumdichloridkomplexe $[\text{C}_{13}\text{H}_{8-n}\text{R}_n-(\text{CH}_2)_2\text{C}_{13}\text{H}_{8-n}\text{R}_n]\text{ZrCl}_2$ ($n = 0-2$; $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $-(\text{CH})_4-$, $-\text{OCH}_3$) (**1b–30b**)

Eine Suspension oder Lösung von 3.0 mmol der jeweiligen Ligandvorstufe in 50 ml Diethylether wurde mit 3.75 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und mindestens 4 h bei RT gerührt. Dann wurden 3.0 mmol Zirconiumtetrachlorid zugegeben und 8 h bei RT gerührt. Die Isolierung richtete sich nach der Löslichkeit des jeweiligen Produktes: etherlösliche Komplexe wurden direkt über Natriumsulfat filtriert und aus Diethylether oder *n*-Hexan kristallisiert. Bei etherunlöslichen Metallocendichloridkomplexen wurde das Reaktionsgemisch über Natriumsulfat filtriert, der Rückstand mit Methylenchlorid oder Toluol extrahiert und bei -20 oder -78°C kristallisiert. Ausbeuten: 50–70%.

3.4. Aktivierung der Metallocendichloridkomplexe

Zwischen 1.0–5.0 mg der Katalysatorvorstufe wurden zur Aktivierung mit der berechneten Menge MAO ($[\text{Zr}]/[\text{Al}] = 1:5000$) versetzt. Die Katalysatorlösung wurde durch Zugabe von Toluol auf 0.2 bis 20.0×10^{-6} mol/ml verdünnt und jeweils 5 ml dieser Lösungen innerhalb 60 min zur Polymerisation von Ethylen verwendet.

3.5. Polymerisation von Ethylen

In einem 1-l Büchi-Laborreaktor wurden 500 ml Pentan vorgelegt und mit MAO-Lösung (30 Gew. % in Toluol, 13 Gew. % Al) versetzt, so daß ein Verhältnis $[\text{Zr}]/[\text{Al}] = 1:20000$ im Reaktor vorlag. Nach 20–30 min wurde mit der Katalysatorlösung versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach dem Erreichen einer Innentemperatur von 55°C wurde ein Ethylen-Druck (99.98% Ethylen, über Aluminiumoxid vorgetrocknet) von 10 bar angelegt, 1 h gerührt, und die Reaktion durch Entspannen des Druckes im Reaktor beendet. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet.

3.6. Polymeranalytik

Das Molekulargewicht der Polyethylenproben wurde mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $135(\pm 0.1)^\circ\text{C}$ bestimmt. Für die Bestimmung von \bar{M}_n standen Eichkurven für drei verschiedene Konzentrationen zur Verfügung ($c = 0.3, 1.0$ und 30.0 g l^{-1}).

Die Schmelzpunkte der Polyethylenproben wurden mit Hilfe eines Netzsch DSC 200 ermittelt; folgendes Temperaturprogramm wurde angewandt: (1) Aufheizphase (20 K min^{-1}) von 40 auf 200°C , isotherme Phase (3 min), Abkühlphase (-20 K min^{-1}) auf 40°C , (2) Aufheizphase (20 K min^{-1}) von 40 auf 200°C . Als Schmelzpunkt wurde das Maximum des endothermen Schmelzpeaks der 2. Aufheizphase angegeben. Die Temperatur wurde linear bezüglich des Schmelzpunktes von Indium (429.78 K) korrigiert.

Anerkennung

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Phillips Petroleum Company, Bartlesville/OK, USA. Unser Dank gilt ebenso der Witco GmbH, Bergkamen, Deutschland, für die kostenlose Bereitstellung der MAO-Lösung.

Literatur

[1] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A.

- Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 630.
- [2] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [3] F.R.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233.
- [4] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1413.
- [5] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255.
- [6] A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* 435 (1992) 299.
- [7] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* 14 (1990) 499.
- [8] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1511.
- [9] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1995) 1143.
- [10] H.G. Alt, S.J. Palackal, K. Patsidis, M.B. Welch, R.L. Geerts, E.T.Y. Hsieh, M.P. McDaniel, G.R. Hawley, P.D. Smith, Phillips Petroleum Co., *Eur. Pat. Appl.* 0524624 A2 (1992).
- [11] H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 47 (1994) 113.
- [12] B. Rieger, G. Jany, *Chem. Ber.* 127 (1994) 2417.
- [13] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 514 (1996) 45.
- [14] J. Okuda, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1649.
- [15] L.-N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* 3 (1984) 740.
- [16] R.N. Biagoni, I.M. Lorkovic, J. Skelton, J.B. Hartung, *Organometallics* 9 (1990) 547.
- [17] M. Bochmann, S.J. Lancaster, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *Organometallics* 12 (1993) 4718.
- [18] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 541 (1997) 3.
- [19] K. Patsidis, H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 63.
- [20] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 512 (1996) 51.
- [21] B. Peifer, M.B. Welch, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 544 (1997) 115.
- [22] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 522 (1996) 39.
- [23] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 525 (1996) 15.
- [24] A. Tsuge, T. Yamasaki, T. Moriguchi, T. Matsuda, Y. Nagano, H. Nago, S. Mataka, S. Kajigaeshi, M. Tashiro, *Synthesis* (1993) 205.
- [25] E.H. Huntress, I.S. Clief, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 2559.
- [26] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, M. Noguchi, *Synthesis* (1984) 335.
- [27] M.D. Barnett, G.H. Daub, F.N. Hayes, D.G. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4583.
- [28] H.O. Wirth, K.H. Gönner, R. Stück, W. Kern, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 30.
- [29] R. Knorr, A. Schnegg, E. Lattke, E. Räßle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3490.
- [30] H.G. Alt, R. Zenk, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 514 (1996) 257.
- [31] T.P.C. Mulholland, G. Ward, *J. Chem. Soc.* (1956) 2415.
- [32] A.K. Sarkar, A. Chatterjee, B. Bandyopadhyay, *Tetrahedron* 32 (1976) 65.
- [33] R.D. Haworth, P.B. Tinker, *J. Chem. Soc.* (1955) 911.
- [34] S. Kajigaeshi, K. Kobayashi, S. Kurata, A. Kitajima, F. Nakahara, H. Nago, A. Nishiida, S. Fujisaki, *Nippon Kagaku Kaishi* (1989) 2052.
- [35] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 97.
- [36] R.C. Fuson, F.W. Wassmundt, *J. Org. Chem.* 78 (1956) 5409.

- [37] A. Streitwieser Jr., S.M. Brown, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 904.
- [38] D. Nightingale, H.E. Heiner, H.E. French, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1875.
- [39] M. Yoshida, M. Minabe, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2179.
- [40] S.J. Palackal, Dissertation, Universität Bayreuth 1991.
- [41] H. Sinn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 97 (1995) 27.
- [42] M.R. Mason, J.M. Smith, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4971.
- [43] A.R. Barron, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 97 (1995) 15.