

**Zweikernige Metallocenkomplexe als
Katalysatorvorstufen für die homogene und
heterogene α -Olefinpolymerisation**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für
Biologie, Chemie und Geowissenschaften der
Universität Bayreuth

vorgelegt von
Matthias W. Deppner
aus Mistelbach

2002

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung der Arbeit: 11. Dezember 2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 12. März 2003

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. P. Morys
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. G. Alt
2. Gutachter:	Prof. Dr. A. Müller
	Prof. Dr. R. Schobert
	PD Dr. M. Gradzielski

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2000 bis Juli 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt

möchte ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung danken. Sein Interesse, seine Hilfsbereitschaft, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Phillips Petroleum Company danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Max Herberhold danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Mein besonderer Dank gilt meiner langjährigen Studien- und Laborkollegin Andrea Licht für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und Ihre große Hilfe bei Problemen.

Großer Dank gilt Ralf Burger, der im Rahmen seiner Zulassungsarbeit einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat. Ebenso möchte ich Marc Weiser für sein Engagement im Rahmen des Vertiefungspraktikums danken.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Laborkollegen Herrn Dr. Saqib Ali, Stefan Bayer, Moazzam Bhatti, Ingrid Böhmer, Markus Helldörfer, Alexandra Jakob, Irmin Kolb, Katharina Schneider und Wolfgang Uebersezig, ebenso allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis.

Herrn Doktor Christian Erdelen danke ich herzlich für die Aufnahme der zahlreichen Hochtemperatur-Gelpermeationschromatogramme.

Außerdem möchte ich den Herren Michael Gläßner und Dr. Josef Reiner für die Aufnahme zahlreicher MS-Spektren danken sowie Herrn Dr. Wolfgang Milius für seine Bemühungen geeignete Kristalle zu finden.

Für die große Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Aufgaben möchte ich mich bei Frau Marlies Schilling bedanken.

Schließlich danke ich Bettina Ullmann und Herrn Dr. Oleg Tok sowie allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II für die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie
und
Anahid

Abkürzungsverzeichnis

α	Kristallinitätsgrad
[¹], [²]	Literaturangaben
1, 2, 3	synthetisierte Verbindungen (laufend nummeriert)
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
Bu	Butyl
°C	Grad Celsius
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	substituiertes Cyclopentadienyl
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
C _s , C ₂	Symmetriegruppen
δ	chemische Verschiebung in ppm
ΔH_m	Schmelzenthalpie [J/g]
d	Dublett
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
DSC	Differential Scanning Calorimetry
D	Polydispersitätsindex $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$
eV	Elektronenvolt
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Flu	Fluorenyl
gef.	gefunden
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HT-GPC	Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
Ind [#]	substituiertes Indenyl
ⁿ J	Kopplung über n Bindungen
m	Multipllett

m/e	Masse/Elementarladung
M	Metall
\overline{M}_η	Viskositätsmittel des Molekulargewichts
\overline{M}_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
\overline{M}_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
$M^{+\bullet}$	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
n-BuLi	n-Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
P	Polymerkette
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PHT	Partiell Hydrolysiertes Trimethylaluminium
PP	Polypropylen
p-TsOH	para-Toluolsulfonsäure
<i>rac</i>	racemisch
rel.	relativ
s	Sekunde oder Singulett (in NMR-Tabellen)
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
t_p	Polymerisationszeit
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylaluminium
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
T_m	Peakmaximum der Aufheizkurve
T_p	Polymerisationstemperatur

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Problemstellung.....	1
Allgemeiner Teil.....	8
1. Allgemeine Synthesemethoden zur Darstellung der unverbrückten, zweikernigen Metalloccenkomplexe	8
2. Synthese und Charakterisierung der Halbsandwichkomplexe	11
2.1 Synthese und Charakterisierung der in 1-Position substituierten Inden- derivate 1-3	11
2.2 Synthese und Charakterisierung der in 2-Position substituierten Inden- derivate 4-7	12
2.3 Synthese und Charakterisierung der tributylstannylsubstituierten Inden- derivate 8-14	13
2.4 Synthese und Charakterisierung der ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadien- derivate 15a,b	14
2.5 Synthese und Charakterisierung der trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivate 16a-c	15
2.6 Synthese und Charakterisierung der Halbsandwichkomplexe 17-23 vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ bzw. $(\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3)_2$	16
2.7 Synthese und Charakterisierung des Halbsandwichkomplexes 24 vom Typ $\text{Cp}^{\#}\text{MCl}_3$	17
3. Synthese und Charakterisierung der unverbrückten, zweikernigen Metalloccenkomplexe	18
3.1 Synthese und Charakterisierung der symmetrischen, zweikernigen Metalloccenkomplexe.....	18
3.1.1 Alkylidenverbrückte Bisfluorenylkomplexe vom Typ $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Flu})(\text{CH}_2)_n(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$	18
3.1.1.1 Synthese und Charakterisierung der α,ω -Bis(fluorenyl)alkan- ligandvorstufen 25-28	18

3.1.1.2	Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkylidenverbrückten Bisfluorenylkomplexe 29-32	19
3.1.2	Alkylidenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe vom Typ (Cp')ZrCl ₂ [(Cp)(CH ₂) _n (Cp)]ZrCl ₂ (Cp') bzw. (Ind [#])ZrCl ₂ [(Cp)(CH ₂) _n (Cp)]ZrCl ₂ (Ind [#])....	22
3.1.2.1	Synthese und Charakterisierung der α,ω-Bis(cyclopentadienyl)alkanligandvorstufen 33a-c	22
3.1.2.2	Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkylidenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexe 34-36	23
3.1.3	Alkylidenverbrückte Bisindenylkomplexe vom Typ (Cp')ZrCl ₂ [(Ind)(CH ₂) _n (Ind)]ZrCl ₂ (Cp') bzw. (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind)(CH ₂) _n (Ind)]ZrCl ₂ (Ind [#]).....	27
3.1.3.1	Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkylidenverbrückten Bisindenylkomplexe 37-42	27
3.2	Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe.....	35
3.2.1	Alkylidenverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe vom Typ (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind [#])(CH ₂) _n (Cp')]ZrCl ₂ (Ind [#]) und (Cp')ZrCl ₂ [(Ind [#])(CH ₂) _n (Cp')]ZrCl ₂ (Cp')	35
3.2.1.1	Synthese und Charakterisierung der α-(1-Indenyl)-ω-bromalkan-derivate 43-53	35
3.2.1.2	Synthese und Charakterisierung der α-(1-Indenyl)-ω-cyclopentadienylalkanligandvorstufen 54a,b-65a-c	36
3.2.1.3	Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkylidenverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe 66-119	37
3.2.2	Siliciumverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallkomplexe vom Typ (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind) SiMe ₂ (Cp)]ZrCl ₂ (Ind [#]).....	47
3.2.2.1	Synthese und Charakterisierung des substituierten Dimethylchlorsilanderivates 120	47
3.2.2.2	Synthese und Charakterisierung der Si-verbrückten Ligandvorstufen 121a,b	47
3.2.2.3	Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, siliciumverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallocenkomplexe 122-124	48
4.	Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, einkernigen, unverbrückten Metallocendichloridkomplexe.....	55

4.1	Asymmetrische, alkylsubstituierte Bisindenyl- und (Cyclopentadienyl)(indenyl) zirconiumdichloridkomplexe.....	55
4.1.1	Synthese und Charakterisierung der pentylsubstituierten 1-Inden- bzw. Cyclopentadienderivate 125 und 126a,b	55
4.1.2	Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, pentylsubstituierten Bis(indenyl)- und (Cyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichloridkomplexe 127 und 128	56
5.	Katalytische Polymerisation von Ethylen und Propylen und Diskussion der polymeranalytischen Ergebnisse.....	57
5.1	Homogene Ethylenpolymerisation	58
5.1.1	Einfluss der Spacerkettenlänge auf die Polymerisationsaktivität.....	59
5.1.2	Einfluss von Substituenten an den unverbrückten Indenylliganden auf die Polymerisationsaktivität	60
5.1.3	Einfluss von unterschiedlichen, unverbrückten π -Liganden auf die Polymerisationsaktivität	62
5.1.4	Einfluss des Zentralmetalls auf die Polymerisationsaktivität und die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethylene	64
5.1.5	Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der verschiedenen zweikernigen Komplextypen	65
5.1.6	Steuerung der Katalysator- und Polymereigenschaften durch die Polymerisationstemperatur.....	68
5.1.7	Dichtemessungen.....	76
5.2	Homogene Propylenpolymerisation mit verschiedenen Cokatalysatoren	77
5.2.1	Polymerisationsaktivität und Molmassen.....	77
5.2.2	Taktizität der Polypropylene	79
5.3	Heterogene Polymerisation.....	84
5.3.1	Heterogene Polymerisation mit Braunkohle-, Kieselgel- und Microgel-PHT-Katalysatoren.....	85
5.3.2	Heterogene Polymerisation nach der Aktivierung mit MAO und Vorpolymerisation des Katalysators	89
5.4	Polymerisation mit Braunkohle als Additiv	92
	Experimenteller Teil.....	97

1. Allgemeine Arbeitstechniken	97
2. Physikalisch-chemische Messungen	97
2.1 NMR-Spektroskopie	97
2.2 Massenspektrometrie	98
2.3 Gaschromatographie	98
2.4 Viskosimetrie.....	98
2.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	99
2.6 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)	99
2.7 Dichtebestimmungen	99
2.8 Elementaranalyse.....	99
3. Synthesevorschriften	100
3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die in 1-Position substituierten Indenderivate 1-3	100
3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die in 2-Position substituierten Indenderivate 4-7	100
3.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die tributylstannylsubstituierten Inden- derivate 8-14	101
3.4 Synthesevorschrift für die ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivate 15a,b	101
3.5 Synthesevorschrift für die trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadien- derivate 16a,b	102
3.6 Allgemeine Synthesevorschrift für die Halbsandwichkomplexe 17-23 vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ bzw. $(\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3)_2$	102
3.7 Synthesevorschrift für den Halbsandwichkomplex 24 vom Typ $\text{Cp}^{\#}\text{MCl}_3$	103
3.8 Allgemeine Synthesevorschrift für die α,ω -Bis(fluorenyl)alkanligand- vorstufen 25-28	103
3.9 Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisfluorenylkomplexe 29-32 vom Typ $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Flu})(\text{CH}_2)_n(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$	103
3.10 Synthesevorschrift für die α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkanligandvorstufen 33a-c	104
3.11 Allgemeine Synthesevorschrift für die Biscyclopentadienylkomplexe 34-36 vom Typ $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$ bzw. $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$	104

3.12 Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisindenylkomplexe 37-42 vom Typ (Cp')ZrCl ₂ [(Ind)(CH ₂) _n (Ind)]ZrCl ₂ (Cp') bzw. (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind)(CH ₂) _n (Ind)]ZrCl ₂ (Ind [#])	105
3.13 Allgemeine Synthesevorschrift für die α-(1-Indenyl)-ω-bromalkan- derivate 43-53	105
3.14 Allgemeine Synthesevorschrift für die α-(1-Indenyl)-ω-cyclopentadienylalkan- ligandvorstufen 54a,b-61a,b und 64a,b	106
3.15 Allgemeine Synthesevorschrift für die α-(1-Indenyl)-ω-cyclopentadienylalkan- ligandvorstufen 62a,b-63a,b und 65a-c	106
3.16 Allgemeine Synthesevorschrift für die asymmetrischen, zweikernigen Metallo- cenkomplexe 66-119 vom Typ (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind [#])(CH ₂) _n (Cp')]ZrCl ₂ (Ind [#]) und (Cp')ZrCl ₂ [(Ind [#])(CH ₂) _n (Cp')]ZrCl ₂ (Cp').....	107
3.17 Synthesevorschrift für das substituierte Dimethylchlorsilanderivat 119	108
3.18 Synthesevorschrift für die Si-verbrückten Ligandvorstufen 120a,b	108
3.19 Allgemeine Synthesevorschrift für die asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe 122-124 vom Typ (Ind [#])ZrCl ₂ [(Ind)SiMe ₂ (Cp)]ZrCl ₂ (Ind [#]).....	108
3.20 Aktivierung der Metallocenkomplexe mit MAO	108
3.21 Homopolymerisation von Ethylen in Suspension.....	109
3.22 Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit MAO als Cokatalysator	109
3.23 Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator	109
3.24 Heterogene Polymerisation von Ethylen mit vorpolymerisierten Metallocenkomplexen.....	110
3.25 Heterogene Polymerisation von Ethylen mit dem Cokatalysatorsystem Kieselgel-, Braunkohle-, bzw. Microgel-PHT.....	110
Zusammenfassung	111
Summary	118
Literatur	125

Anhang	136
Tab. A1: ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Indenderivate 1-14 .	136
Tab. A2: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Cyclopentadienverbindungen 15a,b , 16 und des Halbsandwichkomplexes 24 .	138
Tab. A3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Bisfluorenylligandvorstufen 25-28 .	139
Tab. A4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der alkyliidenverbrückten Bisfluorenylkomplexe 29-32 .	140
Tab. A5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 1,5-Dicyclopentadienylpentan 33a-c .	141
Tab. A6: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der alkyliidenverbrückten Biscyclopentadienyl- komplexe 34-36 .	141
Tab. A7: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der alkyliidenverbrückten Bisindenyl- komplexe 37-42 .	142
Tab. A8: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Indenderivate 43-65a-c .	144
Tab. A9: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Metallocenkomplexe 66-119 .	147
Tab. A10: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Ligandvorstufen 120 und 121a,b .	160
Tab. A11: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Metallocenkomplexe 122-124 .	161
Tab. A12: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ligandvorstufen 125 und 126a,b .	161
Tab. A13: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Metallocenkomplexe 127 und 128 .	162
Tab. A14: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen und der polymeranalytischen Ergebnisse (HT-GPC).	162
Tab. A15: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen und der polymeranalytischen Ergebnisse (Viskosimetrie).	175
Tab. A16: Übersicht der DSC-Daten ausgewählter Polyethylene der homogenen Ethylenpolymerisation.	179
Tab. A17: Übersicht der homogenen Propylenpolymerisationen und der polymeranalytischen Ergebnisse.	185
Tab. A18: Übersicht der heterogenen Ethylenpolymerisationen mit PHT- Cokatalysatoren und der polymeranalytischen Ergebnisse.	186
Tab. A19: Übersicht der heterogenen Ethylenpolymerisationen mit vor- polymerisierten Katalysatoren und der polymeranalytischen Ergebnisse.	188
Tab. A20: Übersicht der Ethylenpolymerisationen mit oder ohne Braunkohle als Additiv und der polymeranalytischen Ergebnisse.	188

Einleitung und Problemstellung

Die Forschung an der Entwicklung makromolekularer Verbindungen läßt sich bis weit ins 19. Jahrhundert zurückverfolgen. E. Simon^[1] entdeckte bereits 1839, dass sich reines Styrol ohne Veränderung seiner relativen Zusammensetzung mit der Zeit zu einer festen Masse umsetzt. Aufgeklärt wurde der Mechanismus dieser radikalischen Polymerisation zum Makromolekül Polystyrol aber erst ca. hundert Jahre später^[2-4].

Während sich allmählich Staudingers^[5-10] grundlegendes Konzept der Makromoleküle zu etabliert begann, entwickelte der britische Konzern Imperial Chemical Industries (ICI) Mitte der dreißiger Jahre des 20. Jahrhunderts ein industrielles Verfahren zur Polyethylenherstellung. Durch die drastischen Bedingungen der radikalischen Hochdruckpolymerisation^[11] (Druck > 1000 bar, Temperatur > 200°C) wurde ein kurz- und langkettenverzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, low density polyethylene) erhalten. Energiesparender und damit billiger konnte Polyethylen nach der Entdeckung des sog. „Phillips-Katalysators“ (Chromoxid auf Kieselgel) durch Hogan und Banks^[12] Mitte der fünfziger Jahre erzeugt werden.

Etwa zur gleichen Zeit erkannte Ziegler^[13-16], dass Titanhalogenide in Verbindung mit Aluminiumalkylen bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck Ethylen katalytisch zu Polyethylenen mit relativ hohen Dichten (HDPE, high density polyethylene) und nur wenigen Verzweigungen polymerisieren. Auch die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen wie z.B. Propylen war auf diesem Weg möglich, wie Natta^[17-19] wenig später zeigen konnte. Die verwendeten heterogenen „multi-site“-Katalysatoren erschweren es jedoch einheitliche, maßgeschneiderte Polymere zu erhalten, da viele verschiedene katalytische Zentren an der Bildung der Polymere beteiligt sind. Um möglichst definierte Polymere reproduzierbar darstellen zu können, wurde deshalb an der Entwicklung von sog. „single-site“-Katalysatoren, mit identischen, katalytisch aktiven Zentren gearbeitet. Breslow und Newburg^[20] sowie Natta^[21] entdeckten Ende der fünfziger Jahre das System Titanocendichlorid/Aluminiumalkyl, dessen Polymerisationsaktivitäten allerdings gering waren.

Ein Durchbruch gelang mit der Entdeckung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator durch Sinn und Kaminsky^[22,23] Anfang der achtziger Jahre. Durch die Kombination von Metallocendichloridkomplexen mit MAO erhält man hochaktive Polymerisationskatalysatoren.

Bei der Aktivierungsreaktion methyliert MAO zuerst den Metallocendichloridkomplex (Abbildung 1). Vom entstandenen Metallocendimethylkomplex^[24,25] wird durch Lewis-acide

Aluminiumzentren ein Methylanion abstrahiert^[26] und es entsteht ein Metallocenmonomethylkation^[27-34] mit einer freien Koordinationsstelle am Zentralmetall. Das Metallocenmonomethylkation wird als die aktive Spezies angesehen^[29,31,32,34-36] und stabilisiert sich durch schwache Ionenpaarwechselwirkungen mit dem MAO-Gegenion. An der freien Koordinationsstelle des elektronisch und koordinativ ungesättigten Metallocenmonomethylkations kann sich ein Olefin anlagern. Nach der Übertragung der Methylgruppe auf das Olefin, was formal einer Insertion des koordinierten Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung entspricht, entsteht erneut eine freie Koordinationsstelle. Durch wiederholte Anlagerung und Insertion von Olefinen entsteht schließlich das Polymer.

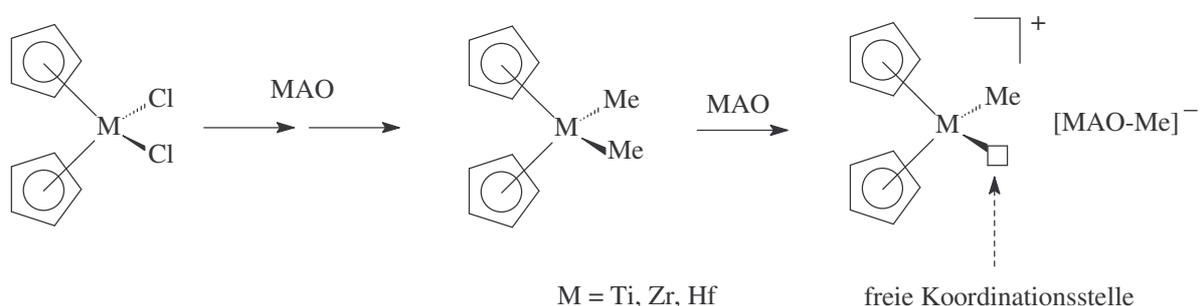


Abb. 1: Schema zur Aktivierung von Metallocendichloridkomplexen mit MAO als Cokatalysator.

NMR-spektroskopische Untersuchungen^[37] und Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)^[38] belegen die Entstehung von Metallocenmonomethylkationen in einer aktivierten Metallocendichlorid/MAO-Lösung. Die Synthese und Charakterisierung MAO-freier polymerisationsaktiver Katalysatoren^[39-46] stützt ebenfalls die Annahme, dass ein kationischer Komplex als die eigentlich aktive Spezies angesehen werden muß (Abbildung 2).

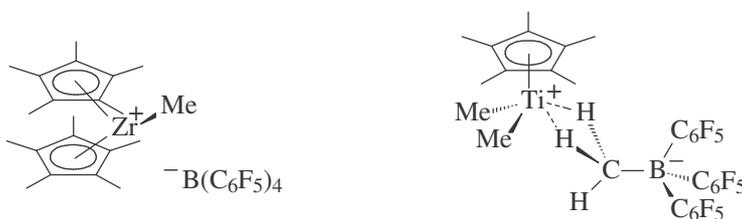


Abb. 2: MAO-freie Katalysatoren.

Der Cokatalysator MAO ist ein Teilhydrolysat von Trimethylaluminium^[47-49]. Man nimmt an, dass lineare und cyclische $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_x$ -Einheiten ($x = 5-20$) vorliegen^[50-58], die in einem

dynamischen Gleichgewicht stehen. An der Umlagerung^[56,59] der verschiedenen MAO-Spezies ist freies Trimethylaluminium^[52] beteiligt, das in MAO-Lösungen in geringem Anteil vorhanden ist.

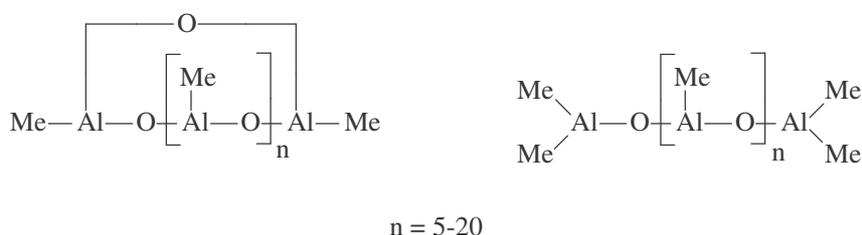


Abb. 3: Mögliche MAO-Strukturen.

Dieses Modell wurde weiterentwickelt, da quantenmechanische Berechnungen für $(\text{MeAlO})_n$ Oligomere zeigen, dass dreidimensionale Käfigstrukturen stabiler als cyclische sind^[60]. Sinn^[59] und Barron^[56-58,61] entwickelten einen Strukturvorschlag für die MAO-Spezies bei dem ein monomeres Trimethylaluminiummolekül im Innern eines $[\text{Al}_{16}\text{O}_{12}\text{Me}_{24}]$ -Käfigs sitzt und mit dem Metallocendimethylkomplex in Wechselwirkung tritt. Durch Adduktbildung des Trimethylaluminiums mit einem Methylanion des Metallocendimethylkomplexes kommt es zur Ausbildung ionischer und schwach koordinativer Bindungen (μ_2 -Me-Gruppe).

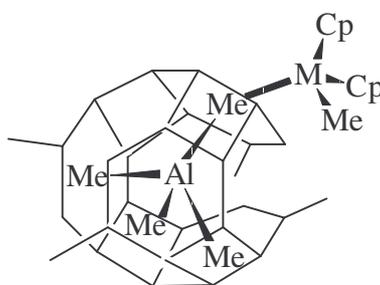


Abb. 4: Strukturvorschlag von MAO nach Sinn^[59].

Auch wenn der Cokatalysator MAO Gleichgewichtsreaktionen unterliegt, handelt es sich aufgrund der definierten Metallocenkomplexstruktur bei diesen Systemen um „single-site“-Katalysatoren. Zwischen der Struktur des Katalysators und den Eigenschaften des erhaltenen Polymers, wie etwa Molekulargewicht oder Taktizität, kann ein direkter Zusammenhang hergestellt werden. Beispielsweise kann unter Verwendung von geeigneten chiralen Metallocenkatalysatoren Propylen stereoregulär polymerisiert werden. Der C_2 -symmetrische rac-[1,2-Bis(η^5 -1-indenyliden)ethyliden]zirconiumdichloridkomplex von Brintzinger^[62-64] erzeugt isotaktisches Polypropylen, während der C_5 -symmetrische [2-(η^5 -Cyclopentadien-1-

yliden)-2-(η^5 -9-fluorenyliden)-1-methylethyliden]zirconiumdichloridkomplex von Ewen und Razavi^[65] syndiotaktisches Polypropylen produziert.

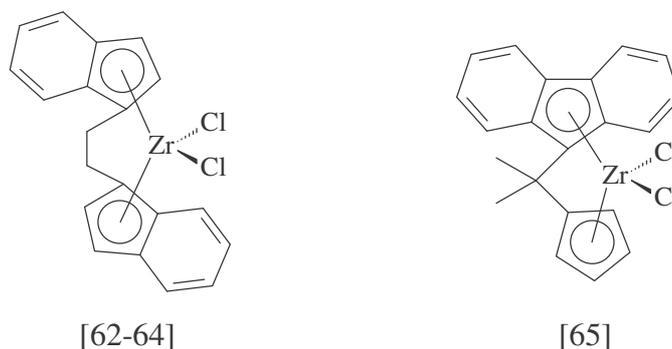


Abb. 5: Katalysatorvorstufen für die isotaktische^[62-64] bzw. syndiotaktische^[65] Propylenpolymerisation.

Aufgrund der Struktur-Wirkungs-Beziehung ist es möglich durch „Rational Catalyst Design“ eine gezielte Abstimmung des Systems Katalysator/Polymer vorzunehmen^[62,64,66-69]. Allerdings werden bei der Polymerisation von Olefinen mit „single-site“-Katalysatoren Polymere mit einem meist sehr kleinen Polydispersitätsindex ($D \approx 2-4$ ^[70,71]) erhalten. Weiterverarbeitung und Formgebung in Extrusions- und Spritzgußprozessen werden erschwert^[72,73], was die Attraktivität solcher Katalysatorsysteme für den industriellen Einsatz in bestimmten Anwendungsbereichen deutlich herabsetzt. Daher wurde nach Möglichkeiten gesucht, den Polydispersitätsindex zu erhöhen.

Gleichartige Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten können gemischt werden. Dies verursacht jedoch zusätzliche Kosten, da die Polymere erst einzeln hergestellt und dann in einem geeigneten Verfahren vermengt werden müssen.

Ebenfalls nur begrenzt erfolgreich ist es, bereits während der Polymerisation ein Gemisch verschiedener „single-site“-Katalysatoren einzusetzen, um die Polydispersität der Polymere zu erhöhen. Heiland und Kaminsky^[74] haben z.B. eine Mischung von $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ und dem analogen Hafniumkomplex für die Polymerisation von Ethylen verwendet. Bei industrierelevanten, höheren Polymerisationstemperaturen wurde das Polymer jedoch fast ausschließlich von dem Zirconiumkatalysator gebildet. Schwierigkeiten beim gleichzeitigen Einsatz von verschiedenen „single-site“-Katalysatoren treten auch hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse^[75] auf bzw. oftmals verhalten sich die Mischungen nicht so, wie es durch eine bloße Addition der Einzelkomponenten zu erwarten wäre^[76]. Zum Teil wurde auch keine oder nur eine geringe Molekulargewichtsverbreiterung

festgestellt^[75] und man muß zusätzliche Polymerisationsparameter verändern oder Wasserstoff zusetzen, um den Polydispersitätsindex zu erhöhen^[77].

Ein eleganter Weg zur Lösung des Problems der zu engen Molmassenverteilung ist die Entwicklung von Metallocenkatalysatoren, die zwei unterschiedliche Polymerisationszentren in einem Molekül enthalten. Durch den Einsatz geeigneter „dual-site“-Katalysatoren wird in einem Polymerisationsschritt ein Polymer mit höheren Polydispersitäten erhalten, als bei der Verwendung eines einzelnen oder einer Mischung von verschiedenen „single-site“-Katalysatoren^[78,79]. Daher beschäftigt sich der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit mit der Synthese und der homogenen Polymerisation von „dual-site“-Katalysatoren.

Da sich allerdings bei der homogenen Polymerisation das gebildete Polymer an der als Kristallisationsfläche wirkenden Reaktorwand abscheidet (fouling), wird ein industrieller Einsatz unmöglich gemacht. Eine thermische Kontrolle des exothermen Polymerisationsprozesses und eine kontinuierliche Prozeßführung sind nicht gewährleistet. Bei der technischen Anwendung müssen deshalb Metallocenkatalysatoren heterogenisiert werden, da sich dann das entstehende Polymer auf der Katalysatoroberfläche und nicht mehr an der Reaktorwand abscheidet.

Metallocenkomplexe können zur Heterogenisierung auf organischem (z.B. funktionalisiertes Polystyrol^[80]) oder anorganischem Trägermaterial (z.B. Kieselgel^[81,82]) chemisch gebunden und anschließend mit MAO aktiviert werden.

Auch der Cokatalysator kann auf verschiedenen Trägermaterialien immobilisiert werden^[83-86]. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem aktiven, kationischen Katalysator und dem immobilisierten, anionischen Cokatalysator verhindern in diesem Fall das Reaktor fouling.

Einfach und dabei effektiv ist die Methode, Metallocenkatalysatoren ohne aufwendige Trägerung selbst zu immobilisieren. Metallacyclische Komplexe^[87-90] oder Metallocenkomplexe mit olefinischen oder acetylenischen Substituenten am Liganden^[91-93] können nach ihrer Aktivierung durch wiederholte Insertion des Olefins in die metallacyclische Struktur bzw. durch eine Art Copolymerisation des Katalysators mit dem Olefin ihren eigenen Träger erzeugen und heterogenisieren sich dabei selbst.

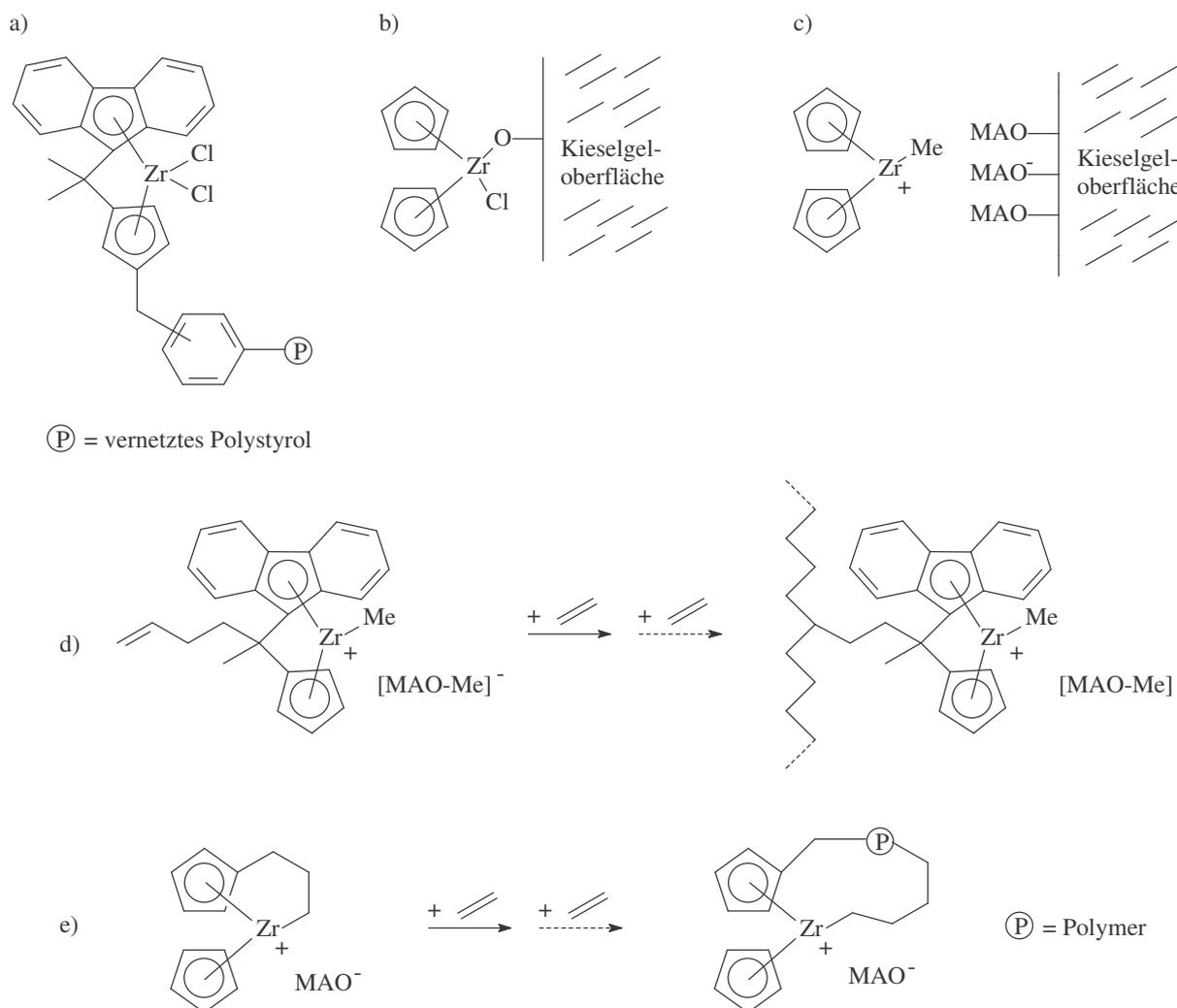


Abb. 6: Verschiedene Methoden zur Trägerung von Metallocenkatalysatoren: a) Fixierung des Metallocenkatalysators auf organischem Trägermaterial; b) Fixierung des Metallocenkatalysators auf anorganischem Trägermaterial; c) Fixierung des Cokatalysators auf anorganischem Trägermaterial; d) und e) Selbstimmobilisierung.

Durch die immer höheren Anforderungen der Industrie an die Polymerisationseigenschaften der Katalysatoren steigt die Komplexität der synthetisierten Metallocenkatalysatoren und damit auch die Kosten für deren Herstellung an^[94]. Da es sich bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation um ein System aus Katalysatorvorstufe und Cokatalysator handelt, wurde versucht, MAO durch andere Cokatalysatoren wie TEA, TIBA oder $B(C_6F_5)_3$ zu ersetzen bzw. zu ergänzen, um so vorhandene, einfache Katalysatorvorstufen effizienter und kostengünstiger nutzen zu können^[94]. Vielversprechend verliefen Polymerisationsversuche mit modifiziertem MAO^[73,95,96] (MMAO, modified MAO), welches z.B. durch Mischen von TMA und TIBA bei der MAO-Synthese erhalten wurde. Die Zugabe von Additiven zum Katalysatorsystem Metallocendichlorid/MAO konnte in einigen Fällen ebenfalls die

Polymerisationsaktivität steigern oder die Polymercharakteristik positiv verändern. Trimethylboroxin erhöht z.B. die Polymerisationsaktivität für Propylen^[97]. Gleiches bewirkt die Zugabe einer geringen Menge der Lewis-Base Ethylbenzoat zum heterogenen System $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ ^[98]. AlCl_3 als Lewis-Säure steigert sowohl die Propylen-, wie auch die Ethylenpolymerisationsaktivität von $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ^[94,99].

Ausgehend von der aufgezeigten Problematik war es das Ziel dieser Arbeit, neuartige, zweikernige „dual-site“-Katalysatorvorstufen zu synthetisieren und diese möglichst effektiv für die Polymerisation von α -Olefinen einzusetzen.

Hierzu wurden die folgenden Aufgaben bearbeitet:

- Synthese und Charakterisierung symmetrischer und unsymmetrischer, zweikerniger Metallocenkomplexe mit Variation der Ligandsysteme, der Substituenten, der Brückenlänge und des Zentralmetalls.
- Synthese und Charakterisierung einkerniger Vergleichsverbindungen.
- Homopolymerisation von Ethylen und Propylen mit Hilfe der dargestellten Metallocenkomplexe nach Aktivierung mit verschiedenen Cokatalysatorsystemen.
- Vergleich verschiedener Methoden zur Heterogenisierung mit ausgewählten Metallocenkomplexen.
- Untersuchungen an entmineralisierter, getrockneter Braunkohle als Additiv in der Olefinpolymerisation.
- Charakterisierung der erhaltenen Polymere und Diskussion der Struktur-Wirkungsbeziehung Katalysator/Polymer.

Allgemeiner Teil

1. Allgemeine Synthesemethoden zur Darstellung der unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe

Bei zweikernigen Metallocenkomplexen kann die Verbrückung der beiden Metallzentren indirekt über das π -Ligandgerüst^[100] oder direkt über σ -Liganden am Zentralmetall^[92] erfolgen.

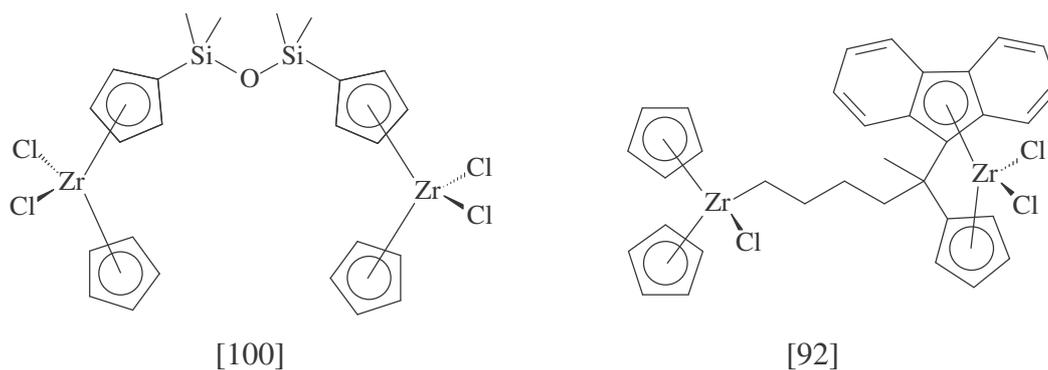


Abb. 7: Beispiele für die unterschiedliche Verbrückung von zweikernigen Metallocenkomplexen.

Sind eines oder beide der Metallzentren des dinuklearen Metallocenkomplexes über σ -Liganden miteinander verbunden, liegt während des Polymerisationsprozesses allerdings keine zweikernige Katalysatorstruktur vor, da die dinuklearen Komplexe bereits bei der Bildung der polymerisationsaktiven Metallocenmonomethylkation-Spezies in Fragmente zerfallen. Es handelt sich somit also nicht um polymerisationsstabile Zweikernkomplexe.

Sind die Zentren dagegen indirekt über die π -Ligandstruktur miteinander verbunden, so bleibt die dinukleare Struktur auch nach der Aktivierung bestehen. Man unterscheidet zweikernige *ansa*-Metallocenkomplexe^[101] und zweikernige, unverbrückte Metallocenkomplexe^[102].

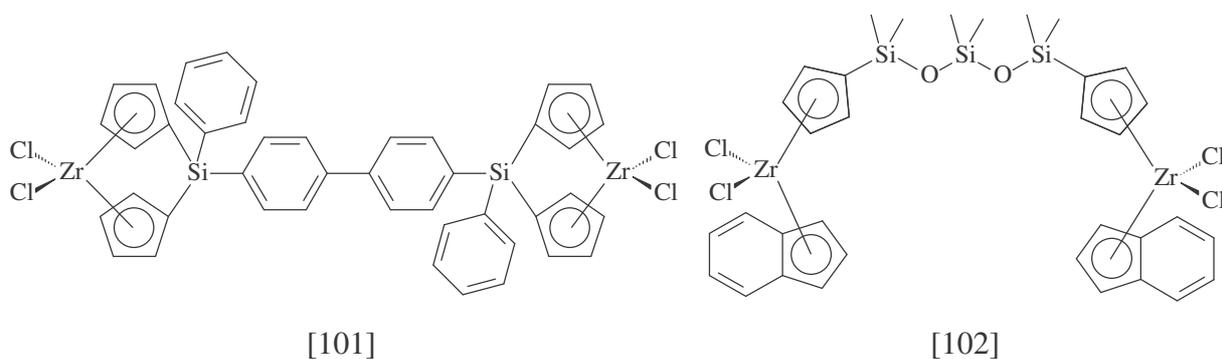
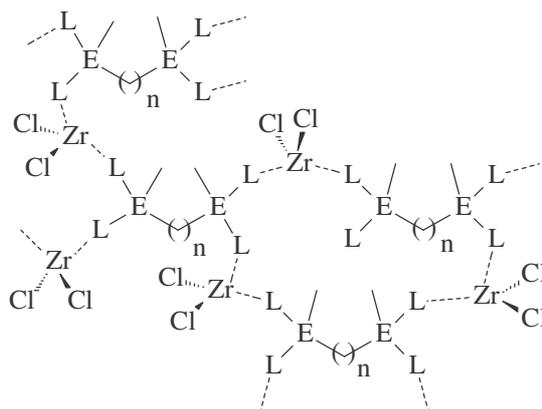


Abb. 8: Beispiele für zweikernige, verbrückte und unverbrückte Metallocenkomplexe.

Die Synthese von zweikernigen *ansa*-Metallocenkomplexen führt häufig zur Bildung unerwünschter oligomerer oder polymerer Nebenprodukte^[78], da die deprotonierte Ligandvorstufe eines zweikernigen *ansa*-Metallocenkomplexes über insgesamt vier negative Ladungen verfügt. Unter Salzeleminierung kann jede dieser reaktiven Positionen mit einem Molekül Zirconiumtetrachlorid reagieren, was schließlich zur Ausbildung einer raumnetzartigen, oligomeren bzw. polymeren Struktur des Endproduktes führen kann.



L = Fluorenyl, Indenyl, Cyclopentadienyl und Derivate
 E = Si, Ge, Sn
 n = 2, 3, 4, ...

Abb. 9: Ausschnitt aus der raumnetzartigen Struktur eines oligomeren bzw. polymeren *ansa*-Metallocenkomplexes^[78].

Im Gegensatz zur Darstellung von zweikernigen *ansa*-Metallocenkomplexen können unverbrückte, zweikernige Metallocenkomplexe mit deutlich höheren Ausbeuten synthetisiert werden, da die Bildung oligomerer oder polymerer Metallocenkomplexverbindungen durch eine Reaktionsführung über Halbsandwichkomplexe vermieden werden kann^[103]. Die unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe erfüllen somit in optimaler Weise die Voraussetzungen, die an solche Katalysatorvorstufen gestellt werden. Sie behalten ihre dinukleare Struktur auch während der Polymerisation bei und eine effiziente Synthese der Komplexsysteme ist möglich.

Prinzipiell können unverbrückte, zweikernige Metallocenkomplexe auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden.

Erstens durch die Umsetzung geeigneter Halbsandwichkomplexe mit einem Ligandensystem, welches zwei π -Bindungen ausbilden kann.

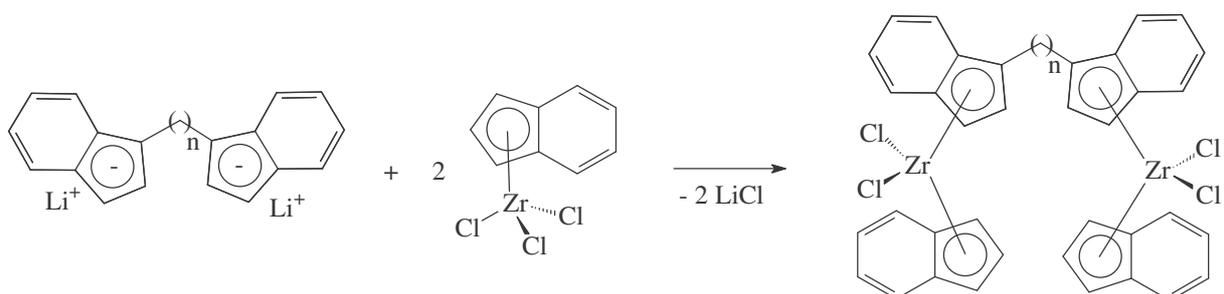


Abb. 10: Darstellung eines unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexes durch Umsetzung einer zweifach deprotonierten Ligandenvorstufe mit zwei Äquivalenten eines geeigneten Halbsandwichkomplexes.

Zweitens durch Umsetzung von zweikernigen Halbsandwichkomplexen mit geeigneten Ligandenvorstufen.

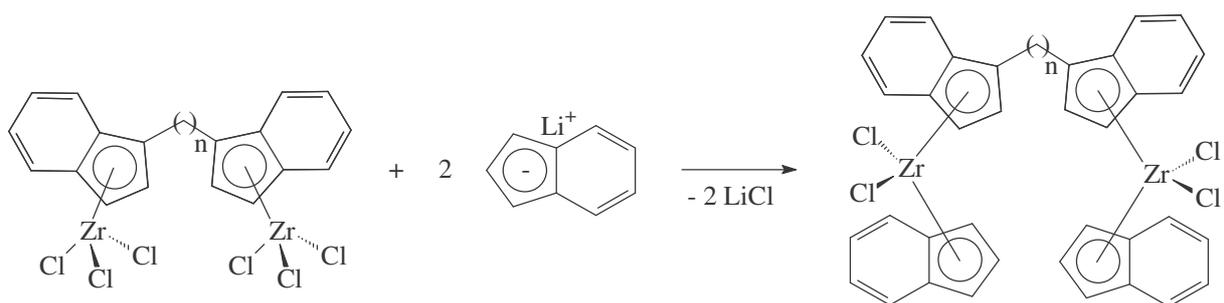


Abb.11: Darstellung eines unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexes durch Umsetzung eines dinuklearen Halbsandwichkomplexes mit zwei Äquivalenten der deprotonierten Ligandenvorstufe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden für die Darstellung von unverbrückten, dinuklearen Metallocenkomplexen verwendet. Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit, Ligandstruktur und Zentralmetall wurden variiert und optimiert, so dass Zweikernkomplexe in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.

2. Synthese und Charakterisierung der Halbsandwichkomplexe

2.1 Synthese und Charakterisierung der in 1-Position substituierten Indenderivate 1-3

Monoalkylaryl- bzw. monoalkylsubstituierte Indenderivate^[104,105] werden durch „direkte Alkylierung“^[106] von Indenyllithium^[107] synthetisiert. Wird die Umsetzung in THF durchgeführt, so erhält man die disubstituierten 1,1- und 1,3-Indenderivate als Nebenprodukte. In Diethylether findet nur eine Erstsitution in Position 1 bzw. 3 des Indenylfünfringsystems statt und man erhält die in 1-Position alkylarylsubstituierten Indenderivate **1** und **2** in 90 %iger Ausbeute.

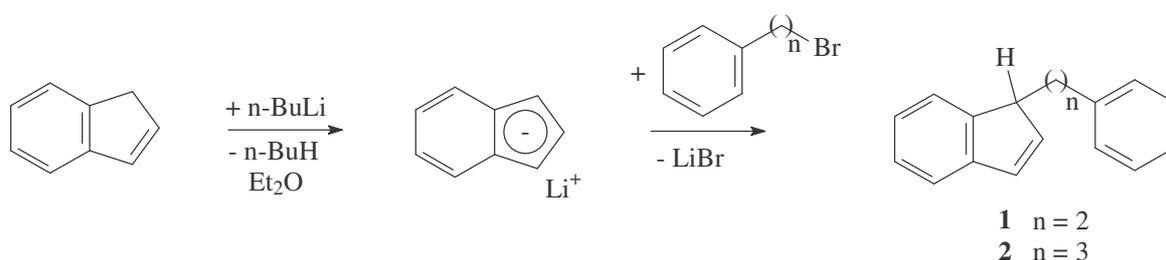


Abb. 12: Darstellung der in 1-Position substituierten Indenderivate **1** und **2**.

Analog verläuft die Darstellung von α,ω -Di(1-indenyl)alkanderivaten, wobei jedoch deutlich verlängerte Reaktionszeiten von bis zu einer Woche nötig sind, um vollständige Umsetzungen zu erreichen.

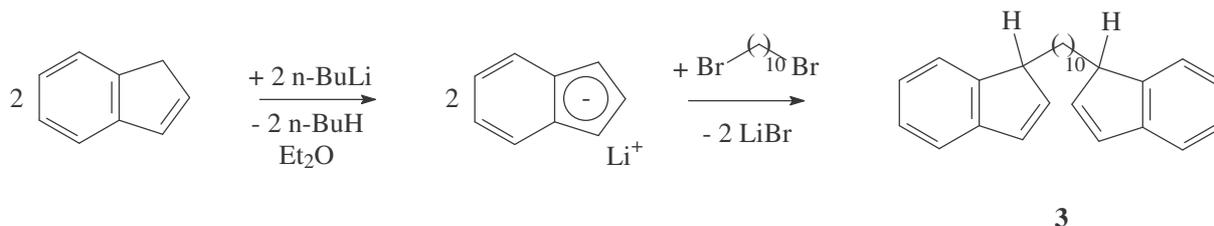


Abb. 13: Darstellung von 1,10-Di(1-indenyl)decan **3**.

Dieser Syntheseweg stellt gegenüber bisher bekannten mehrstufigen Synthesen^[108] von länger-kettigen α,ω -Di(1-indenyl)alkanderivaten über Bis-(methansulfonate) eine wesentliche Vereinfachung dar (Abbildung 14).

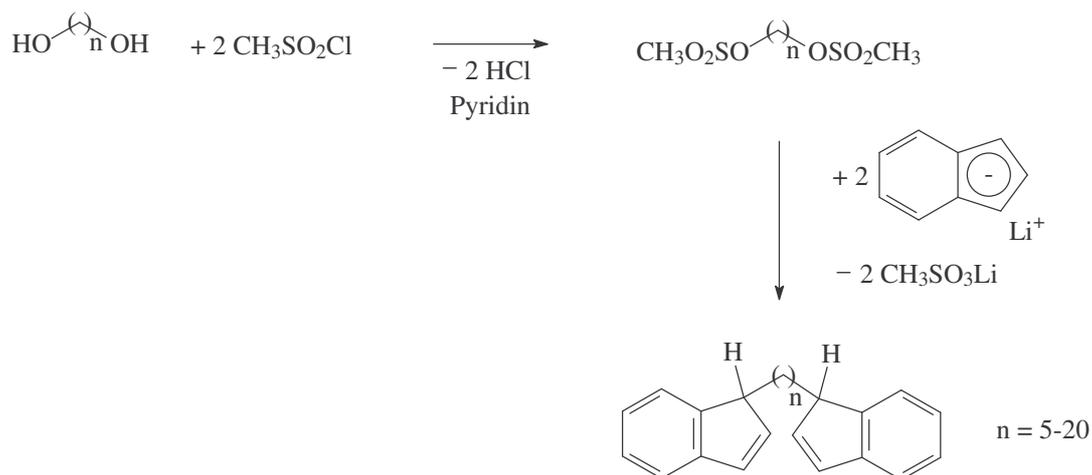


Abb. 14: Mehrstufige Synthese von α,ω -Di(1-indenyl)alkanderivaten über Bis-(methansulfonate)^[108].

Die Charakterisierung der 1-Indenderivate **1-3** erfolgte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A1 im Anhang aufgeführt. Zusätzlich wurden die Verbindungen gaschromatographisch charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil bei den jeweiligen Synthesevorschriften zu finden.

2.2 Synthese und Charakterisierung der in 2-Position substituierten Indenderivate **4-7**

Alkyl- bzw. arylsubstituierte 2-Indenderivate sind ausgehend von 2-Indanon^[109] zugänglich. 2-Indanon wird mit dem jeweiligen Alkylmagnesium- bzw. Arylmagnesiumhalogenid in Diethylether umgesetzt. Nach der Hydrolyse wird aus dem gebildeten Indanol thermisch ein Äquivalent Wasser eliminiert. Die Wasserabspaltung wird durch p-Toluolsulfonsäure katalysiert. Man erhält die alkyl- und alkylarylsubstituierten 2-Indenderivate **4-7** in 60-80 %iger Ausbeute.

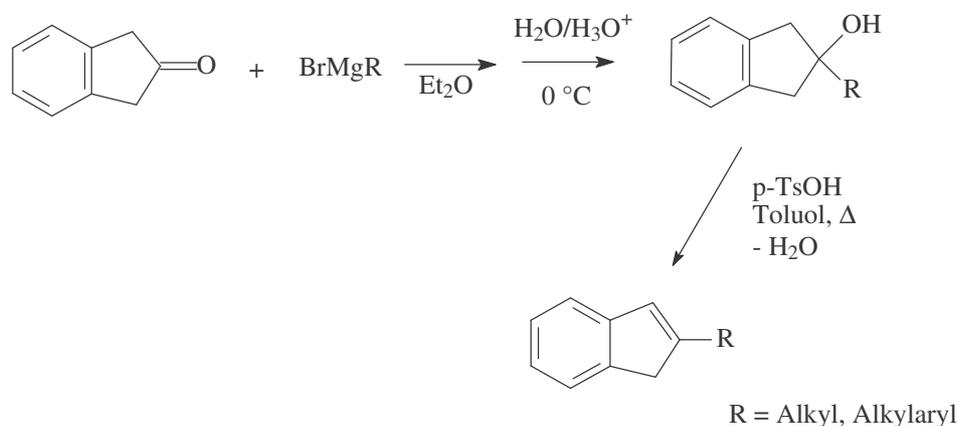


Abb. 15: Synthese von alkyl- und arylsubstituierten 2-Indenderivaten.

Folgende alkyl- bzw. alkylarylsubstituierte 2-Indenderivate wurden synthetisiert:

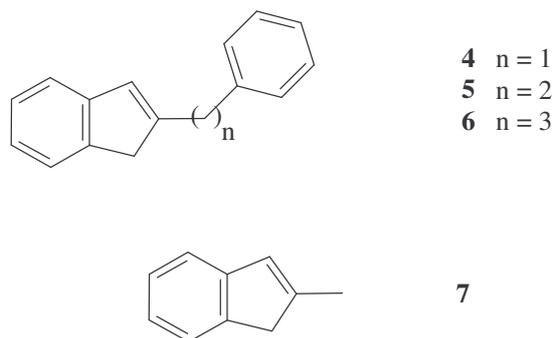


Abb. 16: Übersicht der synthetisierten alkyl- bzw. alkylarylsubstituierten 2-Indenderivate **4-7**.

Die 2-Indenderivate **4-7** wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie gaschromatographisch charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A1 im Anhang bzw. im experimentellen Teil bei den jeweiligen Synthesevorschriften aufgeführt.

2.3 Synthese und Charakterisierung der tributylstannylsubstituierten Indenderivate **8-14**

Die Synthese von 1-Tributylstannylinden^[110] bzw. substituierten 1-Tributylstannylindenderivaten erfolgt durch Reaktion von Indenyllithium bzw. lithiierten Indenderivaten mit Tributylzinnchlorid. Als Lösungsmittel wird das polare Solvens Diethylether gewählt. Dies hat gegenüber den unpolaren Lösungsmitteln Hexan^[111,112] oder Xylol^[113] den Vorteil, dass die Umsetzungen in kurzer Zeit bei Raumtemperatur ablaufen und die Ausbeuten nahezu quantitativ sind.

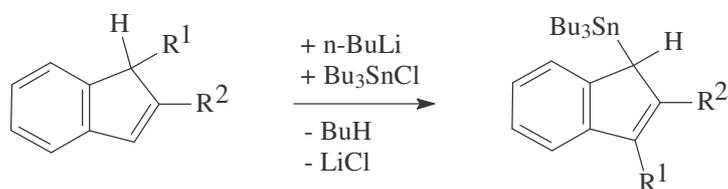


Abb. 17: Synthese der substituierten 1-Tributylstannylindenderivate.

Folgende substituierte 1-Tributylstannylindenderivate wurden synthetisiert:

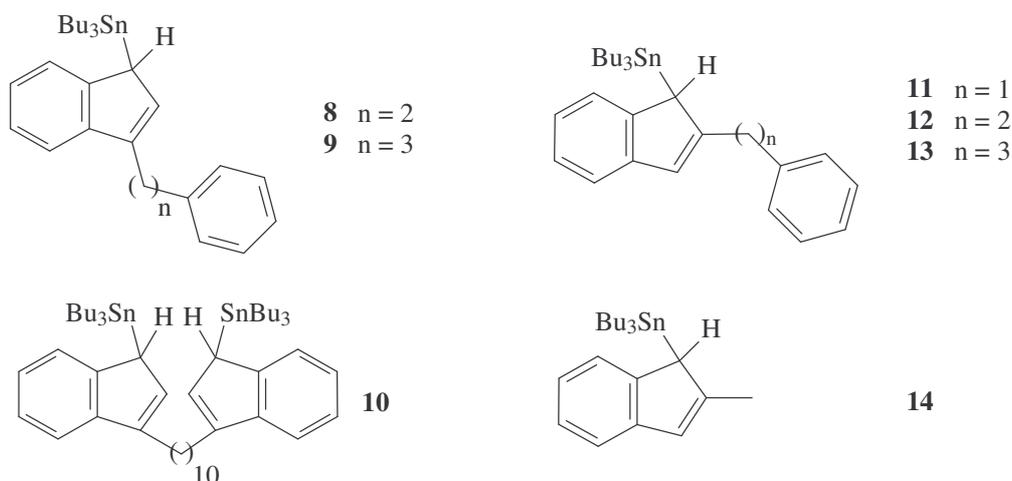


Abb. 18: Übersicht der substituierten 1-Tributylstannylindenderivate **8-14**.

Die Charakterisierung der 1-Tributylstannylindenderivate **8-14** erfolgte mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A1 im Anhang zu finden.

2.4 Synthese und Charakterisierung der ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivate **15a,b**

Die Synthese von ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivaten erfolgt in modifizierter Form der „direkten Alkylierung“. Die Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium^[114] mit 1-Brom- ω -Alkenen zu den entsprechenden ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivaten findet in flüssigem Ammoniak^[92] statt. Es wird ausschließlich das monosubstituierte Produkt gebildet wobei die tiefe Temperatur Nebenreaktionen^[115] verhindert. Somit kann auf eine nachfolgende destillative Reinigung verzichtet werden.

Es werden zwei Isomere a und b gebildet, die sich in der Lage der Doppelbindung im Cyclopentadienring unterscheiden.

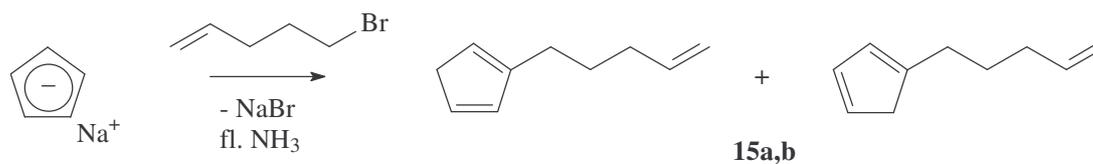


Abb. 19: Synthese der ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivate **15a,b**.

Die Cyclopentadienderivate **15a,b** wurden gaschromatographisch und mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil bei der Synthesevorschrift bzw. in Tabelle A2 im Anhang aufgeführt.

2.5 Synthese und Charakterisierung der trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivate **16a-c**

Lithierte substituierte Cyclopentadienderivate werden in einem Gemisch von Ether/THF mit Chlorsilanen zu Si-substituierten Cyclopentadienderivaten umgesetzt^[78]. So wird auch Trimethyl[3-(4-pentenyl)-cyclopentadienyl]silan **16a-c** synthetisiert.

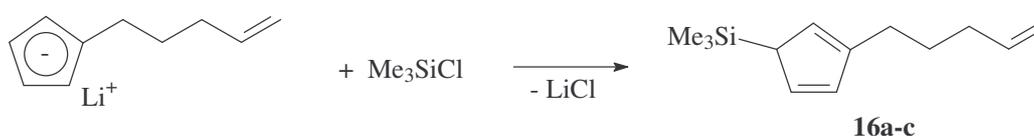


Abb. 20: Synthese der trimethylsilan-substituierten Cyclopentadienderivate **16a-c** (nur ein Isomer abgebildet).

Mögliche Doppelbindungsisomere der Cyclopentadienderivate **16a-c** sind in Abbildung 21 dargestellt. Mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie kann das ungefähre Verhältnis der Isomere bestimmt werden. Durch die unterschiedliche Hybridisierung des an das Si-Atom gebundenen Kohlenstoffatoms des Cyclopentadienylrings wird die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals beeinflusst^[116]. So zeigt das überwiegend gebildete Isomer **a** mit dem sp^3 -hybridisierten Nachbarkohlenstoffatom, ein um etwa 10 ppm zu tiefem Feld verschobenes Signal gegenüber den Isomeren mit sp^2 -hybridisiertem Nachbarkohlenstoffatom.

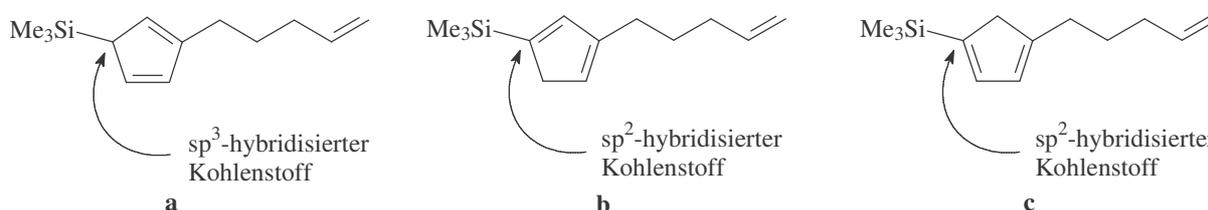


Abb. 21: Doppelbindungsisomere der trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivate **16a-c**. Je nach Hybridisierung des am Siliciumatom gebundenen Kohlenstoffatoms ändert sich die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals.

Die Charakterisierung der Cyclopentadienderivate **16a-c** erfolgte mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A2 im Anhang aufgeführt.

Zusätzlich wurden die Verbindungen gaschromatographisch charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil bei der Synthesevorschrift zu finden.

2.6 Synthese und Charakterisierung der Halbsandwichkomplexe 17-23 vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ bzw. $(\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3)_2$

Die Synthese der Indenylmetalltrichloridkomplexe^[117,118] 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^[119] gebildet werden. Stattdessen wird die Darstellung des Halbsandwichkomplexes IndZrCl_3 ^[120] durch die Umsetzung von 1-Tributylstannyllinden mit Zirconiumtetrachlorid in Toluol bei Raumtemperatur ermöglicht. Tributylstannylverbindungen werden dabei als schonendes Indenyltransferreagenz eingesetzt.

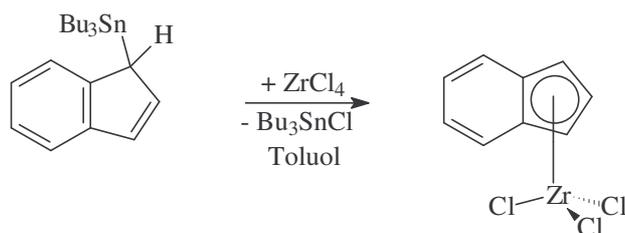


Abb. 22: Synthese des Halbsandwichkomplexes IndZrCl_3 .

Analog wurden folgende substituierte Indenylzirconiumtrichloridkomplexe dargestellt:

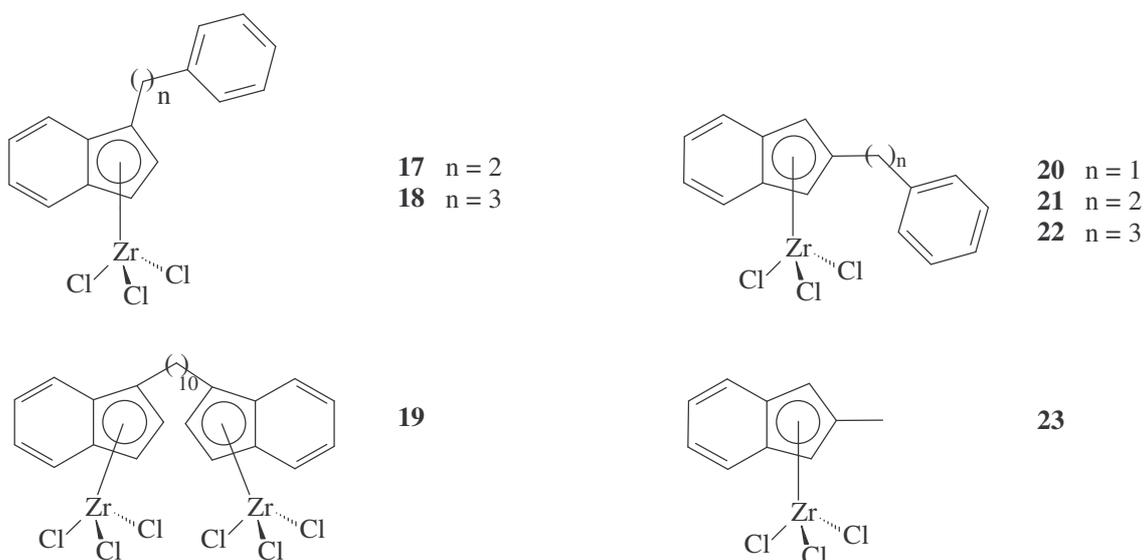


Abb. 23: Übersicht der synthetisierten Indenylzirconiumtrichloridkomplexe 17-23.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit der oligomeren^[117,118] Indenylzirconiumtrichloridkomplexe **17-23** erfolgte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung. Die Verbindungen wurden massenspektroskopisch untersucht. Die Daten sind im experimentellen Teil bei den Synthesevorschriften zu finden.

2.7 Synthese und Charakterisierung des Halbsandwichkomplexes **24** vom Typ $\text{Cp}^{\#}\text{MCl}_3$

Um die aufwendige Photochlorierung von Cp_2ZrCl_2 für die Darstellung von CpZrCl_3 ^[121] zu vermeiden und die Herstellung substituierter Cyclopentadienylhalbsandwichkomplexe zu ermöglichen werden die Halbsandwichkomplexe in Form ihrer DME-Addukte synthetisiert. Halbsandwichkomplexe des Typs $\text{Cp}^{\#}\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}$ können durch Substitutionsreaktionen von 1-(Trimethylsilyl)cyclopentadienderivaten mit Bis(dimethylsulfid)-Komplexen von Zirconiumtetrachlorid erhalten werden^[122].

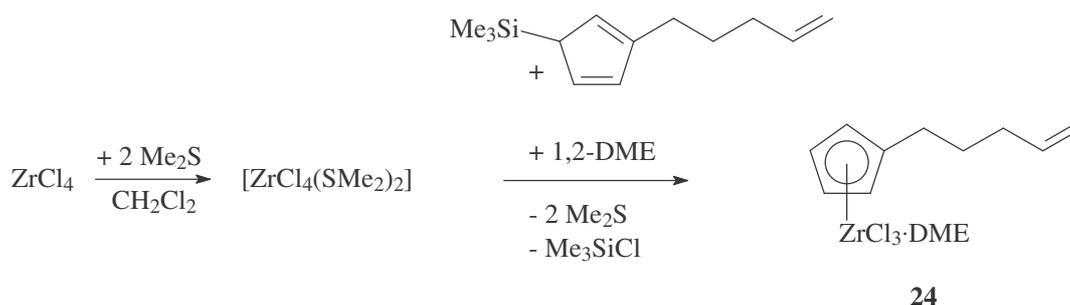


Abb. 24: Synthese des Halbsandwichkomplexes **24**.

Die Halbsandwichkomplexe $\text{CpHfCl}_3\cdot\text{DME}$ ^[122], CpTiCl_3 ^[123] und Cp^*TiCl_3 ^[124] wurden ebenfalls für die Synthese von unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexen dargestellt.

Der substituierte Cyclopentadienylzirconiumtrichloridkomplex **24** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle A2 im Anhang). Außerdem wurde die Verbindung massenspektroskopisch untersucht. Die Daten sind im experimentellen Teil bei der Synthesevorschrift wiedergegeben.

3. Synthese und Charakterisierung der unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Metallocenverbindungen mit zwei Zirconium-, Hafnium- oder Titanzentren synthetisiert. Verschiedene Ligandsysteme wurden dargestellt und die Spacerlänge zwischen den Liganden wurde variiert, da eine deutliche Beeinflussung des Polymerisationsverhaltens durch unterschiedliche Abstände der polymerisationsaktiven Zentren erwartet wurde.

3.1 Synthese und Charakterisierung der symmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe

3.1.1 Alkylidenverbrückte Bisfluorenylkomplexe vom Typ $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Flu})(\text{CH}_2)_n(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$

3.1.1.1 Synthese und Charakterisierung der α,ω -Bis(fluorenyl)alkanligandvorstufen 25-28

α,ω -Di(brom)alkane reagieren in Diethylether mit Fluorenyllithium^[125] zu α,ω -Bis(fluorenyl)alkanen. In Pentan kristallisieren die Verbindungen zu farblosen Nadeln in 80-90 %iger Ausbeute. Entstehende Nebenprodukte, wie z.B. einfach substituierte Bromalkane, können somit einfach abgetrennt werden.

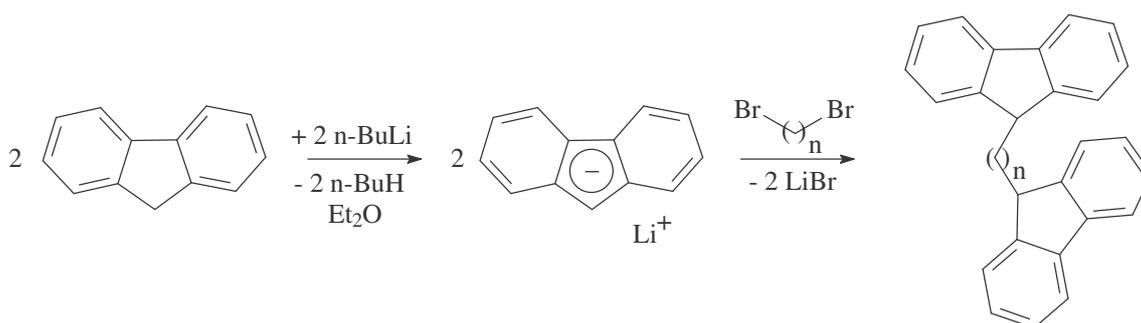


Abb. 25: Synthese von verbrückten α,ω -Bis(fluorenyl)alkanverbindungen.

Die folgenden Ligandvorstufen wurden synthetisiert:

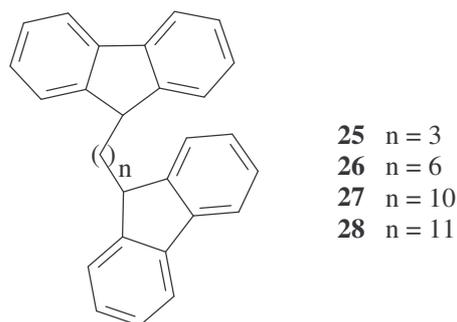


Abb. 26: Übersicht der synthetisierten Bisfluorenylligandvorstufen **25-28**.

Die Charakterisierung der α,ω -Bis(fluorenyl)alkanligandvorstufen **25-28** erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Gaschromatographie. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil bei den jeweiligen Synthesevorschriften bzw. in Tabelle A3 im Anhang zu finden.

3.1.1.2 Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkyldenverbrückten Bisfluorenylkomplexe 29-32

Unverbrückte, zweikernige Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisfluorenylliganden sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Entscheidend für die erfolgreiche Synthese ist die Wahl von Diethylether als Lösungsmittel und die Verwendung substituierter Halbsandwichkomplexe, da unsubstituierte Halbsandwichkomplexe eine zu geringe Löslichkeit in Diethylether zeigen. Synthesen in Toluol oder mit unsubstituiertem Indenylzirkoniumtrichlorid schlugen fehl.

Die Darstellung der dinuklearen Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisfluorenylliganden erfolgt durch Deprotonierung des entsprechenden α,ω -Bis(fluorenyl)alkanderivats mit n-Butyllithium in Diethylether und anschließender Umsetzung des so erhaltenen Dianions mit substituierten Halbsandwichkomplexen vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$.

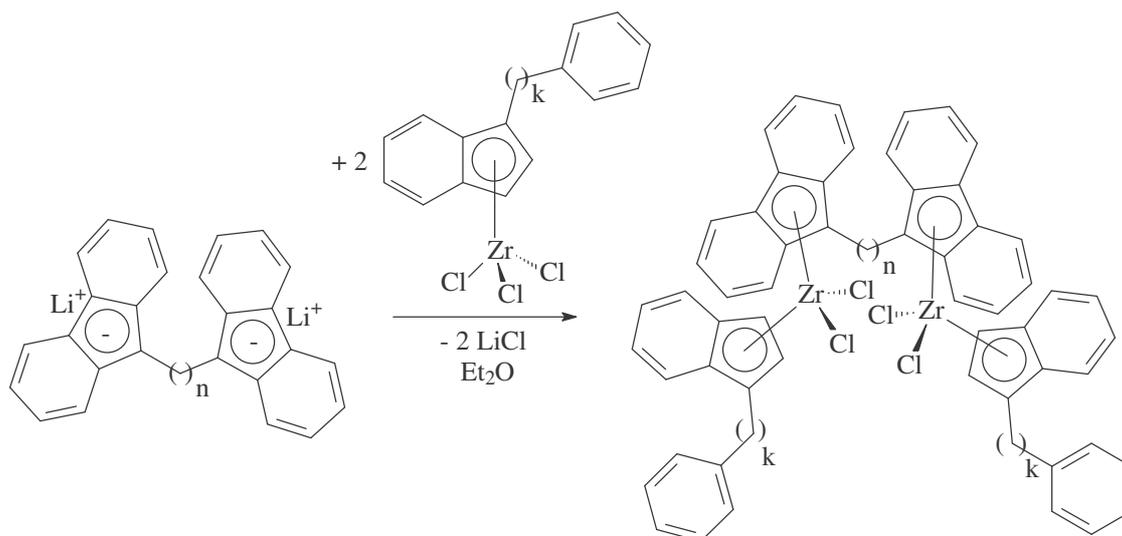


Abb. 27: Synthese von Komplexen des Typs $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Flu})(\text{CH}_2)_n(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$.

Die folgenden unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe mit verbrückten Bisfluorenylliganden wurden dargestellt:

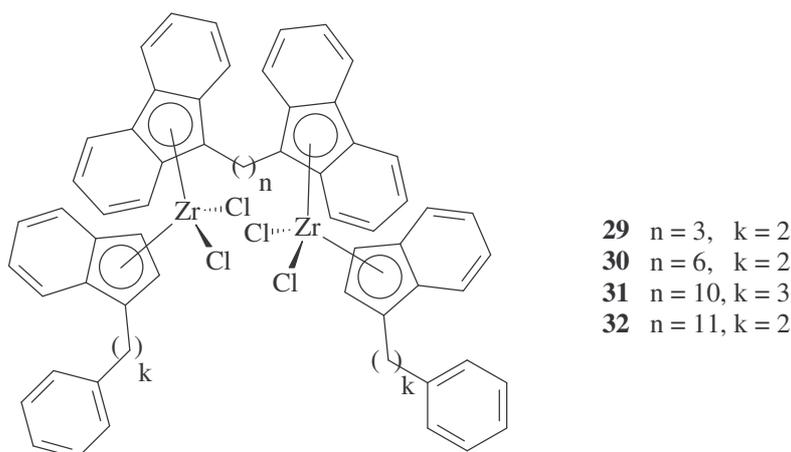


Abb. 28: Übersicht der dargestellten Metallocenkomplexe **29-32**.

Die zweikernigen Metallocenkomplexe **29-32** wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle A4 im Anhang). Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **30** wird beispielhaft diskutiert.

Abbildung 29 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **30**. Die aromatischen Protonen der Indenyl- und Fluorenylsechsrings sowie der Phenylringe finden sich im Spektrum als Multipletts bei $\delta = 8.11$ - 8.08 und 7.55 - 7.03 ppm wieder. Den beiden Dubletts bei $\delta = 5.26$ und 5.14 ppm ($^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 3.0$ Hz) entsprechen die Protonen der Indenylfünfringe. Die Protonen der Methylengruppen des C_2 -Spacers zwischen dem Indenyl- und Phenylrest sind als Multipletts bei $\delta = 3.06$ - 2.94 und 2.76 - 2.53 ppm erkennbar. Die Methylenspacergruppen zwischen den Fluorenylresten sind als Multipletts bei $\delta = 3.06$ - 2.94 und 1.51 - 1.01 ppm wiederzufinden.

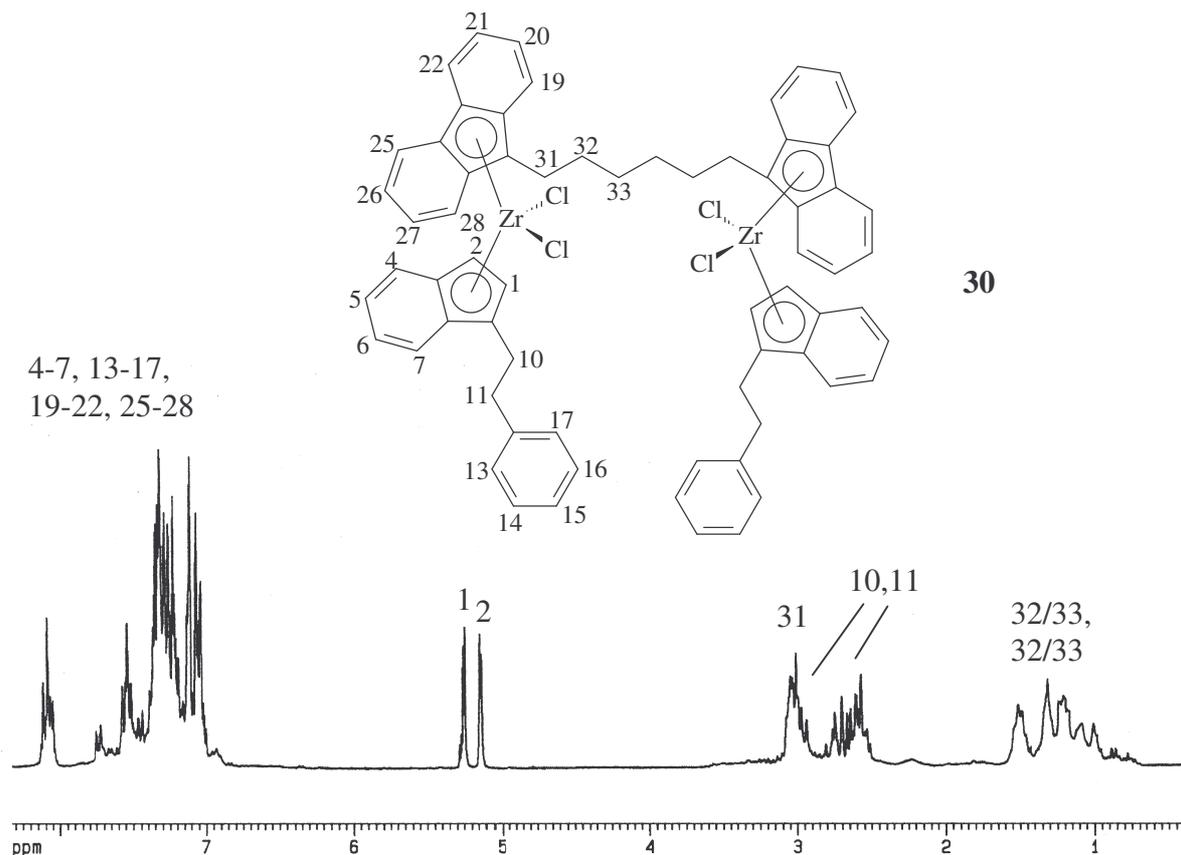


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum von **30** (in CDCl_3 , 25°C).

Das $1\text{D-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** (Abbildung 30) zeigt für die quartären Kohlenstoffatome sieben Resonanzsignale bei $\delta = 141.3$, 130.0 , 129.7 , 129.3 , 125.0 , 117.1 und 105.7 ppm. Den tertiären Kohlenstoffatomen der Fluorenyl- und Indenylsechsrings und der Phenylringe entsprechen die Signalen bei $\delta = 128.5$, 128.3 , 127.0 , 126.0 , 125.6 , 125.5 , 124.5 , 124.4 , 124.2 , 123.5 und 123.1 ppm. Die Signale bei $\delta = 116.8$ und 100.8 ppm werden den tertiären Kohlenstoffatomen der Indenylfünfringe zugeordnet. Die Methylengruppen 10 und 11 zwischen den Phenylringen und den Indenylliganden sind im Spektrum als Signale bei

$\delta = 36.0$ und 29.9 ppm zu erkennen. Die CH_2 -Spacer-Gruppen zwischen den Fluorenylresten sind bei $\delta = 30.4$, 29.5 und 26.2 ppm sichtbar.

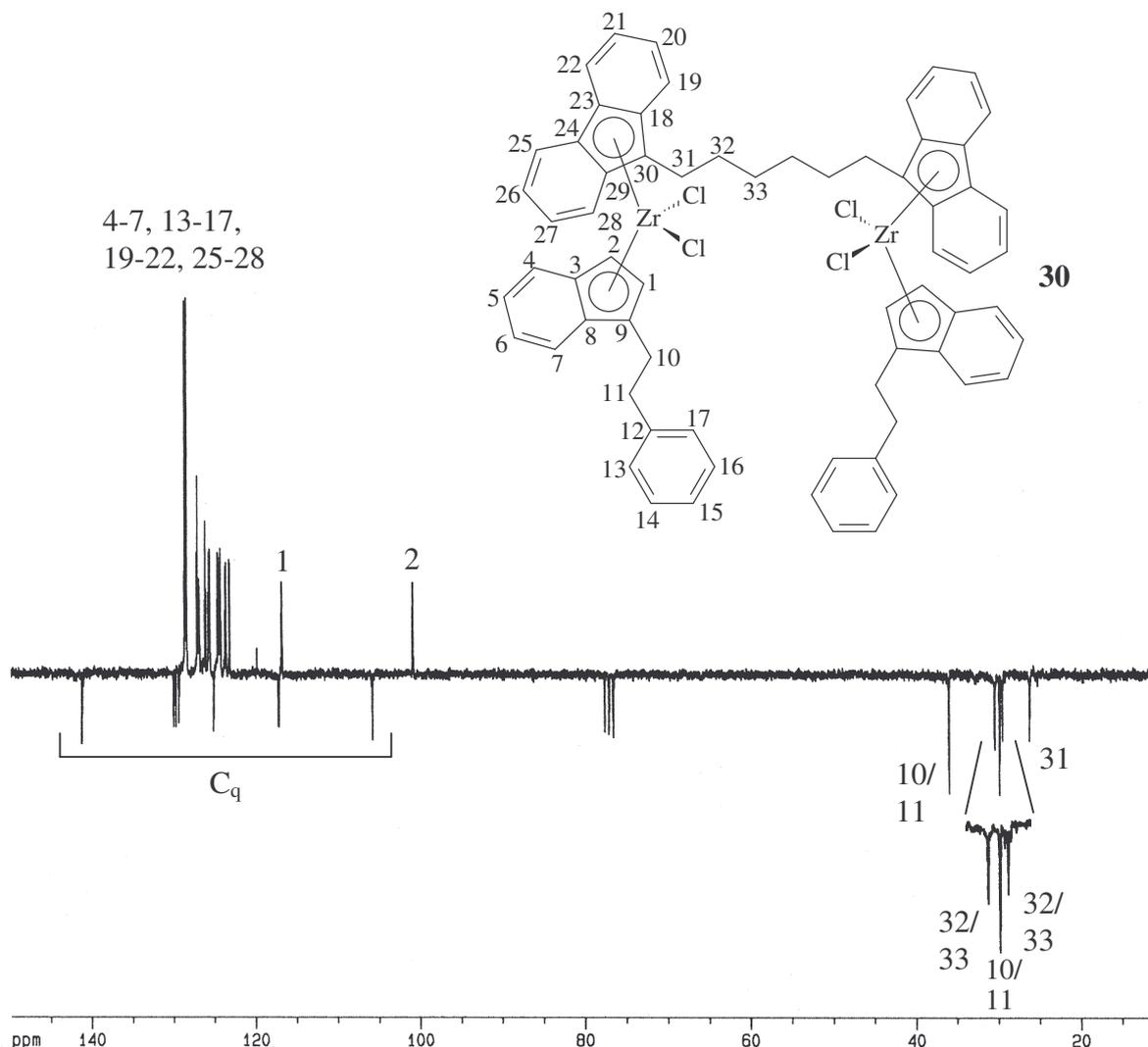


Abb. 30: J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** (in CDCl_3 , 25°C).

3.1.2 Alkylidenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe vom Typ $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2$ $[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$ bzw. $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$

3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung der α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkanligandenvorstufen **33a-c**

α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkane können durch Reaktion von α,ω -Di(brom)alkanen mit einem geringen Überschuß an Cyclopentadienylnatrium in THF bei Temperaturen von ca. -20 bis 0°C erhalten werden^[126]. In Pentan kristallisieren die Verbindungen bei -78°C zu

farblosen Nadeln in ca. 80 %iger Ausbeute. Es werden je drei Isomere gebildet, die sich durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden.

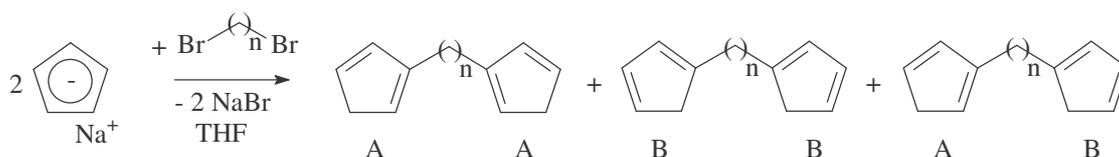


Abb. 31: Darstellung von α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkanen.

Mit Hilfe dieser Synthesemethode wurde 1,5-Di(cyclopentadienyl)pentan erhalten.

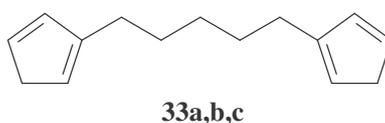


Abb. 32: Darstellung der 1,5-Di(cyclopentadienyl)pentanverbindungen **33a-c**; nur eines der drei möglichen Isomere ist dargestellt.

Die Charakterisierung der Biscyclopentadienderivate **33a-c** erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie und der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil bei der Synthesevorschrift bzw. in Tabelle A5 im Anhang aufgeführt.

3.1.2.2 Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexe 34-36

Zweikernige, alkyldenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe konnten bisher nur in schlechten Ausbeuten oder auf umständlichen Wegen dargestellt werden^[127]. Als Hauptproblem trat die Disproportionierung der bei der Synthese benötigten Halbsandwichkomplexe im verwendeten Lösungsmittel auf; z.B. Indenylzirconiumtrichlorid in THF. Es kam zur Bildung von unerwünschtem Bis(indenyl)zirconiumdichlorid, das nur durch Sublimation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnte. Zur Lösung dieses Problems wurden distannylierte Biscyclopentadienylderivate in Diethylether synthetisiert und mit den entsprechenden Halbsandwichkomplexen umgesetzt. Der Einsatz von distannylierten Verbindungen soll die Bildung von Bis(indenyl)zirconiumdichlorid verhindern.

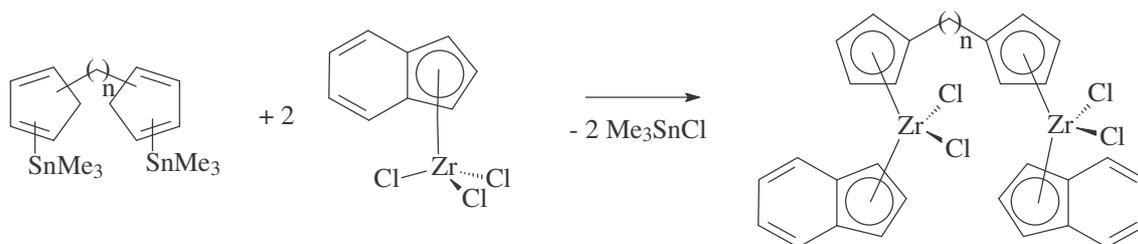


Abb. 33: Synthese zweikerniger, alkyldenverbrückter Biscyclopentadienylkomplexe mittels Distannylderivaten^[127].

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, zweikernige, alkyldenverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe direkt aus den Biscyclopentadienderivaten zu synthetisieren, ohne auf Distannylderivate zurückzugreifen. Möglich wurde dies durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel und verlängerten Reaktionszeiten. Die zweifach deprotonierten Biscyclopentadienderivate reagieren mit zwei Äquivalenten eines geeigneten Halbsandwichkomplexes in Toluol innerhalb von zwei Tagen zu den zweikernigen, alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexen in Ausbeuten von 80-85 %.

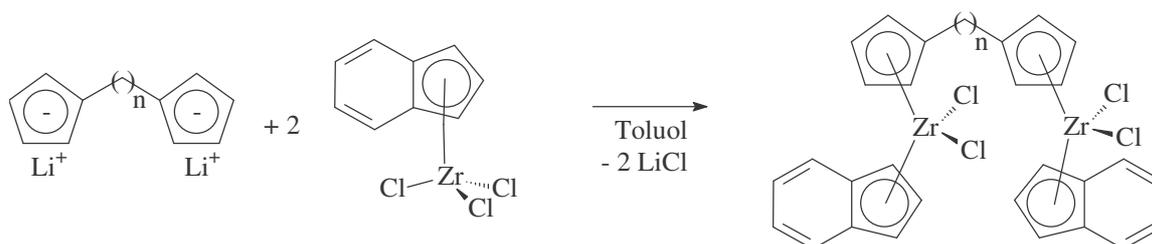
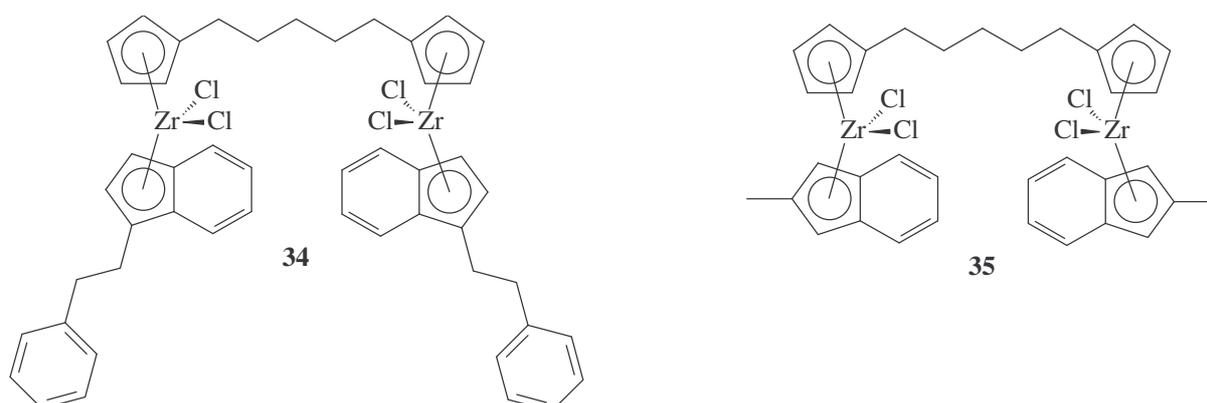


Abb. 34: Darstellung von zweikernigen, alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexen.

Die folgenden zweikernigen Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylliganden wurden dargestellt:



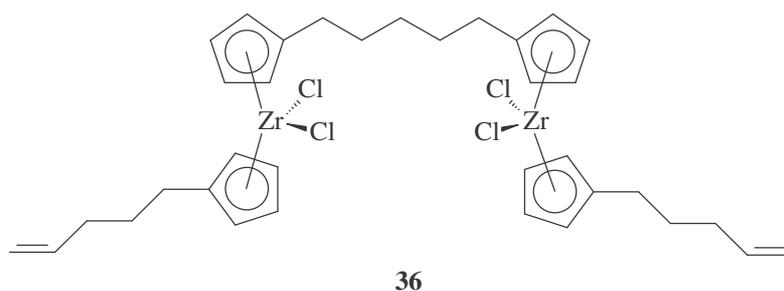


Abb. 35: Übersicht der dargestellten Metallocenkomplexe **34-36**.

Die zweikernigen Metallocenkomplexe **34-36** wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle A6 im Anhang zu finden. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **35** werden beispielhaft diskutiert.

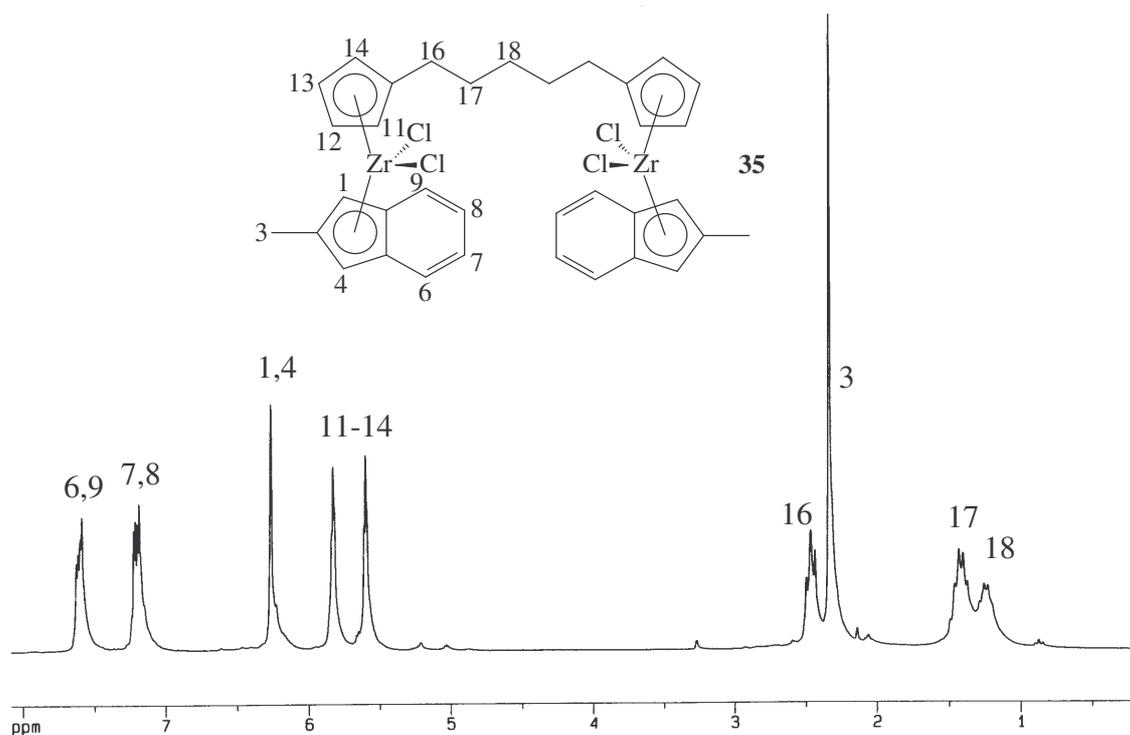


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum von **35** (in CDCl_3 , 25°C).

Abbildung 36 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **35**. Die aromatischen Protonen der Indenylsechsringe ergeben im Spektrum zwei Multipletts bei $\delta = 7.63\text{-}7.59$ und $7.23\text{-}7.19$ ppm. Dem Singulett bei $\delta = 6.26$ ppm sind die Protonen der Indenylfünfringe zuzuordnen. Die Protonen der Cyclopentadienylringe finden sich als zwei Sätze von Pseudotripletts bei $\delta = 5.83$ und 5.61 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.6$ Hz) ($\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem) wieder. Die Protonen der Methylen-

gruppen des C₅-Spacers zwischen den Cyclopentadienylringen sind als Triplet bei $\delta = 2.47\text{ppm}$ ($^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.5\text{ Hz}$) und als Multipllett bei $\delta = 1.46\text{-}1.22\text{ ppm}$ erkennbar. Die Methylgruppen erscheinen als Singulett bei $\delta = 2.34\text{ ppm}$.

Im 1D- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** (Abbildung 37) zeigen die drei chemisch unterschiedlichen, quartären Kohlenstoffatome drei Resonanzsignale bei $\delta = 140.3, 135.4$ und 125.5 ppm . Die tertiären Kohlenstoffresonanzsignale der Indenylsechsringe sind bei $\delta = 125.11$ und 125.09 ppm , die des Cyclopentadienylliganden bei $\delta = 117.1$ und 114.0 ppm und die der Indenylfünfringe bei $\delta = 104.0\text{ ppm}$ zu finden. Den CH₂-Spacer-Gruppen zwischen den Cyclopentadienylliganden entsprechen die Resonanzsignale bei $\delta = 29.8, 29.6$ und 28.6 ppm und den Methylgruppen das Resonanzsignal bei $\delta = 17.4\text{ ppm}$.

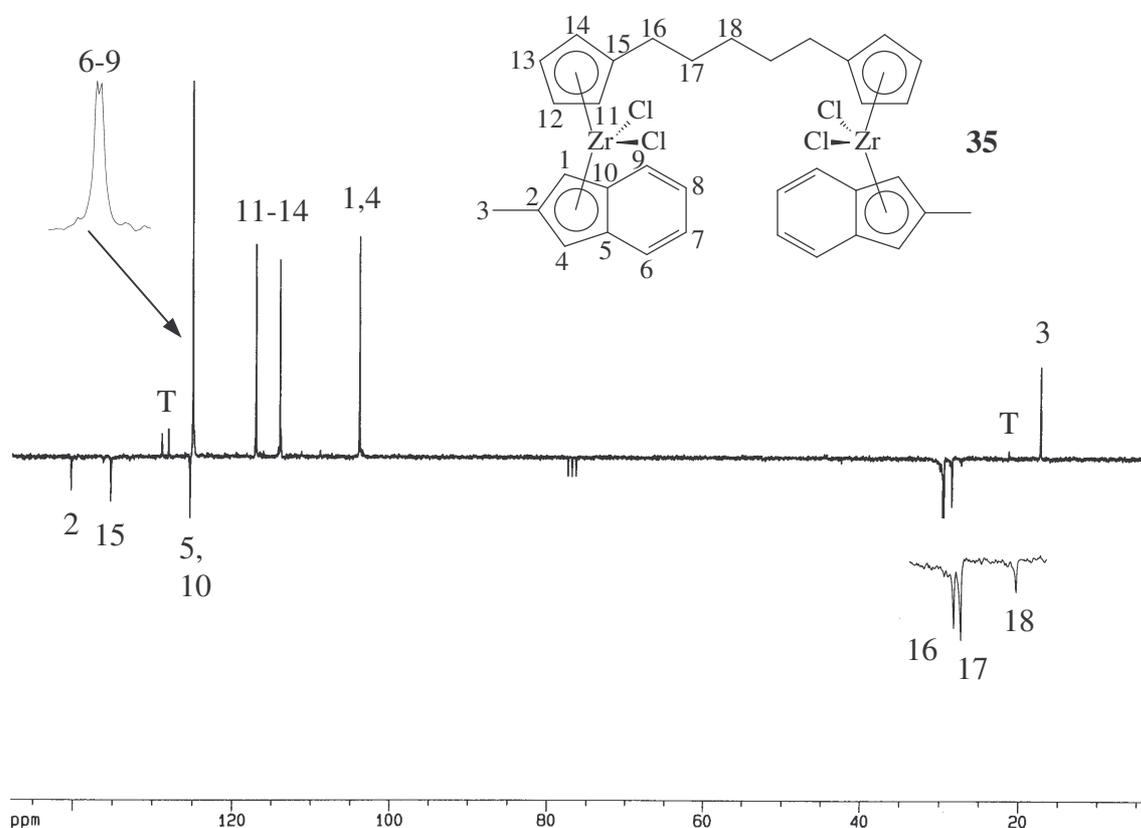


Abb. 37: J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** (in CDCl_3 , 25°C); T = Toluol.

3.1.3 Alkyldenverbrückte Bisindenylkomplexe vom Typ $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})(\text{CH}_2)_n(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$ bzw. $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})(\text{CH}_2)_n(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$

3.1.3.1 Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkyldenverbrückten Bisindenylkomplexe 37-42

Die Darstellung 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.

Geht man jedoch vom zweikernigen Bisindenylzirconiumhalbsandwichkomplex aus und setzt diesen in Toluol mit zwei Äquivalenten einer deprotonierten Ligandvorstufe um, so erhält man die alkyldenverbrückten, zweikernigen Bisindenylkomplexe in Ausbeuten von etwa 80 %.

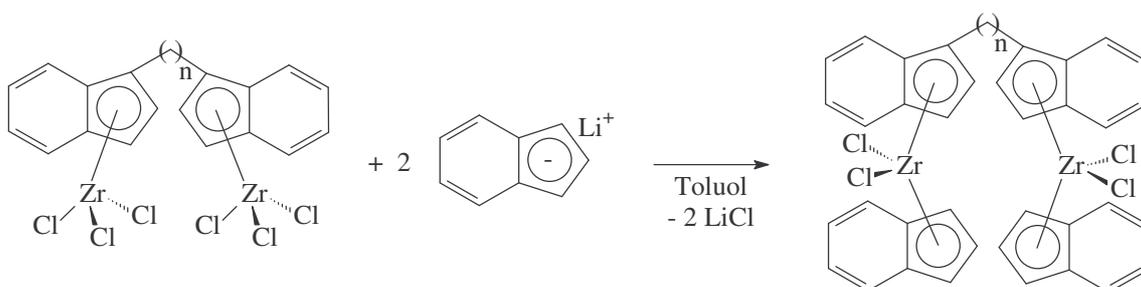
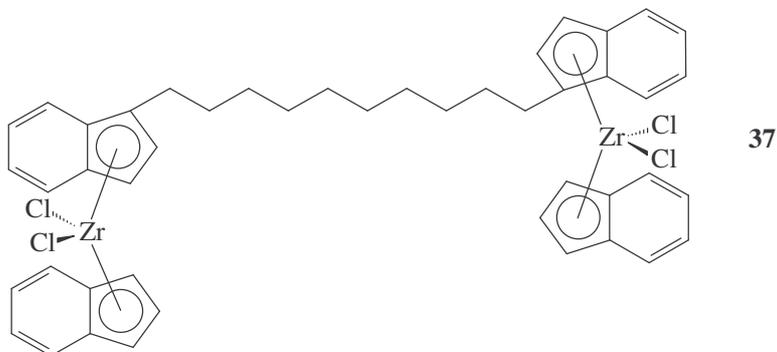
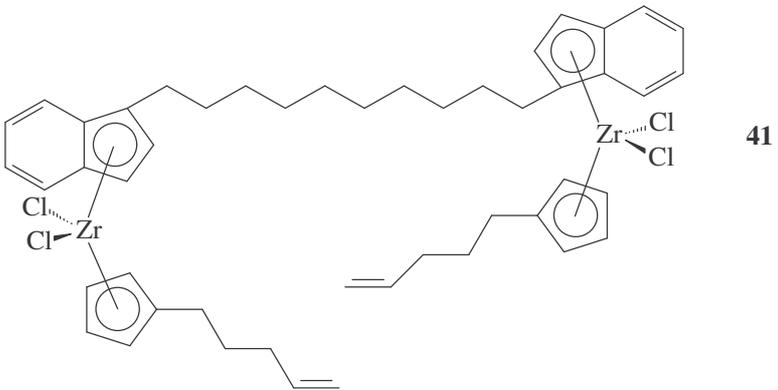
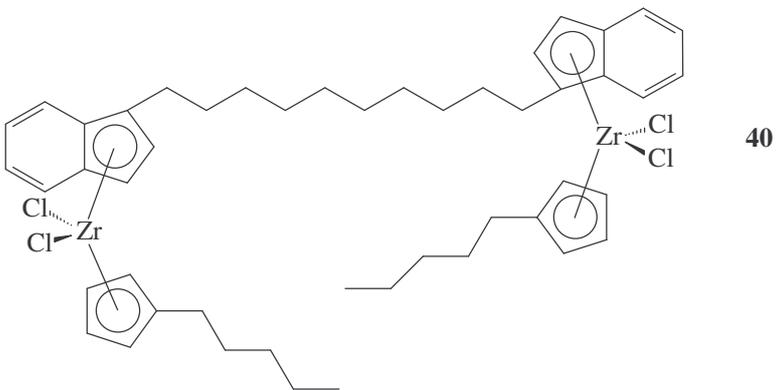
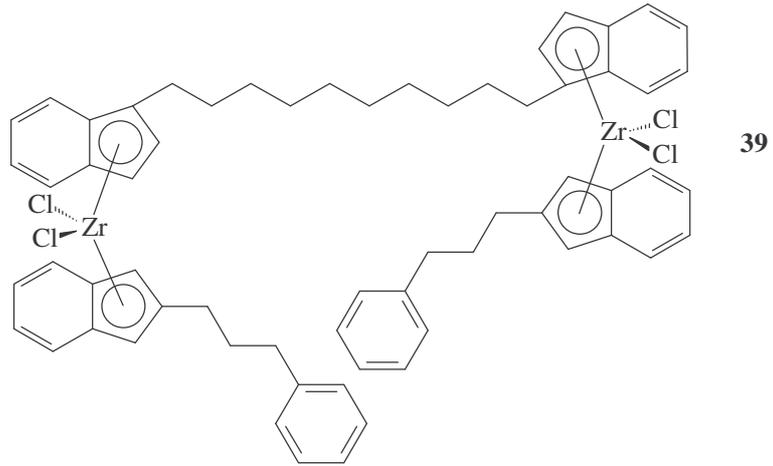
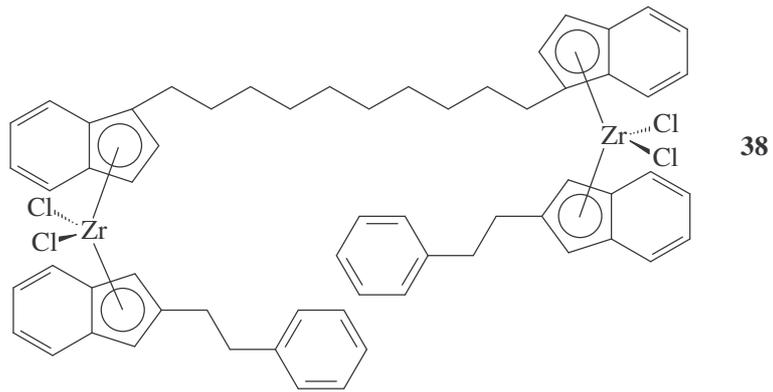


Abb. 38: Synthese zweikerniger, alkyldenverbrückter Bisindenylkomplexe.

Die folgenden zweikernigen Metallocenkomplexe mit verbrückten Bisindenylliganden wurden dargestellt:





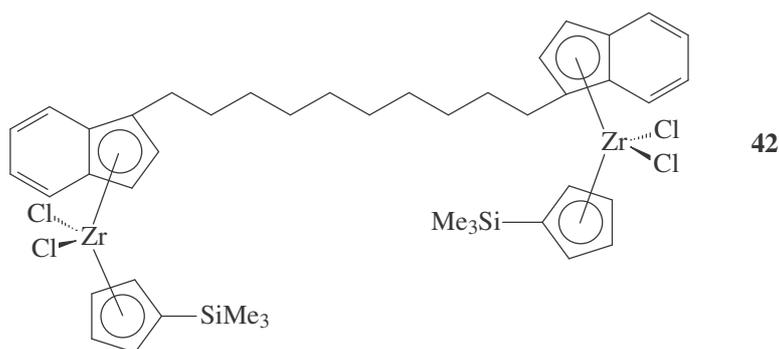


Abb. 39: Übersicht der dargestellten Metallocenkomplexe **37-42**.

Die Charakterisierung der zweikernigen Metallocenkomplexe **37-42** erfolgte mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A7 im Anhang aufgeführt. Das ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **42** werden beispielhaft diskutiert. Die Zuordnung der Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome des alkylidenverbrückten Bisindenylkomplexes **42** erfolgte zusätzlich durch 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experimente und 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente.

Abbildung 40 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **42**. Die aromatischen Protonen der Indenylsechsringe finden sich im Spektrum als Multipletts bei $\delta = 7.63\text{-}7.56$ und $7.29\text{-}7.19$ ppm wieder. Den beiden Dubletts bei $\delta = 6.57$ und 6.37 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.2$ Hz) entsprechen die Protonen der Indenylfünfringe. Den Protonen des substituierten Cyclopentadienylliganden werden die Multipletts bei $\delta = 6.54\text{-}6.51$, $6.41\text{-}6.39$, $6.09\text{-}6.06$ und $5.89\text{-}5.86$ ppm zugeordnet. Die Spacer-Methylengruppen zwischen den Indenylliganden sind als Multipletts bei $\delta = 3.03\text{-}2.93$, $2.88\text{-}2.76$ ppm (H^{16a} und H^{16b}), $1.67\text{-}1.54$ und $1.36\text{-}1.20$ ppm zu erkennen, wobei die beiden Protonen 16a und 16b den AB-Teil eines ABX_2 -Spinsystems darstellen und zwei eng benachbarte Multipletts bilden. Dem Resonanzsignal bei $\delta = 0.24$ ppm ($^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz) entsprechen die Methylgruppen am Silicium.

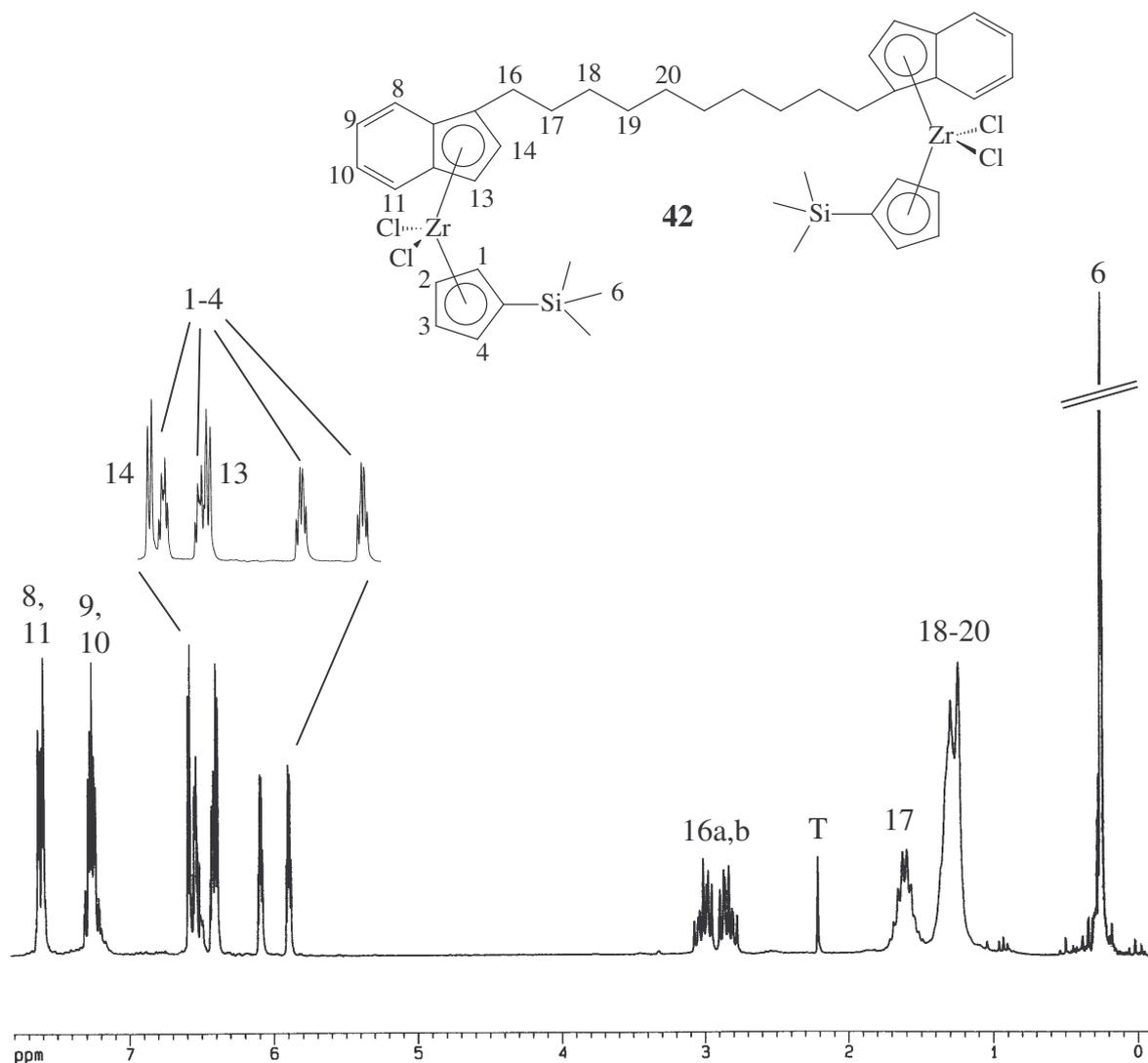


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum von **42** (in CDCl_3 , 25°C); T = Toluol.

Das $1\text{D-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **42** (Abbildung 41) zeigt für die vier chemisch unterschiedlichen, quartären Kohlenstoffatome vier Resonanzsignale bei $\delta = 127.9$, 126.7 , 125.5 und 123.1 ppm. Den tertiären Kohlenstoffatomen der Indenylsechsringe entsprechen die Signale bei $\delta = 125.9$, 125.4 , 125.2 und 124.0 ppm. Die Resonanzsignale bei $\delta = 123.0$ und 96.7 ppm können den tertiären Kohlenstoffatomen der Indenylfünfringe und die Signale bei $\delta = 125.1$, 123.1 , 118.3 und 116.2 ppm den tertiären Kohlenstoffatomen der substituierten Cyclopentadienylringe zugeordnet werden. Die CH_2 -Spacer-Gruppen zwischen den Indenyl-liganden sind bei $\delta = 30.2$, 29.5 , 29.4 , 29.3 und 28.0 ppm sichtbar. Die Methylgruppen am Silicium sind im Spektrum als Resonanzsignal bei $\delta = -0.1$ ppm zu erkennen.

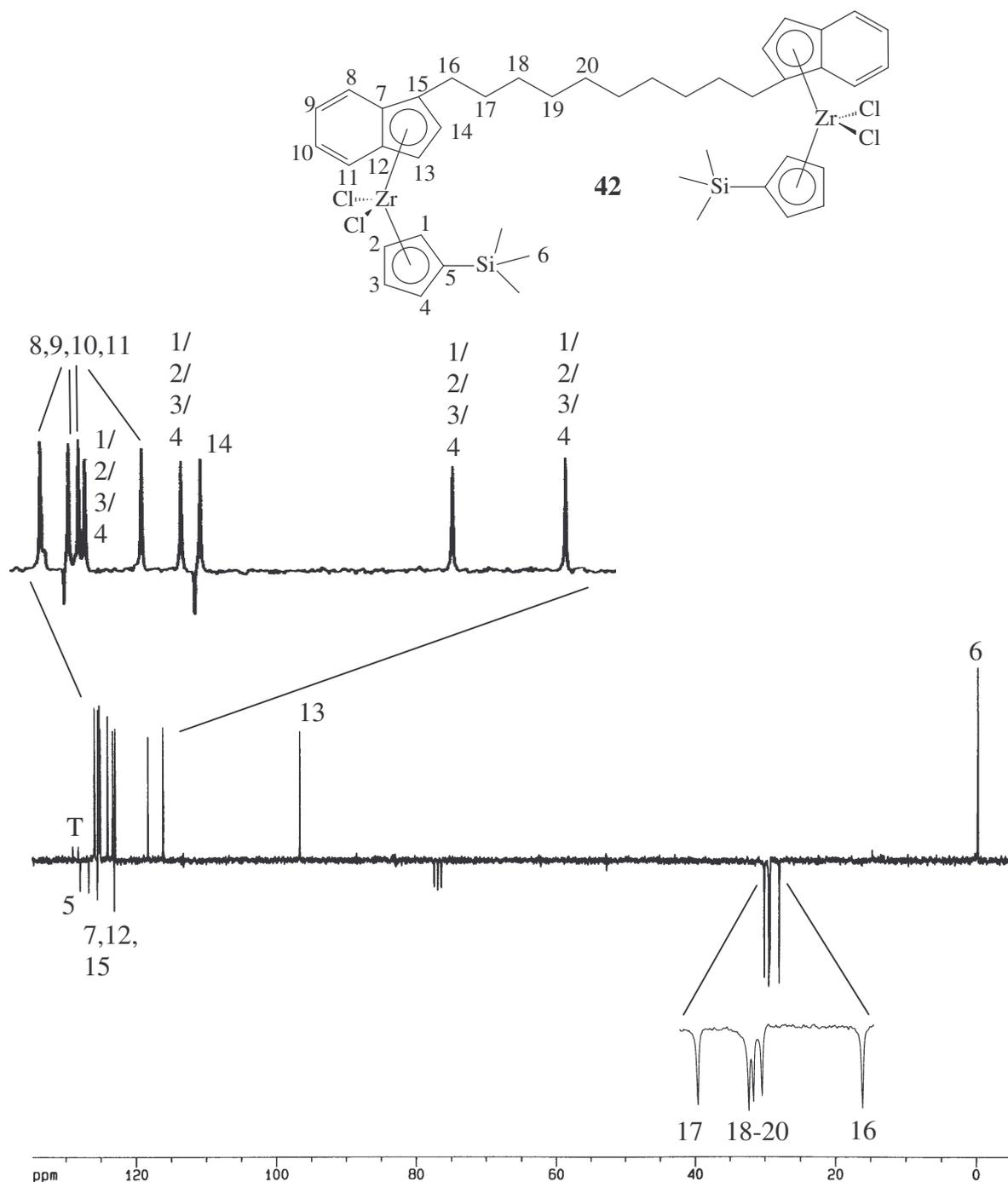


Abb. 41: J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **42** (in CDCl_3 , 25°C); T = Toluol.

In Abbildung 42 ist das $2\text{D-}^1\text{H},^1\text{H}$ -Cosy45 NMR-Spektrum von **42** dargestellt. Die F1- und die F2-Projektion entstammen dem $1\text{D-}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die Signalgruppen der Protonen der Indenylsechsringe, der Indenylfünfringe und des substituierten Cyclopentadienylliganden sind durch die jeweiligen Kreuzsignale erkennbar. Die beiden Protonen der Methylenspacergruppe 16 zeigen untereinander ein Kreuzsignal, sowie ein Kreuzsignal zum Multipllett der Methylengruppe 17, das seinerseits ein Kreuzsignal zum Multipllett der Methylengruppen 18-20 aufweist.

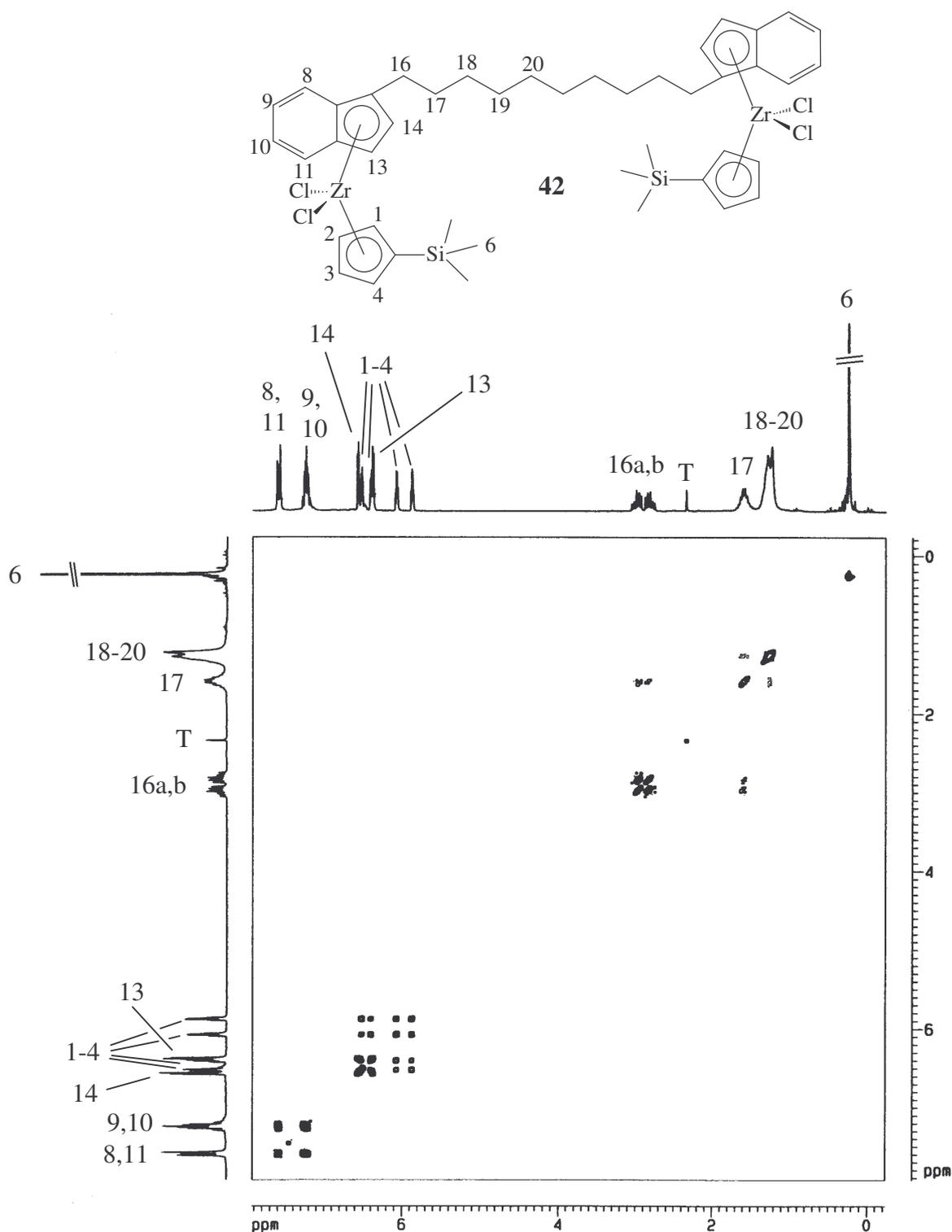


Abb. 42: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz $2\text{D-}^1\text{H}$, ^1H -COSY-NMR-Spektrums vom zwei-kernigen Metallocenkomplex **42** (in CDCl_3 , 25°C); T = Toluol.

Das $2\text{D-}^1\text{H}$, ^{13}C -Korrelationsspektrum von Komplex **42** verdeutlicht die getroffene Zuordnung der Signale aus den eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abbildung 43). Die F1-Projektion stellt die Abbildung des externen J-modulierten ^{13}C -NMR-Spektrums dar und die F2-Projektion entstammt dem $1\text{D-}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

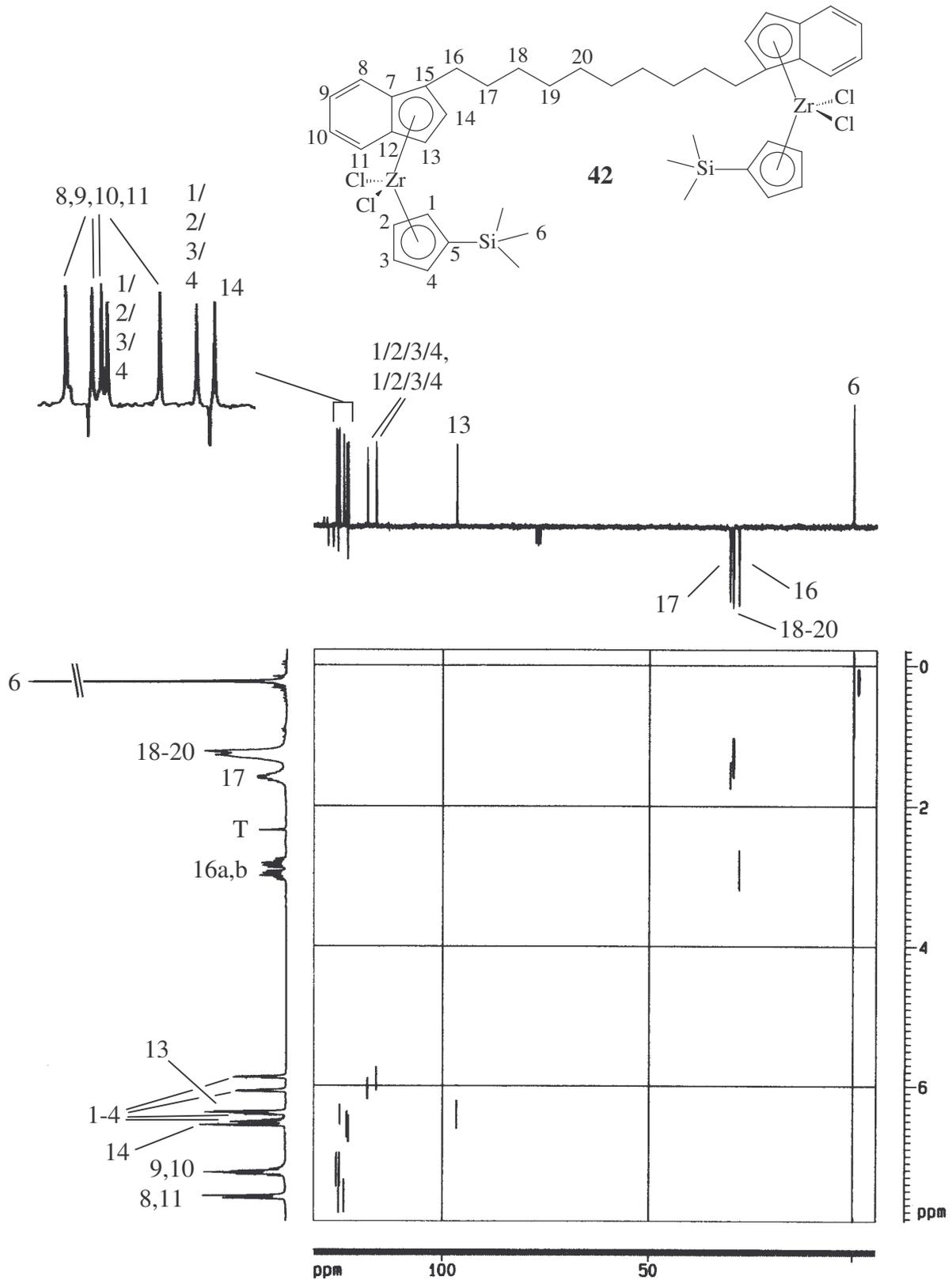


Abb. 43: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz 2D-¹³C,¹H-Verschiebungskorrelationsexperiment vom zweikernigen Metallocenkomplex **42** (in CDCl₃, 25°C); T = Toluol; quartäre Kohlenstoffatome zeigen keine Kreuzsignale.

Abbildung 44 zeigt den Aliphatenbereich des Gesamtkonturplots des $2D$ - 1H , ^{13}C -heteronuklearen Korrelationspektrums von Komplex **42**.

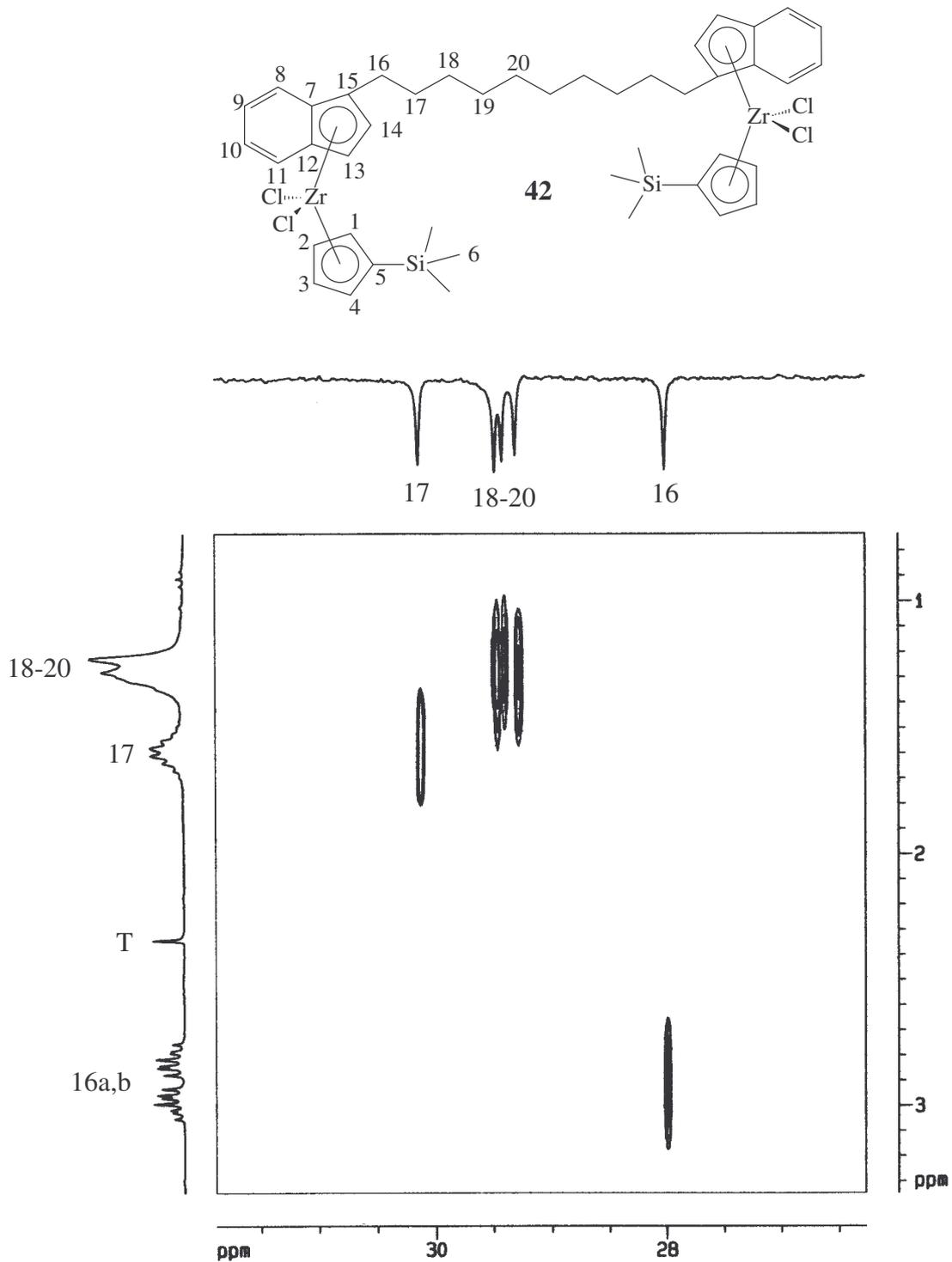


Abb. 44: 250.13 MHz $2D$ - ^{13}C , 1H -Verschiebungskorrelationsspektrum des Methylenbereichs vom zweikernigen Metallocenkomplex **42** (in $CDCl_3$, $25^\circ C$); T = Toluol.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **42** zeigt ein Resonanzsignal bei $\delta = -5.7$ ppm (Anhang A7).

3.2 Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe

3.2.1 Alkylidenverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe vom Typ $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Ind}^\#)(\text{CH}_2)_n(\text{Cp}')]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$ und $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Ind}^\#)(\text{CH}_2)_n(\text{Cp}')]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$

3.2.1.1 Synthese und Charakterisierung der α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate 43-53

α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate können wie in Kapitel 2.1 beschrieben dargestellt werden. Die Reinigung erfolgt durch Destillation und man erhält die α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate in 70-80 %iger Ausbeute.

Folgende α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate wurden synthetisiert:

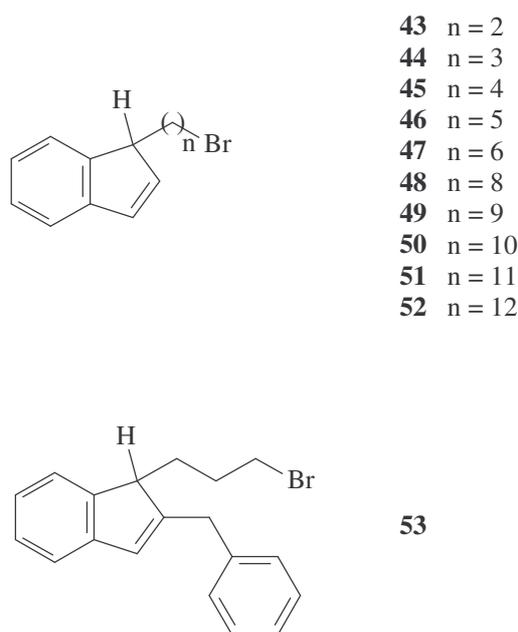


Abb. 45: Übersicht der dargestellten α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate **43-53**.

Die α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate **43-53** wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und gaschromatographisch charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle A8 im Anhang bzw. im experimentellen Teil bei den jeweiligen Synthesevorschriften aufgeführt.

3.2.1.2 Synthese und Charakterisierung der α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen 54a,b-65a-c

α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanderivate können bis zu einer Alkankettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivaten in flüssigem Ammoniak erhalten werden (Kapitel 2.4). Ab einer Kettenlänge von mehr als 10 Kohlenstoffatomen ist bei der tiefen Temperatur im flüssigem Ammoniak/Pentan-Gemisch keine ausreichende Löslichkeit mehr gegeben und die Umsetzung verläuft nur noch unvollständig. Verwendet man statt Ammoniak/Pentan ein Gemisch aus THF/Et₂O = 1:1 so erzielt man deutlich höhere Ausbeuten. Wie die länger-kettigen α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate werden auch substituierte Cyclopentadien-derivate in einem Gemisch von THF/Et₂O = 1:1 umgesetzt. Die α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen werden in Ausbeuten von ca. 80 % erhalten.

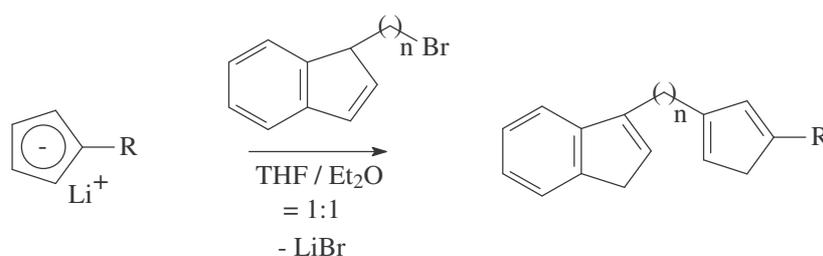
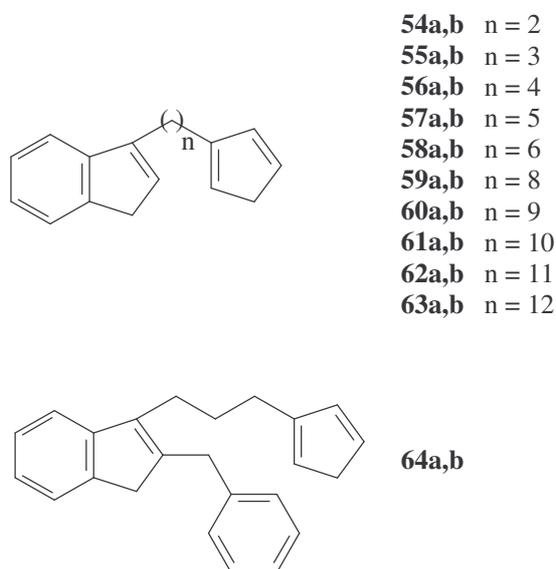


Abb. 46: Darstellung substituierter α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen; nur ein Isomer abgebildet.

Folgende α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkan-Ligandvorstufen wurden synthetisiert:



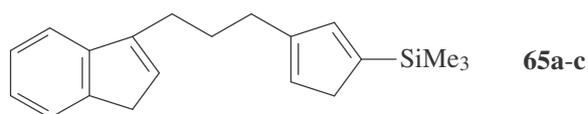


Abb. 47: Übersicht der dargestellten α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen **54a,b-65a-c**.

Die Charakterisierung der α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen **54a,b-65a-c** erfolgte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. **65a-c** wurden außerdem mit Hilfe der ^{29}Si -Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A8 im Anhang aufgeführt. Die Verbindungen wurden ebenfalls gaschromatographisch charakterisiert. Die Daten sind im experimentellen Teil bei den jeweiligen Synthesevorschriften zu finden.

3.2.1.3 Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, alkyldenverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe 66-119

Asymmetrische, zweikernige Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)liganden waren bisher nicht bekannt.

Die Darstellung dieser asymmetrischen, dinuklearen Metallocenkomplexe erfolgt durch zweifache Deprotonierung von α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanderivaten in Toluol und anschließender Reaktion mit geeigneten Halbsandwichkomplexen vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ bzw. $\text{Cp}^{\#}\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).

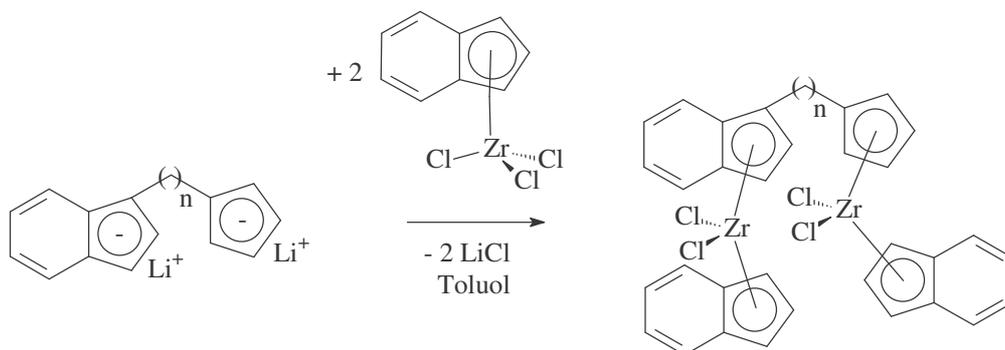
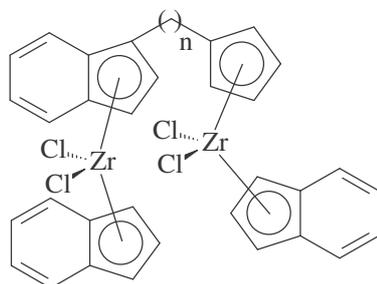
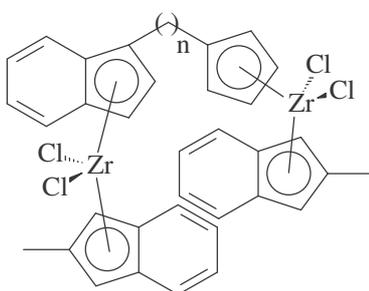


Abb. 48: Darstellung der zweikernigen, alkyldenverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexe.

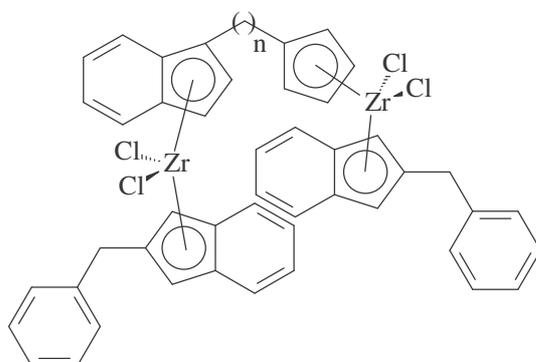
Folgende zweikernige, alkylidenverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallocenkomplexe wurden auf diese Weise dargestellt:



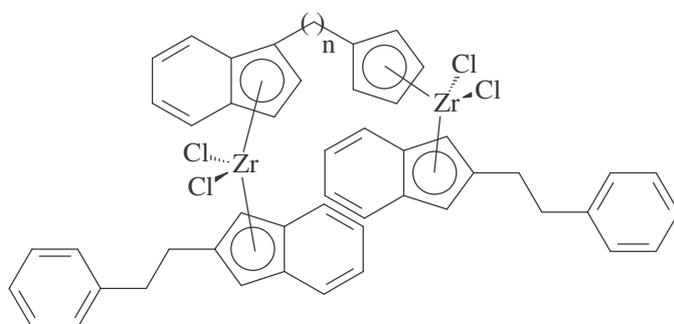
66 n = 2
67 n = 3
68 n = 4
69 n = 5
70 n = 6
71 n = 8
72 n = 9
73 n = 10
74 n = 11
75 n = 12



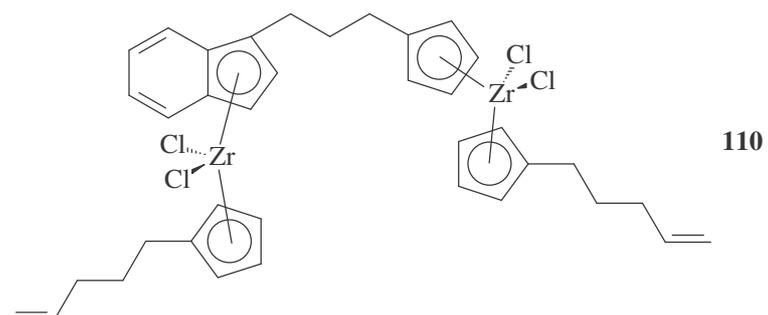
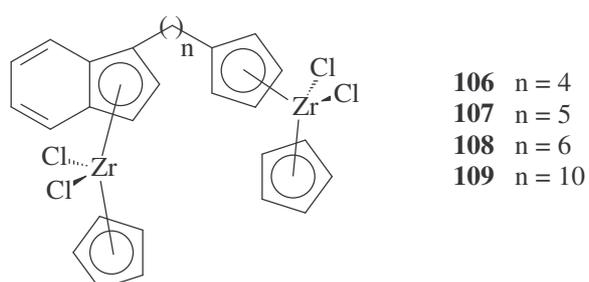
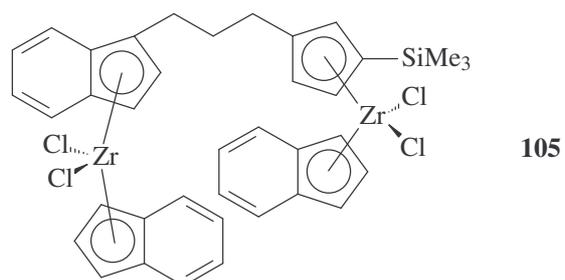
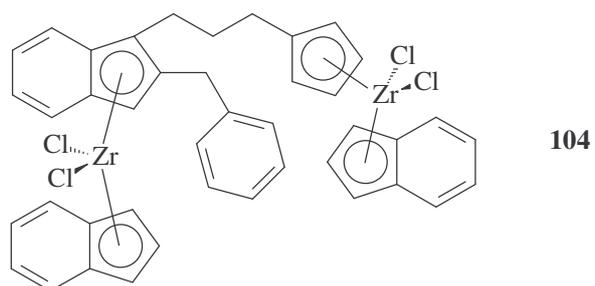
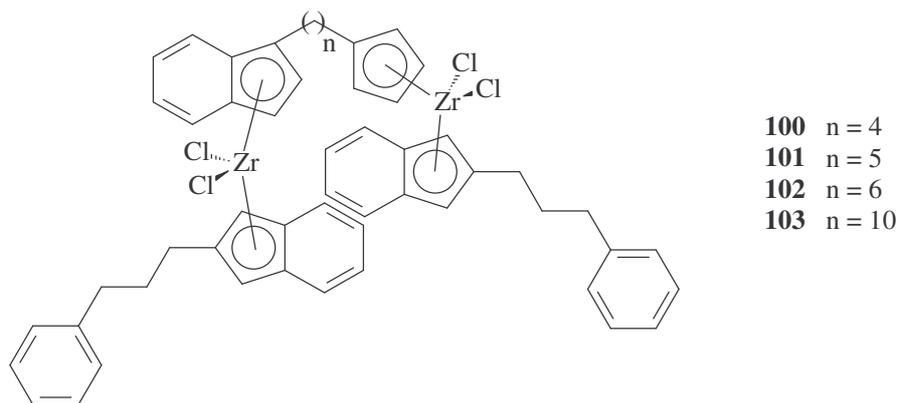
76 n = 2
77 n = 3
78 n = 4
79 n = 5
80 n = 6
81 n = 8
82 n = 9
83 n = 10
84 n = 11
85 n = 12



86 n = 2
87 n = 3
88 n = 4
89 n = 5
90 n = 6
91 n = 8
92 n = 9
93 n = 10
94 n = 11
95 n = 12



96 n = 4
97 n = 5
98 n = 6
99 n = 10



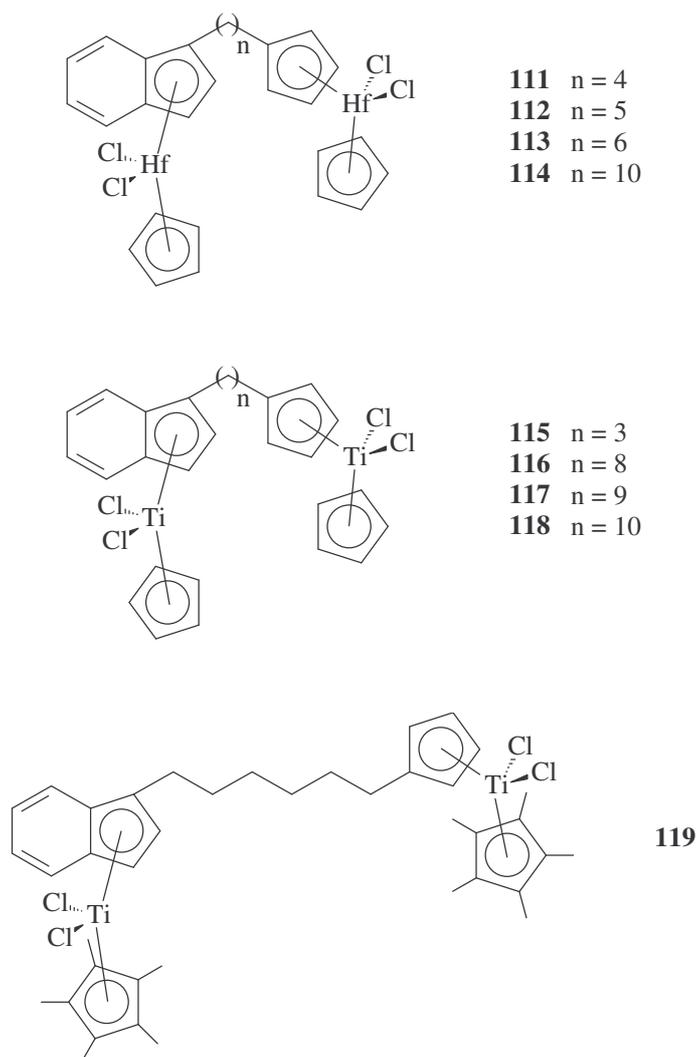


Abb. 49: Übersicht der dargestellten Metallocenkomplexe **66-119**.

Die Charakterisierung der dinuklearen Metallocenkomplexe **66-119** erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Metallocenkomplex **105** wurde zusätzlich mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A9 im Anhang aufgeführt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **79** werden beispielhaft diskutiert.

Die Zuordnung der Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome des alkylidenverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)komplexes **79** erfolgte zusätzlich durch 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experimente und 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente, die im Anschluss an die 1D-NMR-Experimente diskutiert werden.

Abbildung 50 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **79**. Die aromatischen Protonen der Indenylsechsringe ergeben im Spektrum drei Multipletts bei $\delta = 7.64\text{--}7.38$, $7.33\text{--}7.27$ und $7.17\text{--}7.03$ ppm. Dem Singulett bei $\delta = 6.15$ ppm und den beiden Dubletts bei $\delta = 6.06$ ($^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz) und 5.86 ppm ($^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz) sind die Protonen der methylsubstituierten Indenylfünfringe zuzuordnen. Die Protonen des Cyclopentadienylrings finden sich im Spektrum als Multipletts bei $\delta = 5.73\text{--}5.69$, $5.54\text{--}5.50$ und $5.48\text{--}5.45$ ppm wieder. Als zwei Dubletts bei $\delta = 5.70$ ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz) und 5.12 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.9$ Hz) sind die Protonen des alkydenverbrückten Indenylfünfrings erkennbar. Die fünf Methylengruppen des C_5 -Spacers zwischen dem Indenyl- und dem Cyclopentadienylring sind als Multipletts bei $\delta = 2.79\text{--}2.70$, $2.60\text{--}2.51$ ppm ($\text{H}^{20\text{a}}$ und $\text{H}^{20\text{b}}$), als Tripletts bei 2.38 ppm ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz) und als Multiplett bei $1.47\text{--}1.13$ ppm sichtbar, wobei die beiden Protonen 20a und 20b den AB-Teil eines ABX_2 -Spinsystems darstellen und zwei eng benachbarte Multipletts bilden. Die beiden Methylgruppen der Indenylliganden erscheinen als Singulett bei $\delta = 2.22$ und 2.07 ppm.

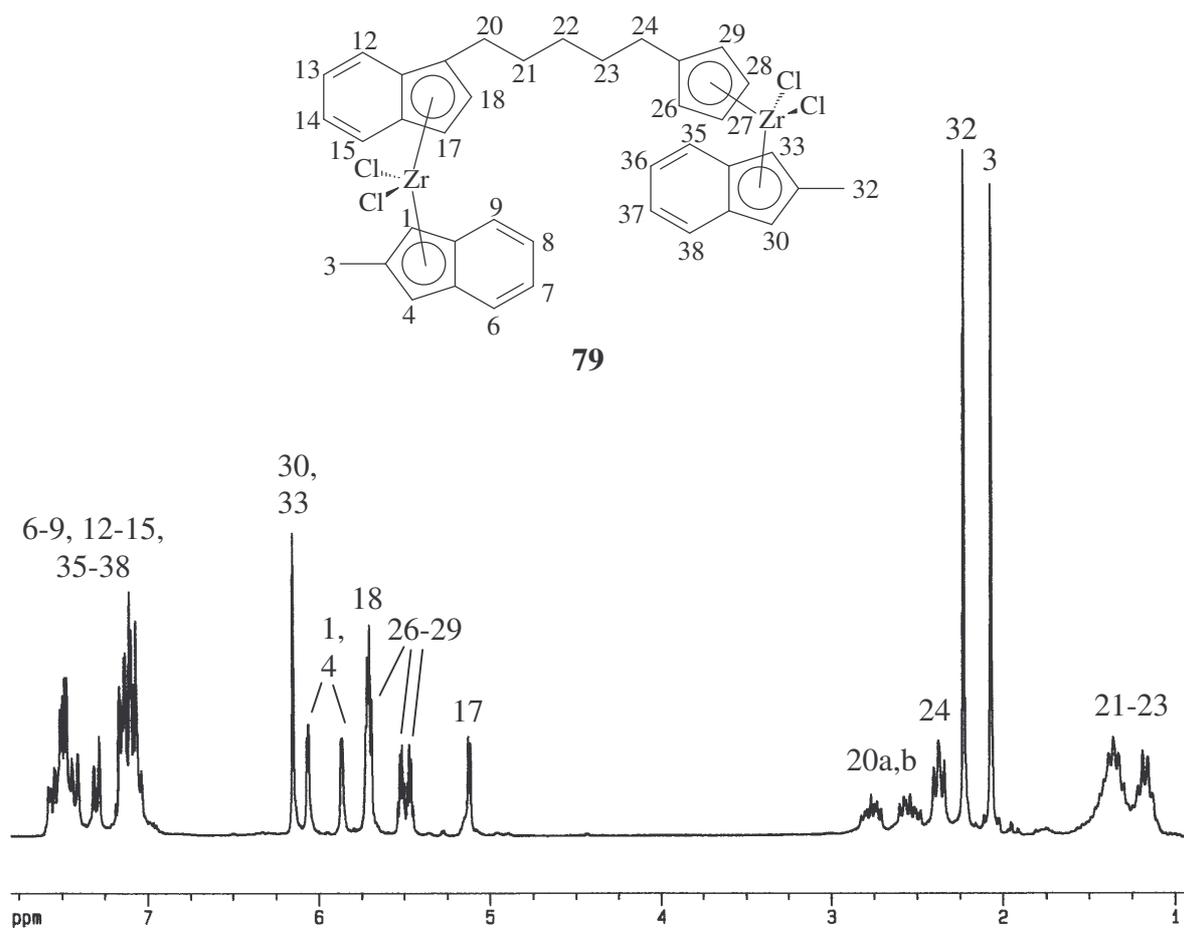


Abb. 50: ^1H -NMR-Spektrum von **79** (in CDCl_3 , 25°C).

Im 1D- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **79** (Abbildung 51) zeigen die quartären Kohlenstoffatome neun Resonanzsignale bei $\delta = 140.4, 138.7, 135.1, 128.0, 126.8, 125.8, 125.5, 125.4$ und 124.5 ppm. Die tertiären Kohlenstoffresonanzsignale der Indenylsechsringe sind bei $\delta = 126.3, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9$ und 123.5 ppm, die des Cyclopentadienyl-liganden bei $\delta = 117.1, 114.0$ und 113.7 ppm und die der methylsubstituierten Indenylfünf-ringe bei $\delta = 104.8, 104.6$ und 103.9 ppm zu finden. Den Resonanzsignalen bei $\delta = 118.8$ und 99.5 ppm sind die tertiären Kohlenstoffatome des alkylidenverbückten Indenylfünf-ringsystems zuzuordnen. Den fünf CH_2 -Spacer-Gruppen zwischen dem Indenyl- und Cyclopentadienylliganden entsprechen die Resonanzsignale bei $\delta = 29.8, 29.5, 29.2, 28.8$ und 27.7 ppm und den zwei Methylgruppen die Resonanzsignale bei $\delta = 17.3$ und 17.2 ppm.

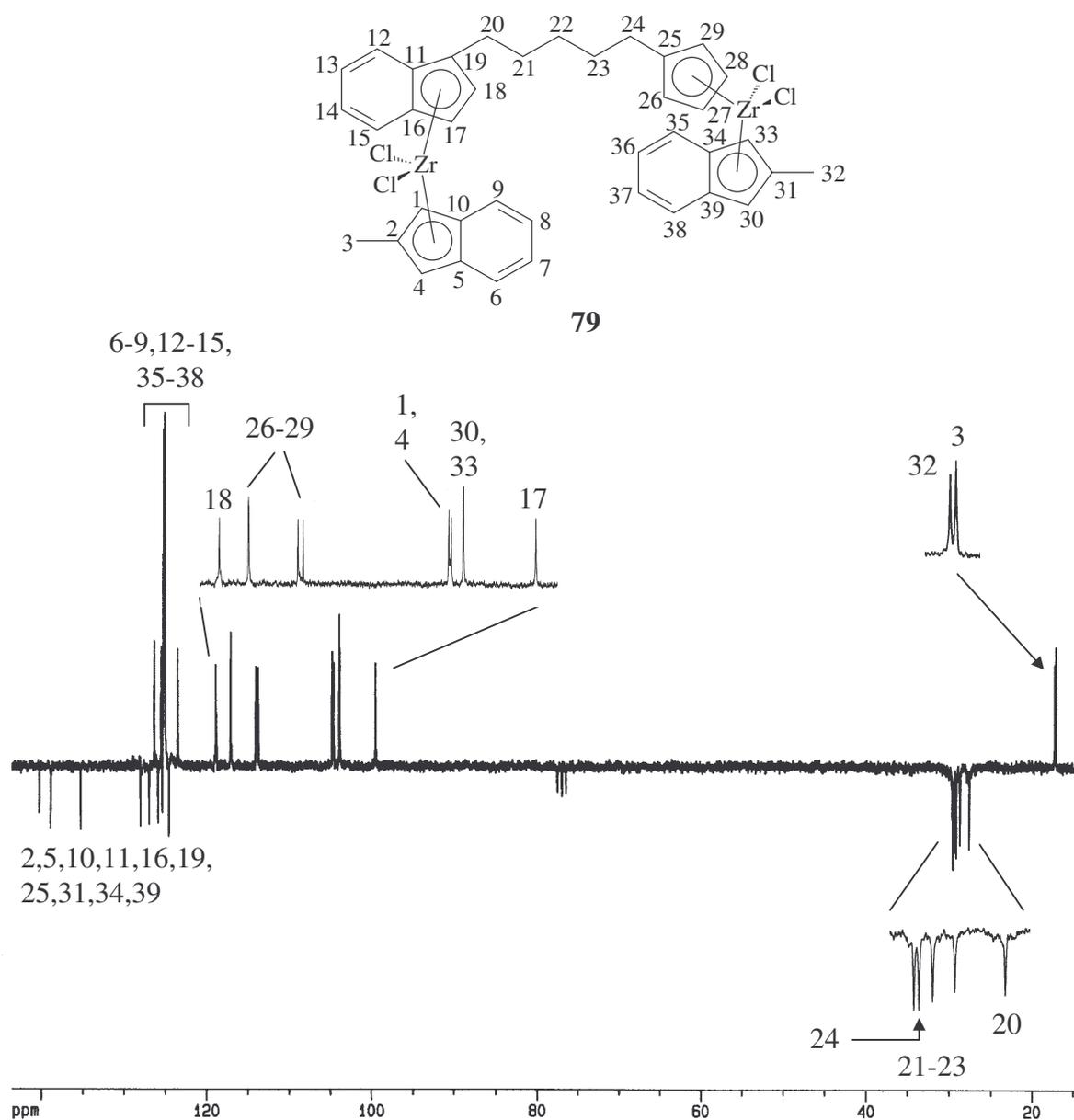


Abb. 51: J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **79** (in CDCl_3 , 25°C).

Das 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experiment und das 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperiment von dem asymmetrischen zweikernigen Metallocenkomplex **79** sind in den Abbildungen 52 und 53 wiedergegeben.

Die Kreuzsignale für jedes einzelne Proton im 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experiment resultieren aus den geminalen, vicinalen und long range Spin-Spin-Kopplungen und ermöglichen es in Verbindung mit dem 2D- ^1H , ^{13}C -heteronuklearen Verschiebungskorrelationsexperiment eine eindeutige Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffresonanzsignale zu treffen.

Die F1- und die F2-Projektion in Abbildung 52 entstammen dem 1D- ^1H -NMR-Spektrum. Man erkennt verschiedene Signalgruppen mit ihren jeweils zugehörigen Kreuzsignalen für die Indenylsechsringe, den Cyclopentadienylliganden, die methylsubstituierten Indenylfünfringe und den alkylidenverbrückten Indenylfünfring. Weiterhin zeigen die Protonen der Methylgruppe 32 ein Kreuzsignal zum Singulett der Protonen 30 und 33 des Indenylfünfringsystems (^4J -long-range-Kopplung) und die Protonen der Methylgruppe 3 Kreuzsignale zu den Dubletts der Protonen 1 und 4 des Indenylfünfringsystems (^4J -long-range-Kopplung). Die beiden Protonen der Spacer-Methylengruppe 20 weisen untereinander ein Kreuzsignal auf, sowie zum Multiplett der Methylengruppen 21-23, das seinerseits ein Kreuzsignal zum Multiplett der Methylengruppe 24 zeigt.

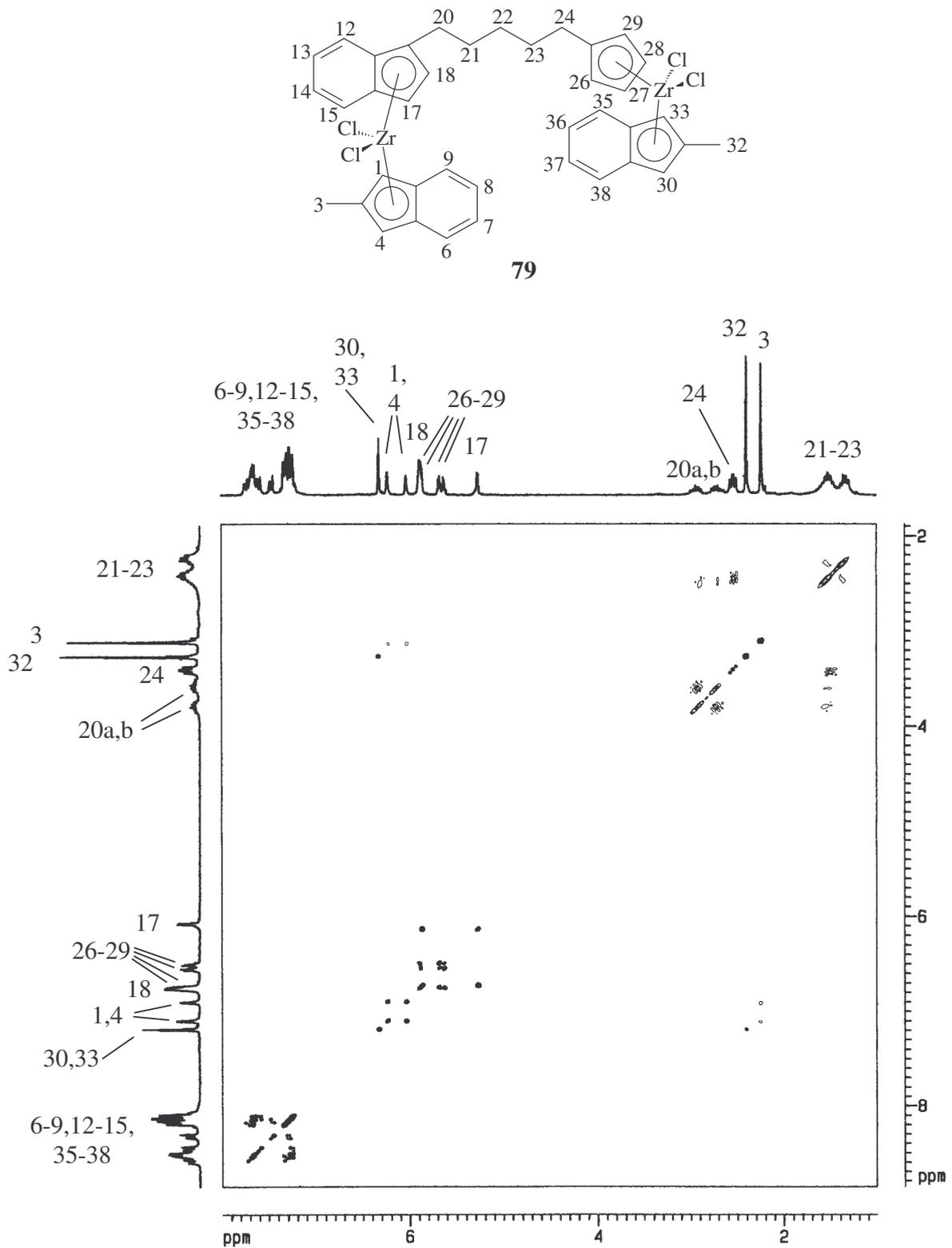


Abb. 52: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz $2D$ - 1H , 1H -COSY-NMR-Spektrums vom asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplex **79** (in $CDCl_3$, 25°C).

Die F1-Projektion des 2D- ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektrums von Komplex **79** (Abbildung 53) stellt die positive, interne Projektion aus dem 2D-NMR-Spektrum dar und die F2-Projektion entstammt dem 1D- ^1H -NMR-Spektrum.

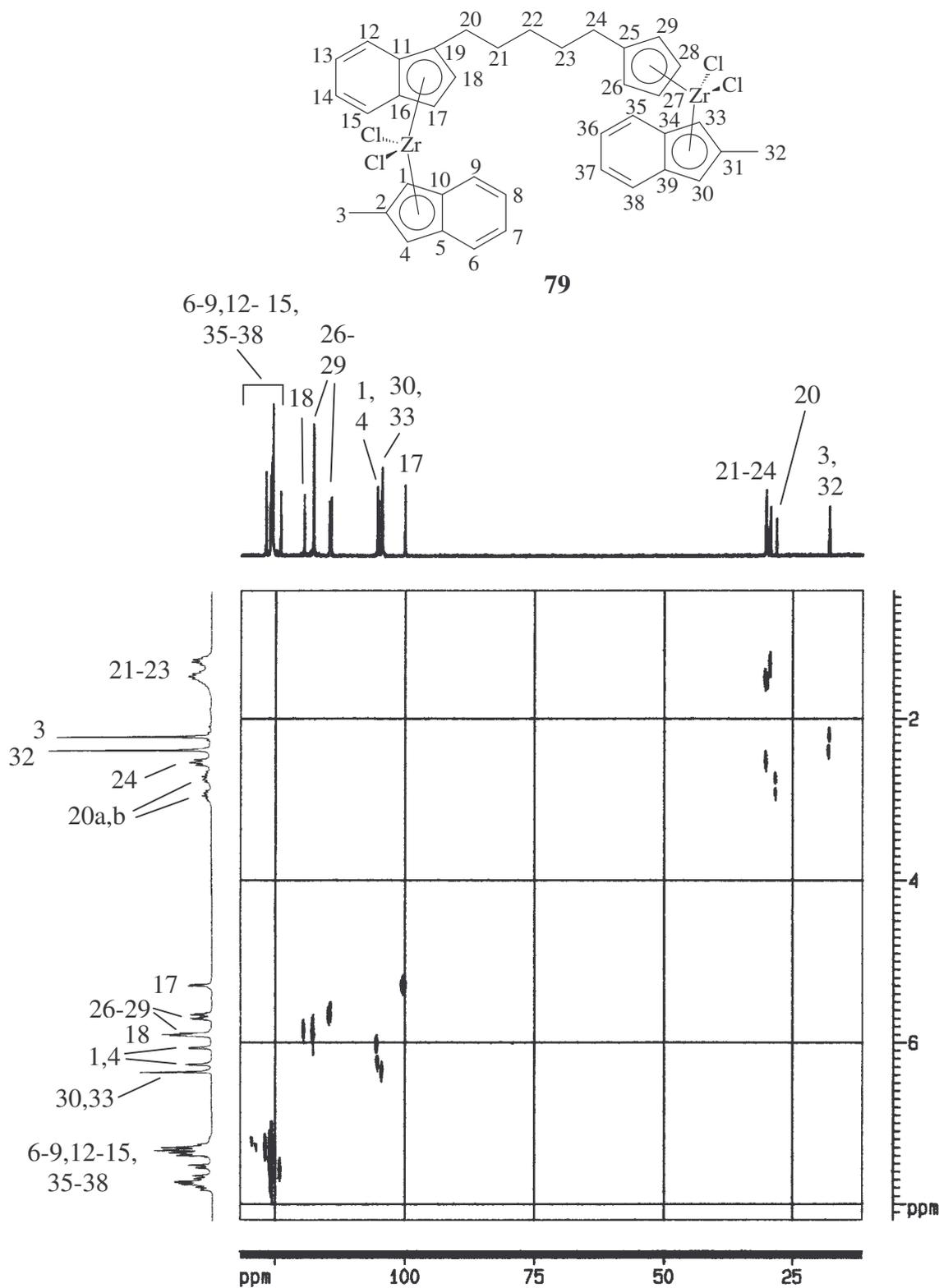


Abb. 53: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz 2D- ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelationsexperiment vom asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplex **79** (in CDCl_3 , 25°C).

Zur Charakterisierung der zweikernigen Metallocenkomplexe wurde auch die Massenspektroskopie eingesetzt. Jedoch eignen sich die Verbindungen aufgrund zu geringer thermischer Stabilität nicht gut für diese Untersuchungsmethode^[78]. In den meisten Fällen konnten nur Fragmente beobachtet werden. Exemplarisch wird das Massenspektrum von **68** diskutiert.

Das Massenspektrum von **68** weist für das Molekülion $M^{+\bullet}$ ($C_{36}H_{32}^{90}Zr_2^{35}Cl_4$) einen Basispeak bei $m/z = 788$ auf. Die Peaks bei $m/z = 749$, 673 , 361 und 277 kennzeichnen die Fragmente $[(C_{36}H_{32}^{90}Zr_2^{35}Cl_4)-(^{35}Cl)]^{+\bullet}$, $[M-(C_9H_7)]^{+\bullet}$, $[M-\{2 \cdot (C_9H_7)+3 \cdot (^{35}Cl)+(^{92}Zr)\}]^{+\bullet}$, $[M-\{(C_{18}H_{18})+(^{92}Zr)+2 \cdot (^{35}Cl)+(C_9H_7)\}]^{+\bullet}$. Der Peak bei $m/z = 115$ entspricht dem Indenfragment $(C_9H_7)^{+\bullet}$.

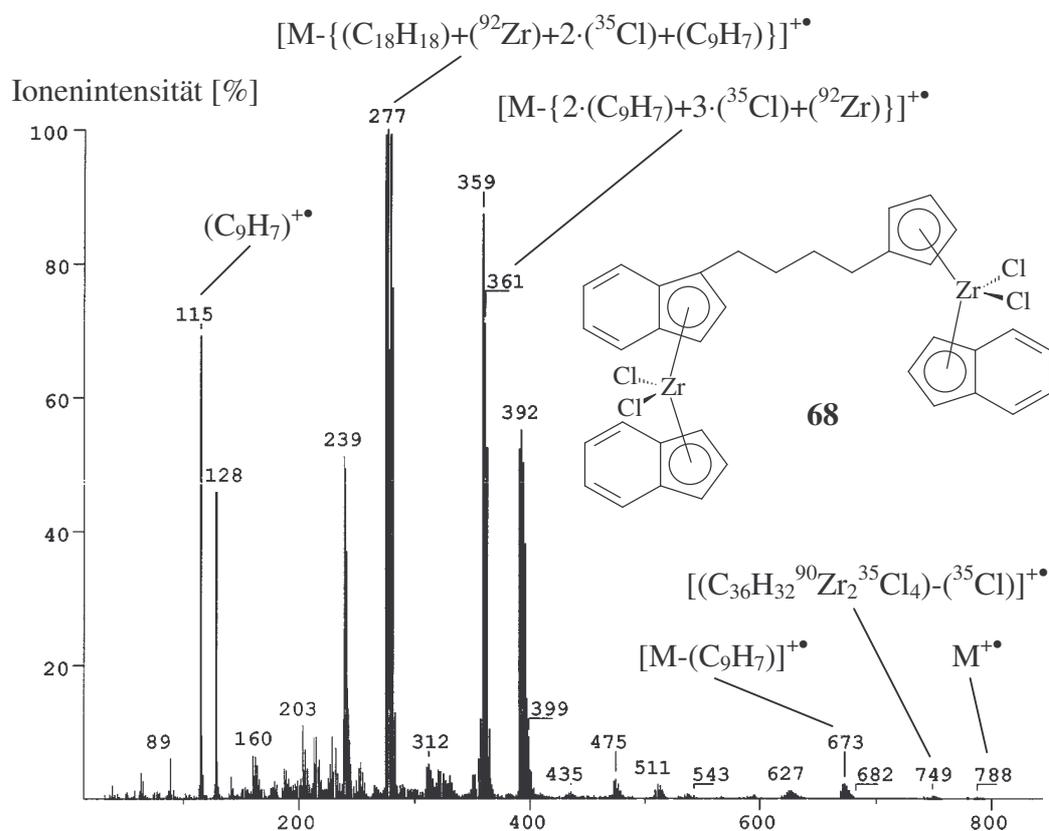


Abb. 54: Massenspektrum vom zweikernigen Metallocenkomplex **68** (EI, 70 eV).

3.2.2 Siliciumverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallkomplexe vom Typ $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})\text{SiMe}_2(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$

3.2.2.1 Synthese und Charakterisierung des substituierten Dimethylchlorsilanderivates **120**

Indenyldimethylchlorsilan^[87,128] erhält man durch Umsetzung von Indenyllithium mit einem Überschuß an Dichlordimethylsilan. Die Edukte werden in Pentan suspendiert, anschließend gibt man bei 0°C langsam Ether zu. Dadurch erhöht sich die Löslichkeit des Lithiumsalzes und die Reaktion wird induziert. Eine doppelte Substitution des Silans wird durch den Überschuß an Dimethyldichlorsilan und durch die relative Schwerlöslichkeit des Lithiumsalzes verhindert.

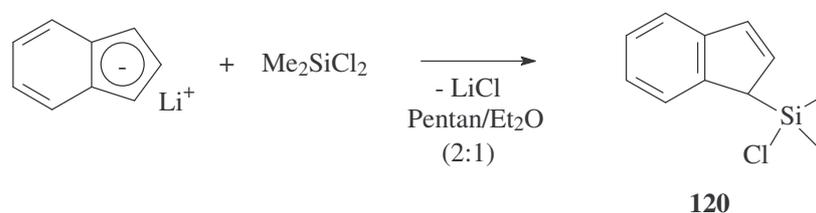


Abb. 55: Darstellung von 1-Indenyl-dimethylchlorsilan **120**.

1-Indenyl-dimethylchlorsilan **120** wurde mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Daten sind in Tabelle A10 im Anhang zu finden.

3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung der Si-verbrückten Ligandvorstufen **121a,b**

Zur Synthese der Si-verbrückten Ligandvorstufen **121a,b** werden Cyclopentadienyllithium mit dem Dimethylchlorsilanderivat **120** in Tetrahydrofuran umgesetzt.

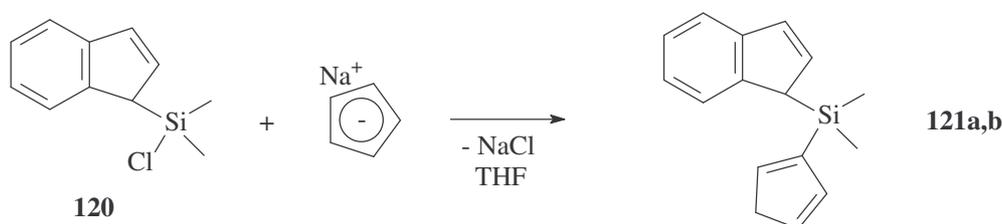


Abb. 56: Darstellung der Si-verbrückten Ligandvorstufen **121a,b** (nur ein Isomer abgebildet).

Die Charakterisierung der Si-verbrückten Ligandvorstufen **121a,b** erfolgte durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A10 im Anhang aufgeführt.

Zusätzlich wurden die Verbindungen gaschromatographisch charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil bei der Synthesevorschrift zu finden.

3.2.2.3 Synthese und Charakterisierung der zweikernigen, siliciumverbrückten (Indenyl)(cyclopentadienyl)metalloenkomplexe 122-124

Einige zweikernige, unverbrückte Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Liganden sind in der Literatur bereits bekannt^[103,129].

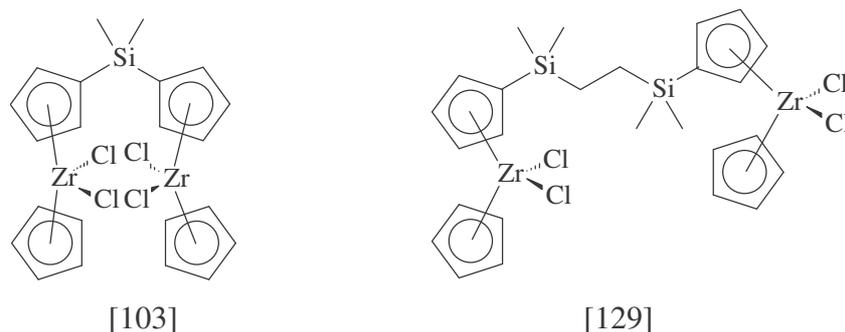


Abb. 57: Zweikernige Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Liganden.

In der vorliegenden Arbeit wurden asymmetrische zweikernige Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Indenyl- und Cyclopentadienylliganden und zwei unverbrückten Indenylliganden synthetisiert.

Dies gelang durch Umsetzung der zweifach deprotonierten Si-verbrückten Ligandvorstufe **121a,b** mit Halbsandwichkomplexen vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ in Toluol.

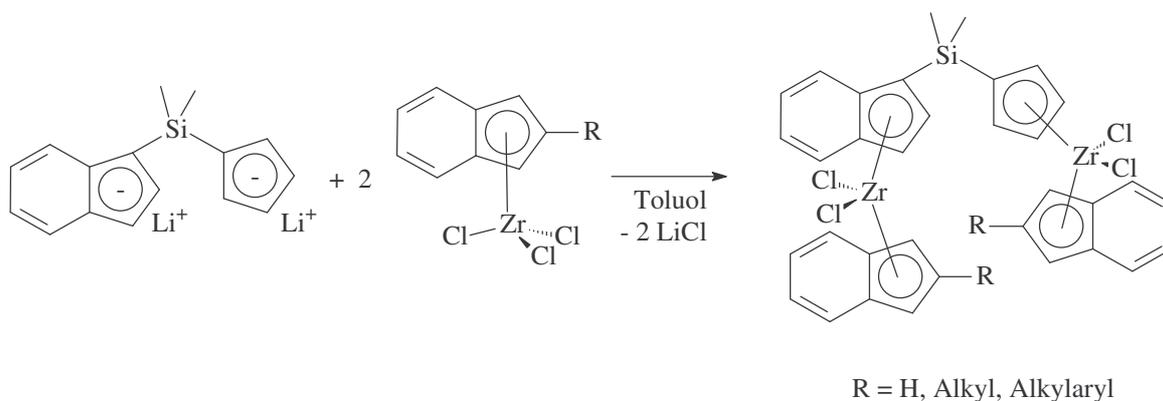


Abb. 58: Synthese von zweikernigen Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Indenyl-, Cyclopentadienylliganden.

Folgende zweikernige Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Indenyl- und Cyclopentadienylliganden wurden dargestellt:

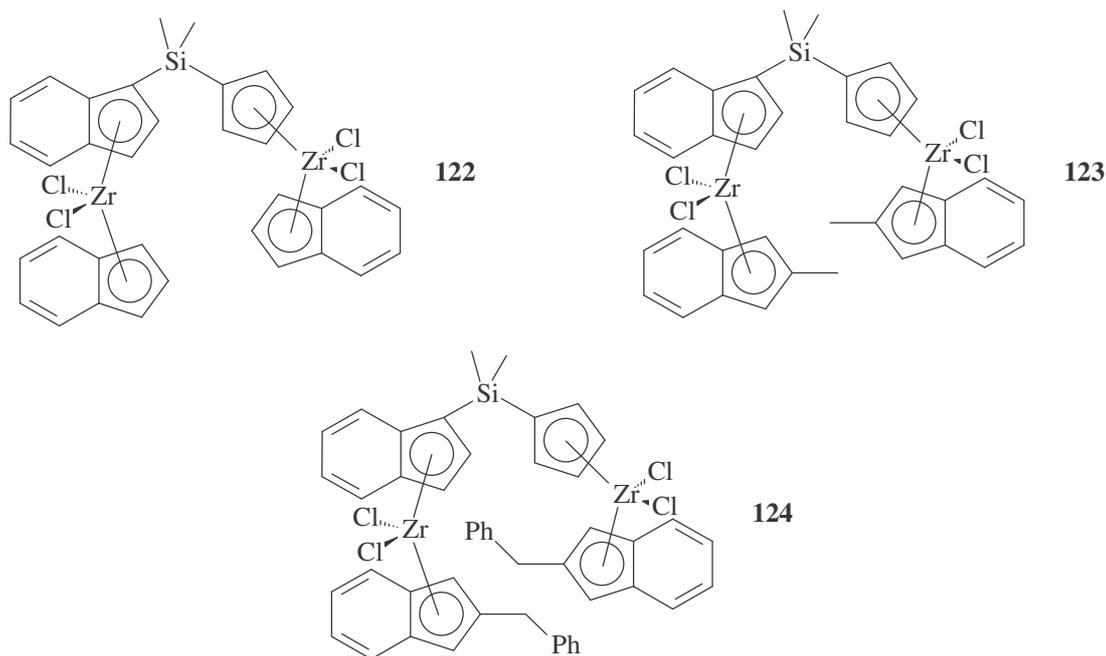


Abb. 59: Übersicht der zweikernigen Metallocenkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Indenyl- und Cyclopentadienylliganden **122-124**.

Die zweikernigen Metallocenkomplexe **122-124** wurden mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A11 im Anhang aufgeführt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **123** wird beispielhaft diskutiert. Die Zuordnung der Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome des Metallocenkomplexes **123** erfolgte zusätzlich durch 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experimente und 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente, die im Anschluss an die 1D-NMR-Experimente diskutiert werden.

Abbildung 60 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **123**. Die aromatischen Protonen der Indenylsechsringe ergeben im Spektrum zwei Multipletts bei $\delta = 7.63\text{-}7.48$ und $7.28\text{-}7.16$ ppm. Den vier Multipletts bei $\delta = 6.51\text{-}6.49$, $6.30\text{-}6.28$, $5.66\text{-}5.64$ und $5.57\text{-}5.55$ ppm sind die vier Protonen der Cyclopentadienylliganden zuzuordnen. Die zwei Protonen des siliciumverbrückten Indenylfünfrings finden sich als Dublett bei $\delta = 6.35$ ($^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.2$ Hz) und Doppeldublett bei $\delta = 5.38$ ppm ($^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3.2$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 0.9$ Hz) wieder. Die vier Protonen der nicht verbrückten Indenylfünfringe sind als Dubletts bei $\delta = 6.13$, 6.09 , 6.01 und 5.93 ppm ($^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1.6$ Hz) erkennbar. Die Methylgruppen der Indenliganden erscheinen

als zwei Singulets bei $\delta = 2.26$ und 2.14 ppm, die Methylgruppen am Siliciumatom als zwei Singulets bei $\delta = 0.76$ und 0.73 ppm.

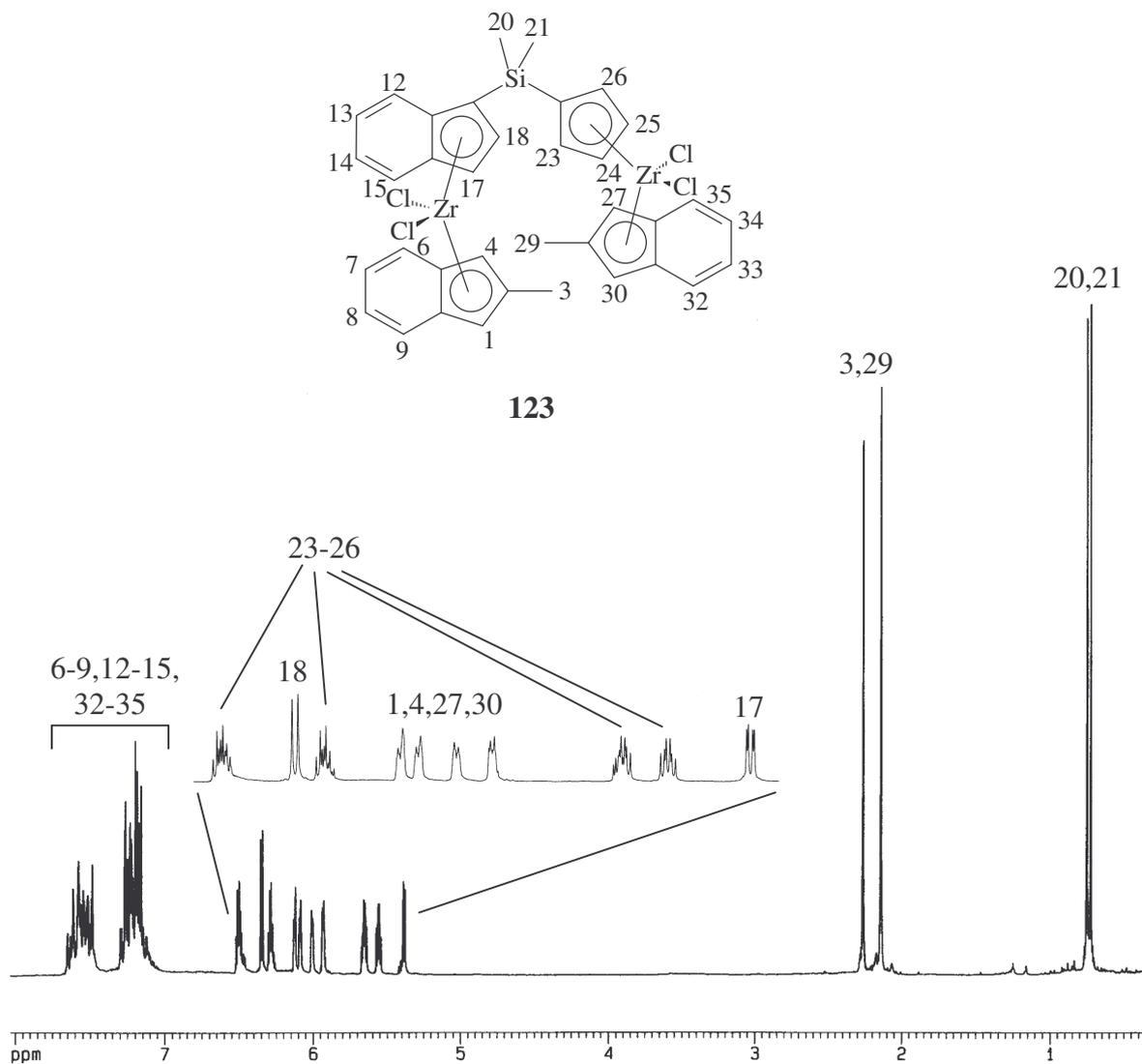


Abb. 60: ^1H -NMR-Spektrum von **123** (in CDCl_3 , 25°C).

Im $1\text{D-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **123** (Abbildung 61) zeigen die quartären Kohlenstoffatome acht Resonanzsignale bei $\delta = 141.3, 138.6, 135.3, 129.2, 125.51, 125.50, 125.4$ und 115.1 ppm. Die tertiären Kohlenstoffresonanzsignale der Indenylsechsrings sind bei $\delta = 126.8, 126.3, 125.8, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3$ und 125.2 ppm, die des Cyclopentadienylliganden bei $\delta = 125.0, 124.9, 119.2$ und 118.8 ppm zu finden. Den tertiären Kohlenstoffatomen des siliciumverbrückten Indenylfünfrings entsprechen die Resonanzsignale bei $\delta = 128.0$ und 106.3 ppm und den tertiären Kohlenstoffatomen der unverbrückten Indenylfünfringe die Resonanzsignale bei $\delta = 106.0, 104.8, 104.7$ und 103.9 ppm. Die beiden Methylgruppen der Indenylliganden ergeben zwei Resonanzsignale bei $\delta = 17.4$ und 17.3 ppm

und die beiden Methylgruppen am Siliciumatom zwei Resonanzsignale bei $\delta = 0.2$ und -0.5 ppm.

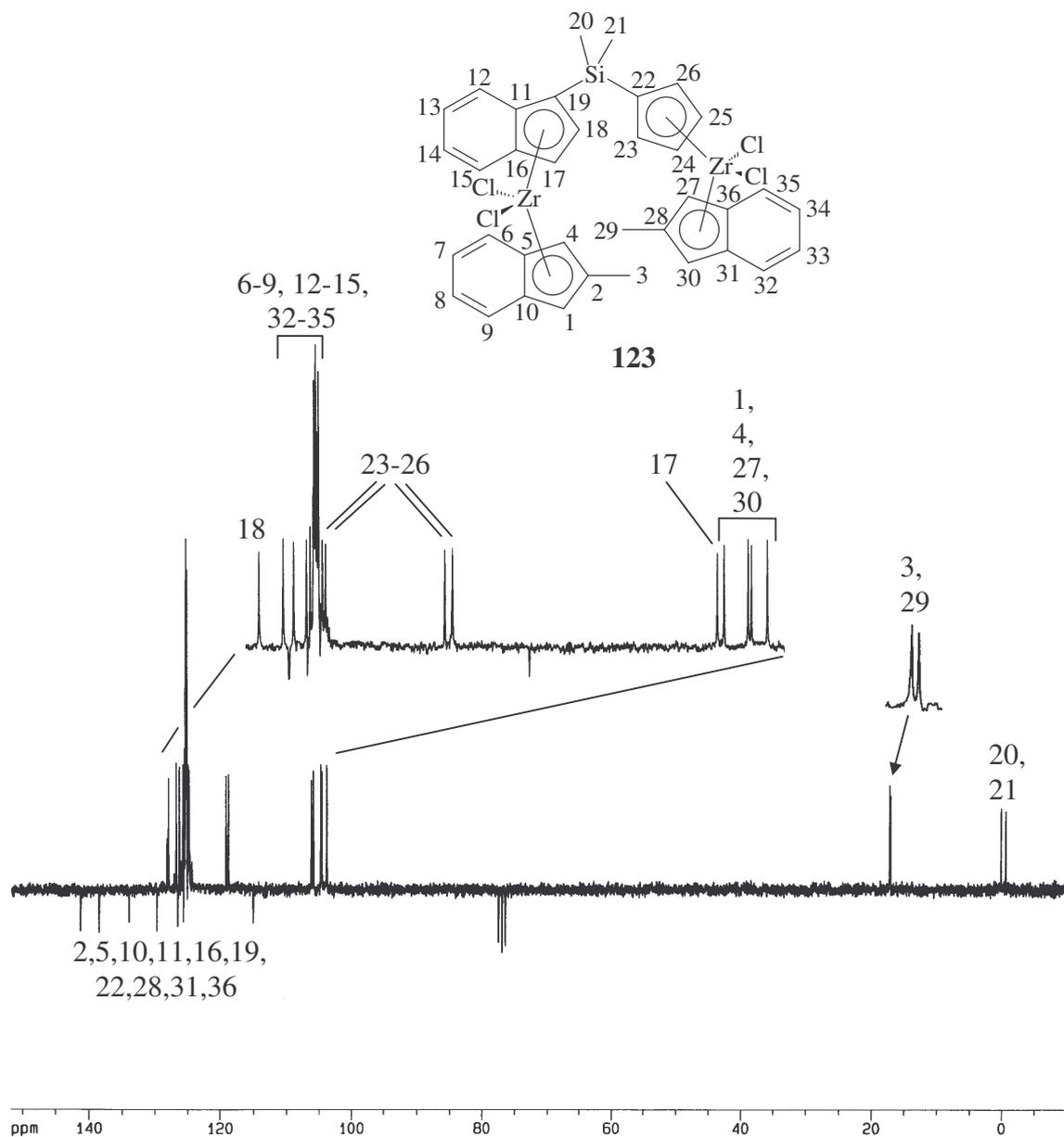


Abb. 61: J-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **123** (in CDCl_3 , 25°C).

Das $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Cosy45 NMR-Experiment und das $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperiment mit dem asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplex **123** sind in den Abbildungen **62- 64** wiedergegeben.

Die Kreuzsignale für jedes einzelne Proton im $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Cosy45 NMR-Experiment resultieren aus den geminalen, vicinalen und long range Spin-Spin-Kopplungen (Abbildung 62). In Verbindung mit dem $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -heteronuklearen Verschiebungskorrelationsexperiment wird es möglich eine eindeutige Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffresonanzsignale zu treffen. Man erkennt verschiedene Signalgruppen mit ihren jeweils zugehörigen Kreuz-

signalen für die Indenylsechsringe, den Cyclopentadienylliganden, die methylsubstituierten Indenylfünfringe und den siliciumsubstituierten Indenylfünfring. Die F1- und die F2-Projektion entstammen dem 1D- ^1H -NMR-Spektrum.

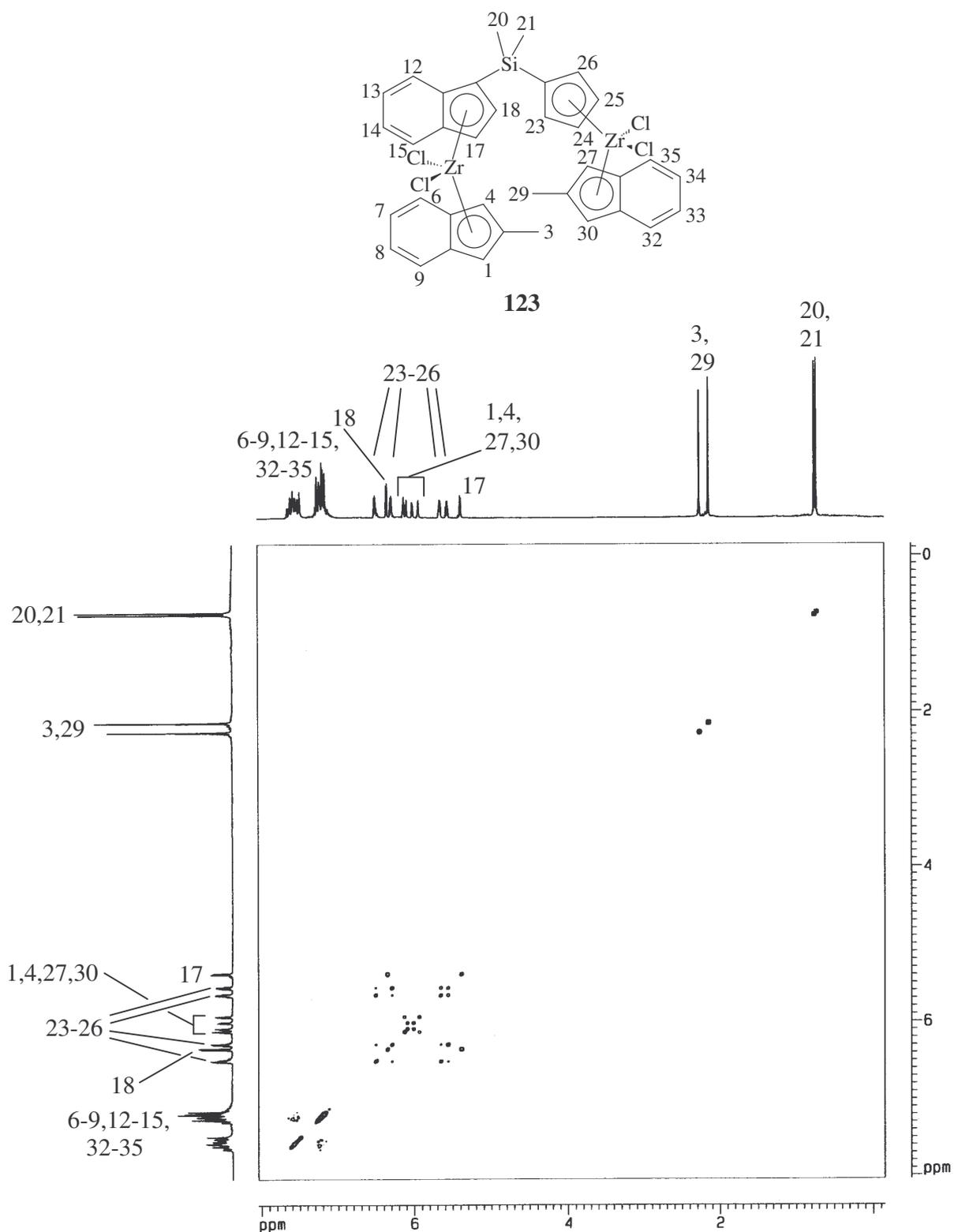


Abb. 62: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz 2D- ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrums vom zweikernigen Metallocenkomplex **123** (in CDCl_3 , 25°C).

Die F1-Projektion des 2D- ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektrums von Komplex **123** (Abbildung 63 und 64) stellt die Abbildung des externen J-modulierten ^{13}C -NMR-Spektrums dar und die F2-Projektion entstammt dem 1D- ^1H -NMR-Spektrum.

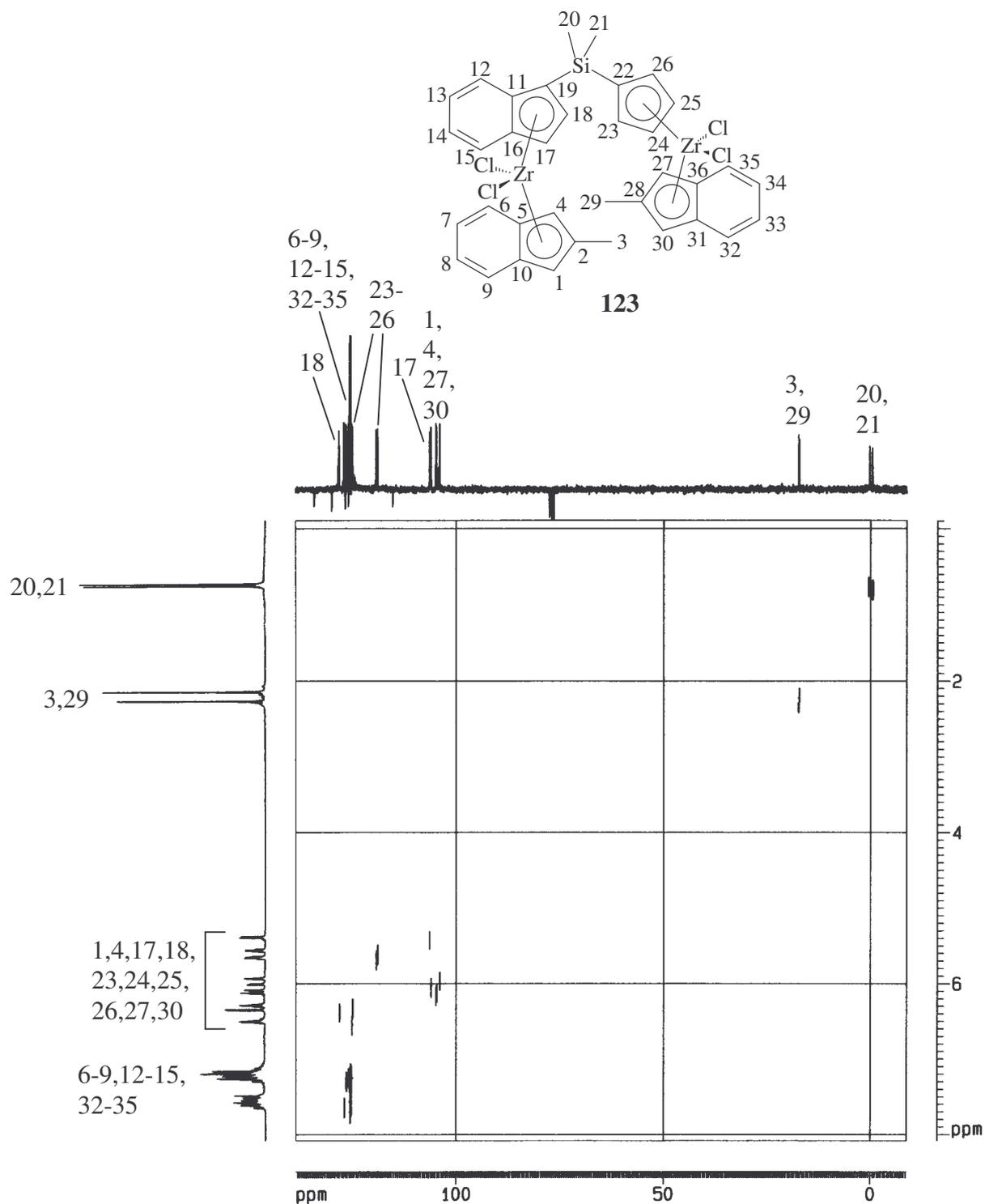


Abb. 63: Gesamtkonturplot des 250.13 MHz 2D- ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelationsexperiments vom zweikernigen Metallocenkomplex **123** (in CDCl_3 , 25°C); quartäre Kohlenstoffatome zeigen keine Kreuzsignale.

Abbildung 64 zeigt den Arylbereich der C-H-Korrelation von **123**.

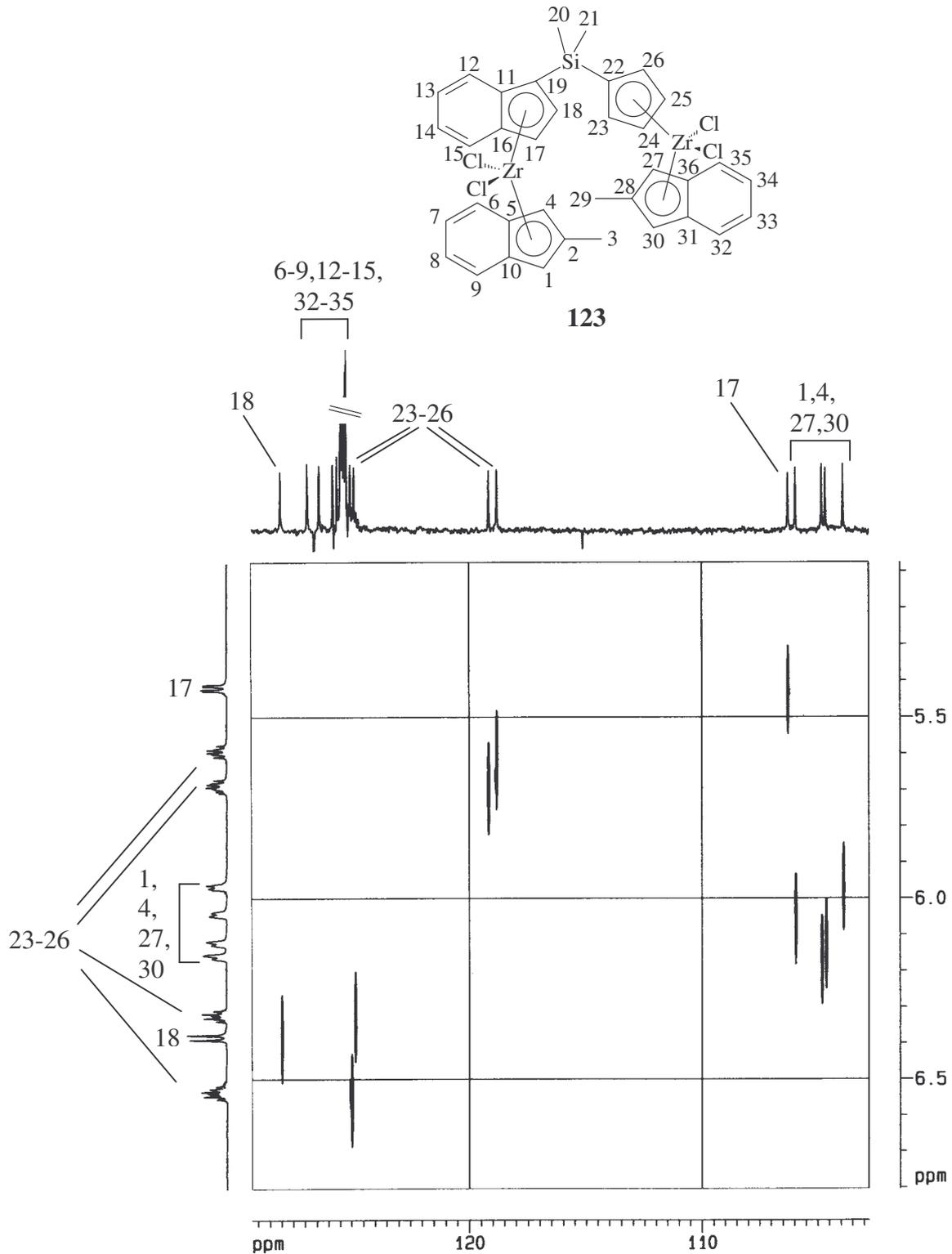


Abb. 64: 250.13 MHz $2\text{D-}^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationsspektrum vom zweikernigen Metallocenkomplex **123** (in CDCl_3 , 25°C); quartäre Kohlenstoffatome zeigen keine Kreuzsignale.

4. Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, einkernigen, unverbrückten Metallocendichloridkomplexe

Um auf Vergleichsdaten für die Polymerisationseigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten zweikernigen, unverbrückten Metallocenverbindungen zurückgreifen zu können wurden einkernige Metallocenkomplexe dargestellt, die als Fragmente in den asymmetrischen zweikernigen Metallocenkomplexen mit alkylidenverbrückten Indenyl- und Cyclopentadienylliganden enthalten sind.

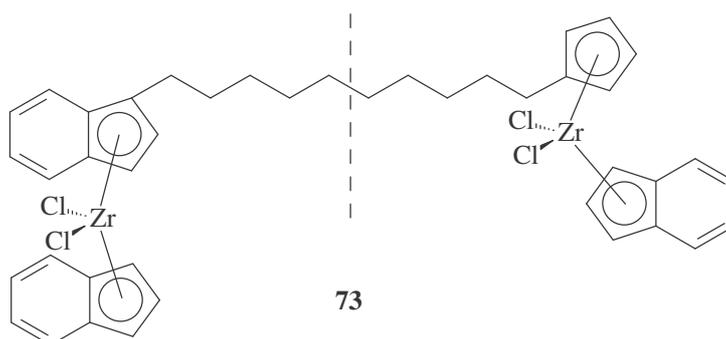


Abb. 65: Strukturelle Zerlegung der zweikernigen Metallocenverbindung **73** in zwei einkernige Metallocenkomplexe.

4.1 Asymmetrische, alkylsubstituierte Bisindenyl- und (Cyclopentadienyl)(indenyl) zirconiumdichloridkomplexe

4.1.1 Synthese und Charakterisierung der pentylsubstituierten 1-Inden- bzw. Cyclopentadienderivate **125** und **126a,b**

Die Synthese von pentylsubstituierten 1-Inden- bzw. Cyclopentadienderivaten erfolgt wie in 2.1 und 2.4 beschrieben.

Folgende pentylsubstituierte Inden- bzw. Cyclopentadienderivate wurden dargestellt:



Abb. 66: Übersicht der pentylsubstituierten Inden- bzw. Cyclopentadienderivate **125** und **126a,b**.

Die pentylsubstituierten Inden- bzw. Cyclopentadienderivate **125** und **126a,b** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A12 im Anhang zu finden. Zusätzlich wurden die Verbindungen gaschromatographisch charakterisiert. Die Daten sind im experimentellen Teil bei den zugehörigen Synthesevorschriften aufgeführt.

4.1.2 Synthese und Charakterisierung der asymmetrischen, pentylsubstituierten Bis(indenyl)- und (Cyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichloridkomplexe **127** und **128**

Asymmetrische Bis(indenyl)- und (Cyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichloridkomplexe können durch Reaktion von Indenylzirconiumtrichlorid mit substituierten Indenyl- oder Cyclopentadienylanionen synthetisiert werden^[87,120,130].

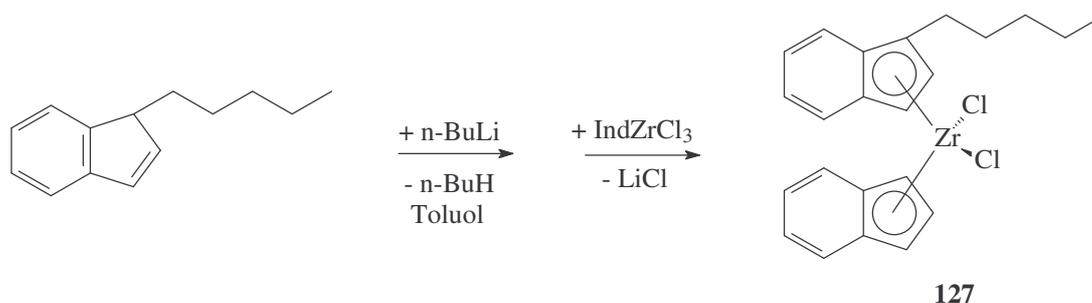


Abb. 67: Darstellung des asymmetrischen Zirconocendichloridkomplexes **127**.

Analog wurde der folgende asymmetrische (Cyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichloridkomplex dargestellt:

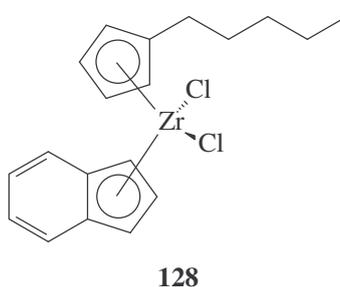


Abb. 68: Darstellung des asymmetrischen Zirconiumdichloridkomplexes **128**.

Die Charakterisierung der asymmetrischen Zirconiumdichloridkomplexe **127** und **128** erfolgte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle A13 im Anhang aufgeführt.

5. Katalytische Polymerisation von Ethylen und Propylen und Diskussion der polymeranalytischen Ergebnisse

Die in dieser Arbeit synthetisierten Metallocenkomplexe sind nach der Aktivierung mit einem Cokatalysator für die Polymerisation von Olefinen geeignet. Alle Metallocenkomplexe wurden zur homogenen Polymerisation und ausgewählte Verbindungen zur heterogenen Polymerisation von Ethylen verwendet. Einige Metallocenkomplexe wurden für die Polymerisation von Propylen eingesetzt.

Es werden die Ergebnisse der folgenden Polymerisationsarten diskutiert:

- Homogene Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren
- Homogene Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren und Braunkohle als Additiv
- Heterogene Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren nach der Aktivierung mit braunkohlegeträgertem, partiell hydrolysiertem Trimethylaluminium (PHT)
- Heterogene Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren nach der Aktivierung mit silicageträgertem, partiell hydrolysiertem Trimethylaluminium (PHT)
- Heterogene Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren nach der Aktivierung mit microgelgeträgertem, partiell hydrolysiertem Trimethylaluminium (PHT)
- Heterogene Polymerisation mit selbstimmobilisierenden Metallocenkatalysatoren
- Heterogene Polymerisation mit selbstimmobilisierenden Metallocenkatalysatoren und Braunkohle als Additiv

Um die große Datenmenge anschaulich zu gestalten und die Ergebnisse übersichtlich darzustellen, werden die Resultate der Polymerisationsversuche einzelner Komplextypen exemplarisch diskutiert. Struktur-Wirkung-Beziehungen zwischen der Struktur des Katalysators und den damit dargestellten Polymeren werden mittels Diagrammen dargestellt und Tendenzen aufgezeigt.

Der vollständige Datensatz zur Polymeranalytik und zu den Polymerisationsversuchen findet sich im Anhang A14 – A20 wieder. Folgende Untersuchungen wurden für die analytische Charakterisierung der erhaltenen Polymere durchgeführt:

Für die meisten Polymerproben wurden mittels Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC) bestimmt^[131-133]:

- Zahlenmittel des Molekulargewichtes \overline{M}_n
- Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \overline{M}_w
- Polydispersitätsindex $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

Bei den restlichen Polymerproben wurden die Molekulargewichte mittels Viskosimetrie in cis-/trans-Dekalin bei 135°C bestimmt. Die Ermittlung von \overline{M}_n erfolgt anhand von Eichkurven für die Polymerkonzentration $c = 0.1$ g/dl.

Für ausgewählte Polymerproben wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt^[134,135]:

- Schmelztemperatur T_m
- Schmelzenthalpie ΔH_m
- Kristallinitätsgrad α

Der Kristallinitätsgrad α wurde unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem Polyethylen $\Delta H_m^0 = 290$ J/g^[136] mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnet:

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

Weiterhin wurde für ausgewählte Polymere am Phillips Research Center, Bartlesville, Oklahoma, USA, die Dichte bestimmt.

5.1 Homogene Ethylenpolymerisation

Standardmäßig wurden die homogenen Polymerisationen nach dem Slurry-Verfahren^[137] in n-Pentan bei 10 bar Ethylendruck und einer Temperatur von 60°C eine Stunde lang durchgeführt. Die homogene Polymerisation bietet den Vorteil, verschiedene Metallocenkatalysatoren miteinander vergleichen zu können^[138], ohne dass anorganische (z.B. Silicagel^[139], Magnesiumchlorid^[140]) oder organische Trägermaterialien (z.B. Stärke^[140,141]) die Polymerisation zusätzlich beeinflussen. Somit wird die Einbringung eines weiteren polymerisationsrelevanten Parameters vermieden. Zur Aktivierung wird der jeweilige Metallocenkomplex in Toluol gelöst und mit einem 3000-fachen molaren Überschuß an MAO versetzt. Eine Farbänderung oder Farbintensivierung zeigt die Bildung des aktiven Katalysators an.

5.1.1 Einfluss der Spacerkettenlänge auf die Polymerisationsaktivität

Bei dinuklearen Metallocenkomplexen beeinflusst der Abstand zwischen den beiden Polymerisationszentren das Polymerisationsverhalten^[127,142,143].

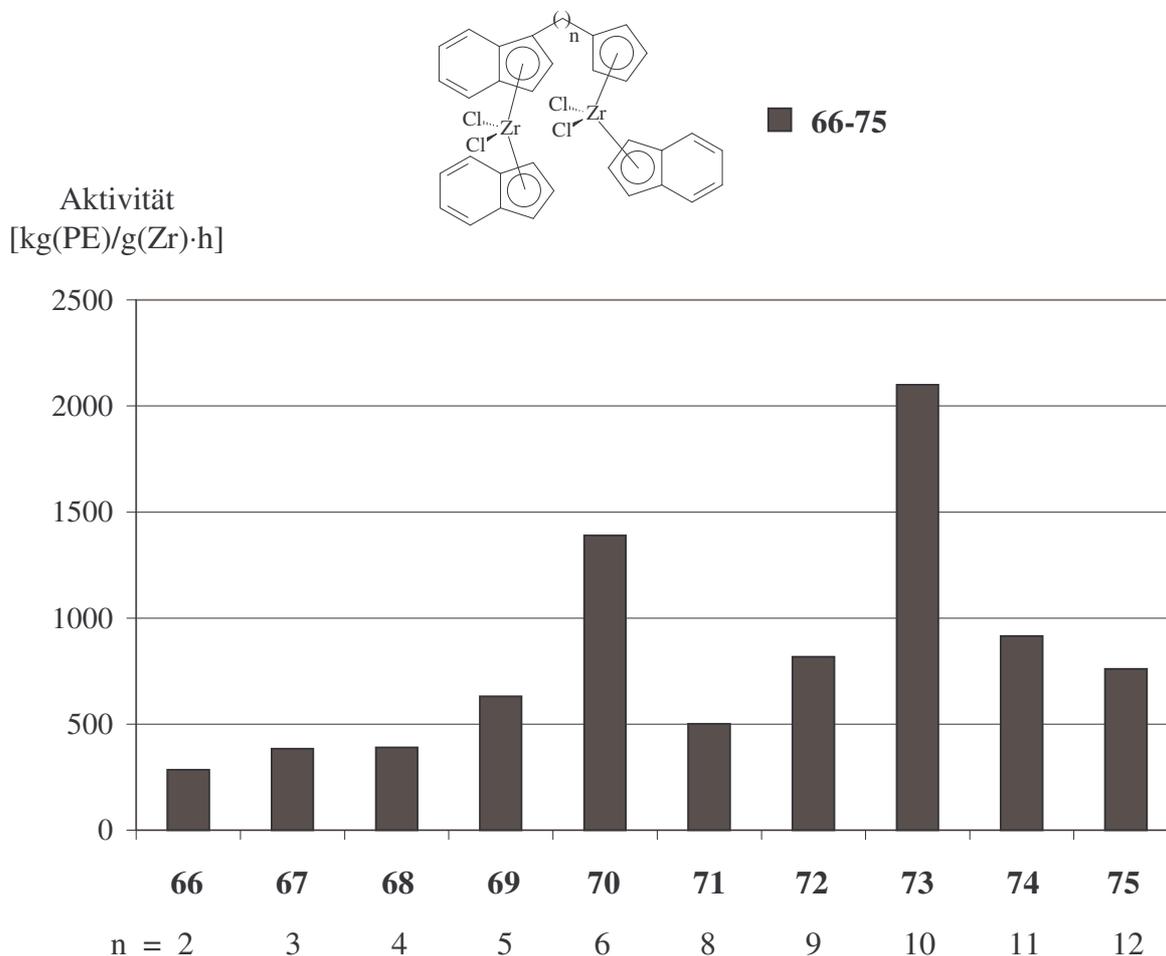


Abb. 69: Polymerisationsaktivitäten der dinuklearen Metallocenkomplexe **66-75** in Abhängigkeit von der Zahl der Methylenspacergruppen n .

Abbildung 69 zeigt den Zusammenhang zwischen der Zahl der Methylenspacergruppen und der Polymerisationsaktivität der zweikernigen Metallocenkomplexe **66-75**. Wenige Methylenspacergruppen, also ein kleiner Abstand der polymerisationsaktiven Zentren, haben eine niedrige Polymerisationsaktivität zur Folge. Ein größerer Abstand bewirkt eine höhere Aktivität bei der Ethylenpolymerisation, wobei die Aktivität bei zehn Methylengruppen ein Maximum von $2100 \text{ kg(PE)/g(Zr) \cdot h}$ für die Metallocenkomplexe **66-75** erreicht.

Elektronische und sterische Gründe sind als Ursachen für die steigende Polymerisationsaktivität bei größer werdender Methylenspacergruppenzahl zu nennen. Mit steigender Elektronendichte am aktiven Zentrum kann die Polymerisationsaktivität von Metallocen-

komplexen zunehmen^[127], da die Koordination zwischen dem komplexen MAO-Anion und dem Übergangsmetall geschwächt wird^[144]. Eine größere Anzahl von Methylengruppen, die eine höhere Elektronendichte bewirkt^[127], erhöht somit die Polymerisationsaktivität. Zusätzlich spielt bei kleiner werdendem Abstand der polymerisationsaktiven Zentren die sterische Behinderung der Zirconiumzentren eine immer größere Rolle, was zu einer weiteren Abnahme der Polymerisationsaktivität für Ethylen führt.

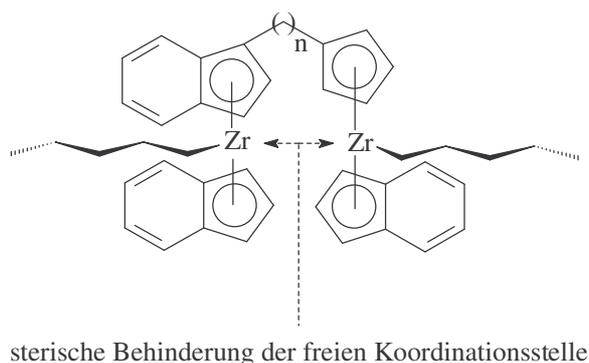


Abb. 70: Gegenseitige sterische Behinderung der aktiven Katalysatorzentren.

Ähnlich wie bei Polymerisationversuchen mit vorpolymerisierten Metallocenkatalysatoren, die sich in der Kettenlänge des ω -Alkenylsubstituenten unterscheiden^[78,92], zeigen auch die dinuklearen Komplexe bei großer Kettenlänge, was gleichbedeutend mit einer hohen Zahl an Methylenspacergruppen ist, eine Abnahme der Polymerisationsaktivität. Möglicherweise kommt es zu einer Art „Verschlaufung“ in der Kette, was zu einem geringeren Abstand der aktiven Zentren führt und deshalb niedrigere Aktivitäten durch die sterische Behinderung der Katalysatorzentren verursacht („dog on a leash“-Modell^[78]).

5.1.2 Einfluss von Substituenten an den unverbrückten Indenylliganden auf die Polymerisationsaktivität

Die Aktivität eines Metallocenkomplexes wird zugleich von sterischen und elektronischen Faktoren beeinflusst, welche von der Art und Position der Substituenten am Liganden abhängen^[144,145].

In Abbildung 71 werden die Aktivitäten der unsubstituierten, asymmetrischen Zweikernkomplexe **70** und **73** mit den jeweiligen in 2-Position der unverbrückten Indenylliganden benzyl- (**90**, **93**), ethylphenyl- (**98**, **99**), propylphenyl- (**102**, **103**) und methylsubstituierten (**80**, **83**), asymmetrischen Zweikernkomplexe verglichen. Es zeigt sich, dass Alkyl- und Alkylarylsubstituenten in 2-Position der unverbrückten Indenylliganden die Polymerisations-

aktivität für Ethylen deutlich erniedrigen. Die sterische Behinderung des aktiven Zentrums nimmt offensichtlich durch Substitution in 2-Position der unverbrückten Indenylliganden stark zu (Abbildung 72). Besonders fällt dies bei den propylphenyl- (**102**, **103**) und methylsubstituierten (**80**, **83**) Zweikernkomplexen auf, die gegenüber den unsubstituierten Metallocenkomplexen **70** und **73** am deutlichsten an Aktivität verlieren. Der Effekt, dass Substituenten am Liganden das MAO-Gegenion auf größeren Abstand zum aktiven Zentrum halten^[146], kann die Aktivitätsverringern durch die sterische Behinderung nicht ausgleichen.

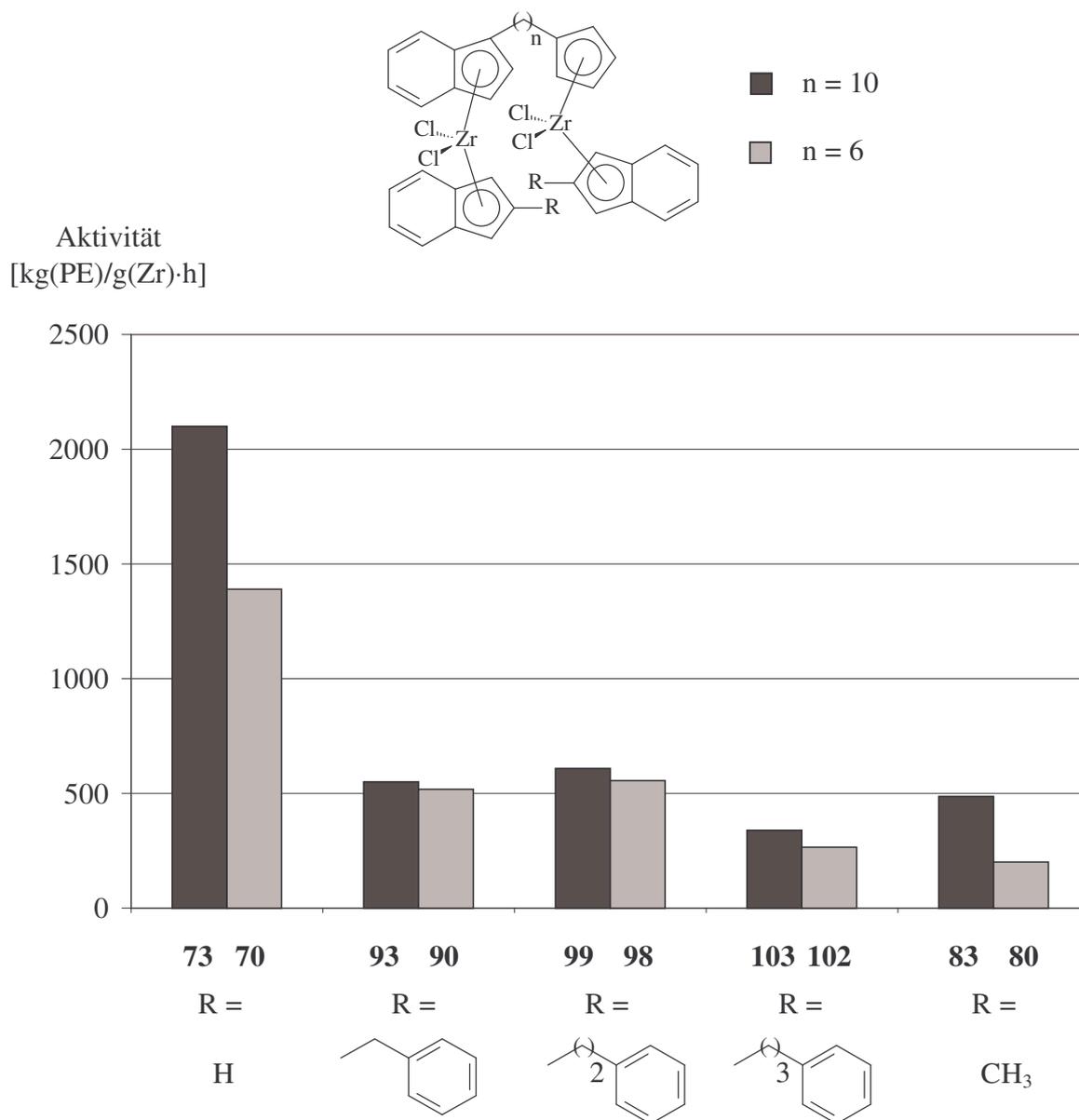


Abb. 71: Einfluss von Substituenten an den unverbrückten Indenylliganden auf die Polymerisationsaktivität für Ethylen.

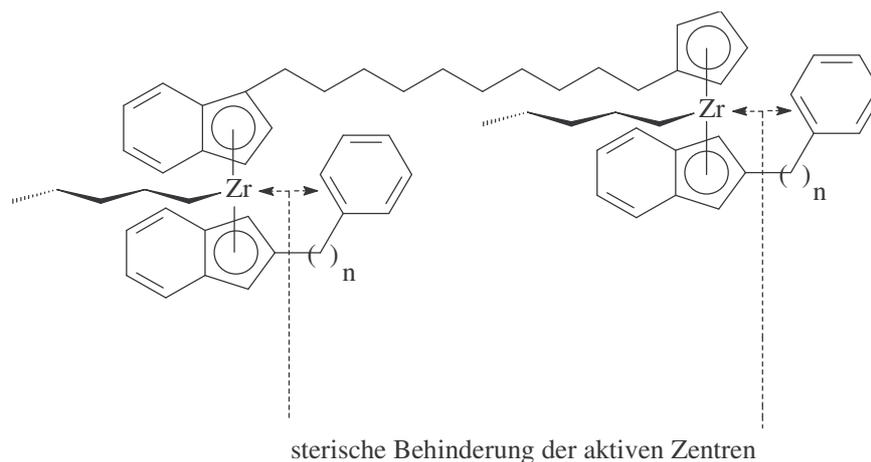


Abb. 72: Sterischer Einfluss von Substituenten in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden auf das aktive Katalysatorzentrum.

5.1.3 Einfluss von unterschiedlichen, unverbrückten π -Liganden auf die Polymerisationsaktivität

Die sterischen und elektronischen Faktoren, welche die Aktivität eines Metallocenkomplexes beeinflussen hängen in entscheidendem Maß von der Art der Liganden der Komplexe ab^[120]. In Abbildung 73 wird dargestellt, wie sich der Austausch von unverbrückten Indenylliganden der dinuklearen Metallocenkomplexe **68-70** und **73** gegen Cyclopentadienylliganden (**106-109**) in Abhängigkeit von der Zahl der Spacermethylengruppen n auf die Polymerisationsaktivität auswirkt.

Bei einer Zahl von $n = 6$ oder 10 Methylenspacergruppen lassen sich beim Wechsel der Indenyl- zu Cyclopentadienylliganden etwa 40 % niedrigere Polymerisationsaktivitäten von 1390 gegenüber 850 kg(PE)/g(Zr)·h bzw. von 2100 gegenüber 1390 kg(PE)/g(Zr)·h beobachten. Ähnliche Aktivitätsverminderungen konnten beim Vergleich der Polymerisationsaktivität für Ethylen von (Cyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichloridkomplexen mit Biscyclopentadienylzirconiumdichloridkomplexen festgestellt werden^[120].

Verringert sich die Zahl der Spacermethylengruppen auf $n = 5$ bzw. 4 , so zeigen die Zweikernkomplexe mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden höhere Aktivitäten. Im Fall von $n = 5$ liegt die Polymerisationsaktivität der Zweikernkomplexe mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden um ca. 50 % höher, für $n = 4$ sogar um 150 % höher als mit unverbrückten Indenylliganden. Die sterisch anspruchsvolleren, unverbrückten Indenylliganden in Verbindung mit dem kleiner werdenden Abstand der aktiven Zentren führen zur Abnahme der Polymerisationsaktivität. Dagegen ist bei den dinuklearen Metallocenkomplexen mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden bis zu einer Kettenlänge von $n = 4$ noch keine wesent-

liche Aktivitätsverringering erkennbar, da die gegenseitige sterische Behinderung der aktiven Zentren durch den geringeren Raumbedarf der Cyclopentadienylliganden vermindert wird.

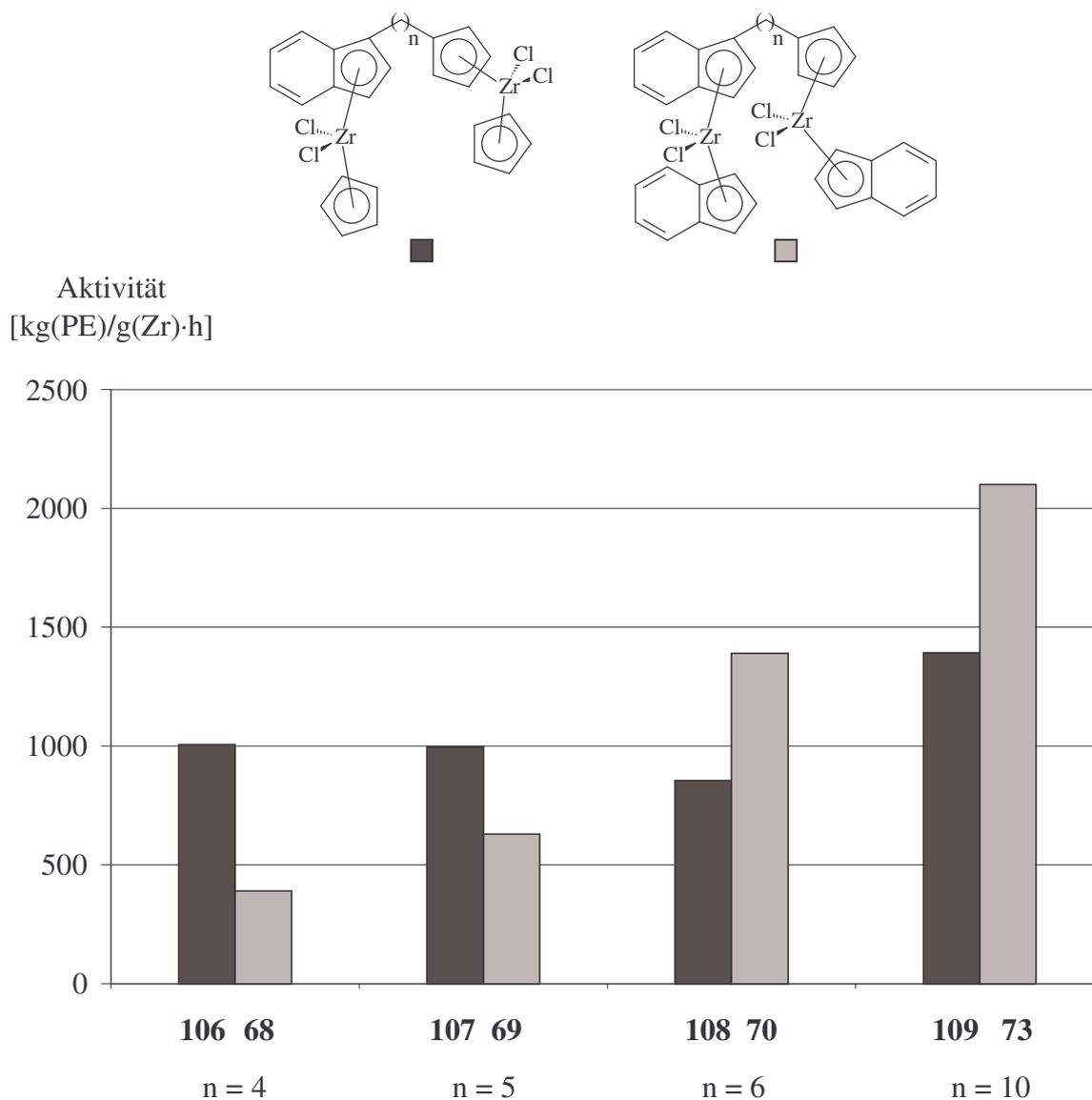


Abb. 73: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der dinuklearen Metallocenkomplexe **68-70, 73** und **106-109** mit unverbrückten Indenyl- oder Cyclopentadienylliganden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei einer entsprechend optimierten Spacerkettenlänge die Zweikernkomplexe mit unverbrückten Indenylliganden deutlich höhere Polymerisationsaktivitäten aufweisen als Komplexe mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden und bei den raumerfüllenderen Indenylliganden eine deutlich steigende Aktivität mit größer werdenden Abstand der aktiven Zentren beobachtet werden kann.

5.1.4 Einfluss des Zentralmetalls auf die Polymerisationsaktivität und die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethylene

Durch Variation des Zentralmetalls (Ti, Zr, Hf) können die Polymerisationsaktivitäten der jeweiligen zweikernigen Metallocenkomplexe beeinflusst werden.

Abbildung 74 zeigt wie die Polymerisationsaktivität von Titan über Hafnium zu Zirkonium stark zunimmt. Der dinukleare Zirconocenkomplex **109** ist mit einer Polymerisationsaktivität von 127 kg(PE)/mmol(Zr)·h ca. 70 mal aktiver als der zweikernige Titanocenkomplex **118** mit einer Aktivität von 2 kg(PE)/mmol(Ti)·h bei sonst gleicher Struktur. Ebenso wie bei einkernigen Metallocenkomplexen^[120] eignen sich somit zweikernige Zirconocenkomplexe aufgrund ihrer deutlich höheren Produktivität besser für die katalytische Polymerisation von Ethylen.

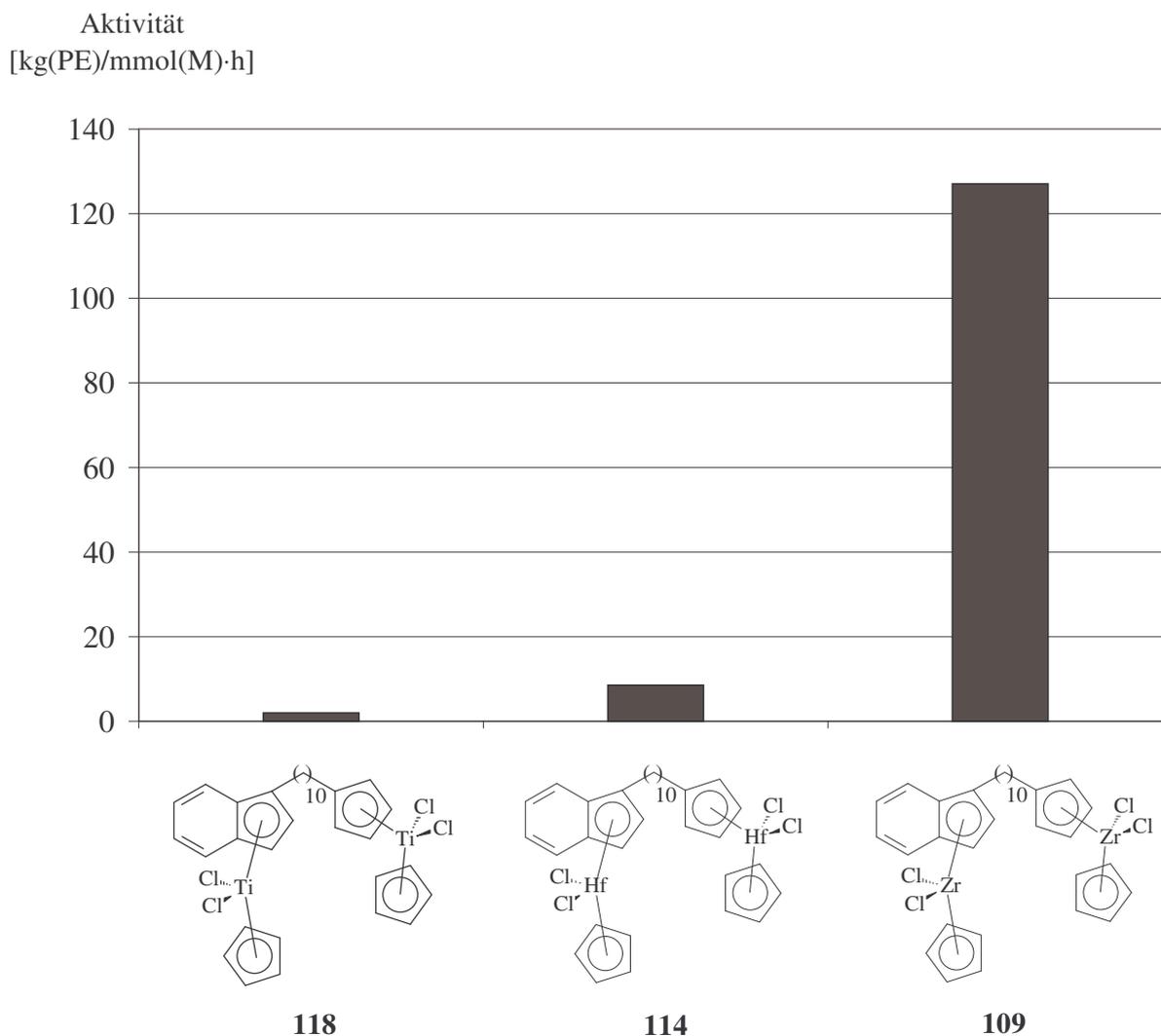


Abb. 74: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der dinuklearen Metallocenkomplexe **109**, **114** und **118** mit unterschiedlichen Zentralmetallen.

Aufgrund der höheren Hafnium-Kohlenstoff Bindungsenthalpie (~ 306 kJ/mol in $(C_5Me_5)_2HfMe_2$) im Vergleich zur Zirconium-Kohlenstoff Bindung (~ 284 kJ/mol in $(C_5Me_5)_2ZrMe_2$) sinkt die Aktivität der Hafniumkatalysatoren im Vergleich zu den Zirconiumkatalysatoren^[147,148]. Die geringe Polymerisationsaktivität der Titanocen-katalysatorvorstufe **118** kann durch eine Deaktivierung des Katalysatorsystems durch Reduktion des vierwertigen Titans zu dreiwertigem Titan erklärt werden^[149]. Das Ausmaß der Deaktivierung der Katalysatorvorstufe kann durch niedrigere Polymerisationstemperaturen herabgesetzt werden. Ewen fand für das System Cp_2TiPh_2/MAO die höchste Propen-polymerisationsaktivität und das höchste Molekulargewicht der erhaltenen Polypropylene bei $-45^\circ C$ ^[150].

Die Molekulargewichte \overline{M}_n der Polyethylene, die mit Hilfe der dinuklearen Metallocenkomplexe **109**, **114** und **118** erhalten wurden, steigen in der Reihenfolge Ti, Zr, Hf von 370 über 405 auf 620 kg(PE)/mol an.

Das niedrigere Molekulargewicht der Polyethylene, die mit Hilfe der Titanocenkatalysatorvorstufe **118** erhalten wurden, kann auf die Instabilität der aktiven Spezies bei höheren Polymerisationstemperaturen zurückgeführt werden^[150]. Beispiele für Polymere mit hohen Molekulargewichten, die mit Hafnocenkatalysatorvorstufen erhalten wurden, finden sich zahlreich in der Literatur^[65,149,151,152]. Die Art des Zentralmetalls bestimmt somit deutlich die Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten von metallocenkatalysierten Polymerisationen.

5.1.5 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der verschiedenen zweikernigen Komplextypen

In Abbildung 75 sind die Polymerisationsaktivitäten symmetrischer Zweikernkomplexe (**32**, **34** und **40**) und asymmetrischer Zweikernkomplexe (**73** und **122**) dargestellt. Es wurden jeweils die für die Polymerisation von Ethylen aktivsten Metallocenkomplexe der verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zweikernkomplextypen ausgewählt.

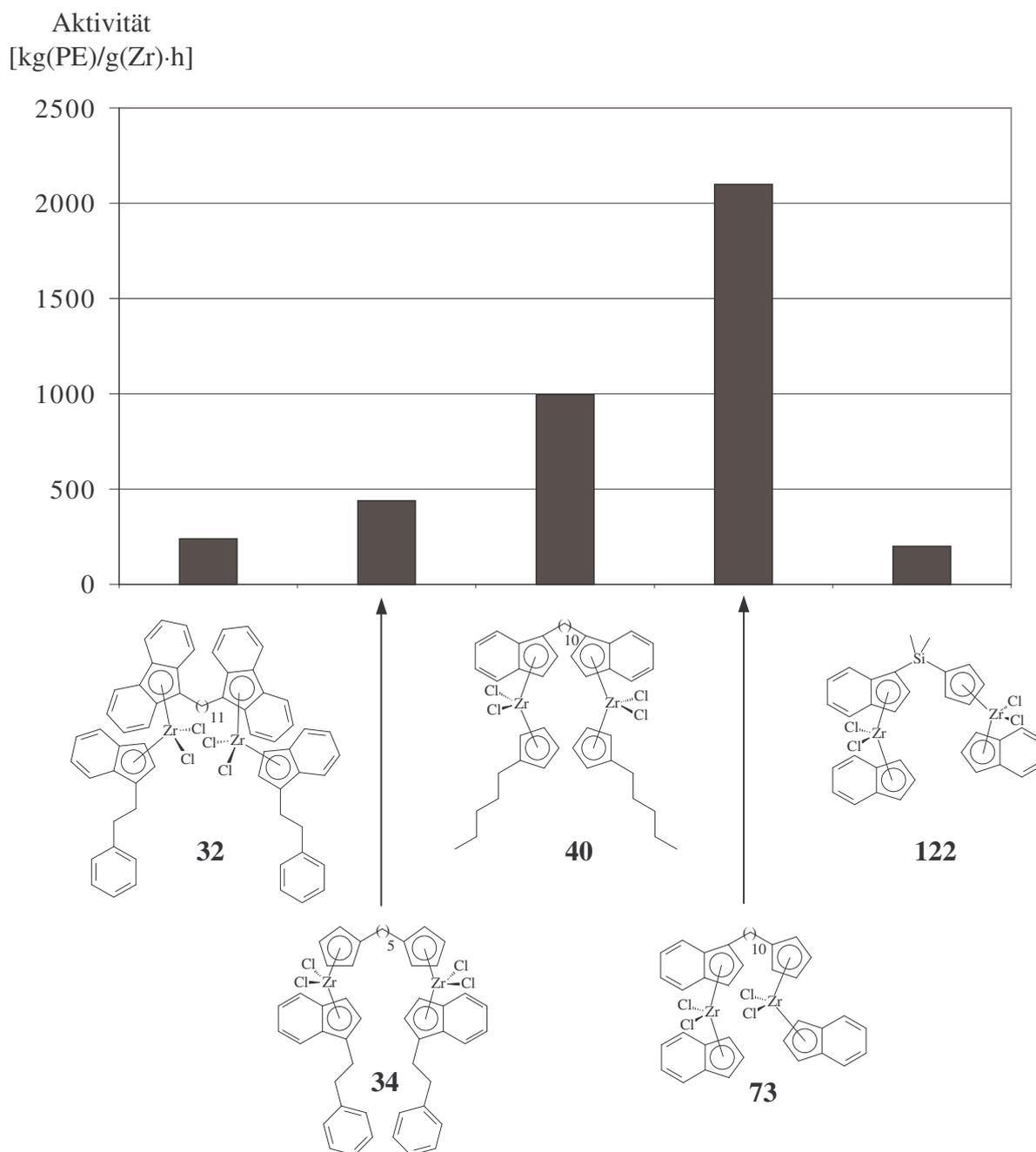


Abb. 75: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der verschiedenen synthetisierten Typen von Zweikernkomplexen.

Die geringsten Aktivitäten für die Polymerisation von Ethylen zeigen die Zweikernkomplexe mit dimethylsilylverbrückten Liganden mit einem Wert von 198 kg(PE)/g(Zr)·h für den Metallocenkomplex **122**. Der geringe Abstand der beiden Polymerisationszentren in Verbindung mit den sterisch anspruchsvollen Indenylliganden verhindert höhere Aktivitäten. Unverbrückte, zweikernige Metallocenkomplexe mit Fluorenylliganden erreichen Werte bis 238 kg(PE)/g(Zr)·h (**32**) und liegen damit etwas über den Aktivitäten der dimethylsilyl-

verbrückten Komplexe. Da die Spacerkettenlänge in Komplex **32** $n = 11$ beträgt und somit ein ausreichender Abstand der Metallzentren gegeben ist, kann eine gegenseitige sterische Behinderung der aktiven Zentren den nur geringfügigen Anstieg der Aktivität gegenüber den dimethylsilylverbrückten Komplexen nicht erklären. Untersuchungen zeigen, dass die Polymerisationsaktivitäten unverbrückter Metallocenkomplexe mit Fluorenylliganden deutlich geringer sind als bei den analogen verbrückten Komplexen^[153,154]. Aufgrund des „ring-slippage“-Effekts^[87,154] des Fluorenylliganden ($\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$), kann dieser leicht vom Metall abgelöst werden und dimerisiert dann meist zu Difluorenyl, wobei die ursprüngliche Katalysatorstruktur verändert wird.

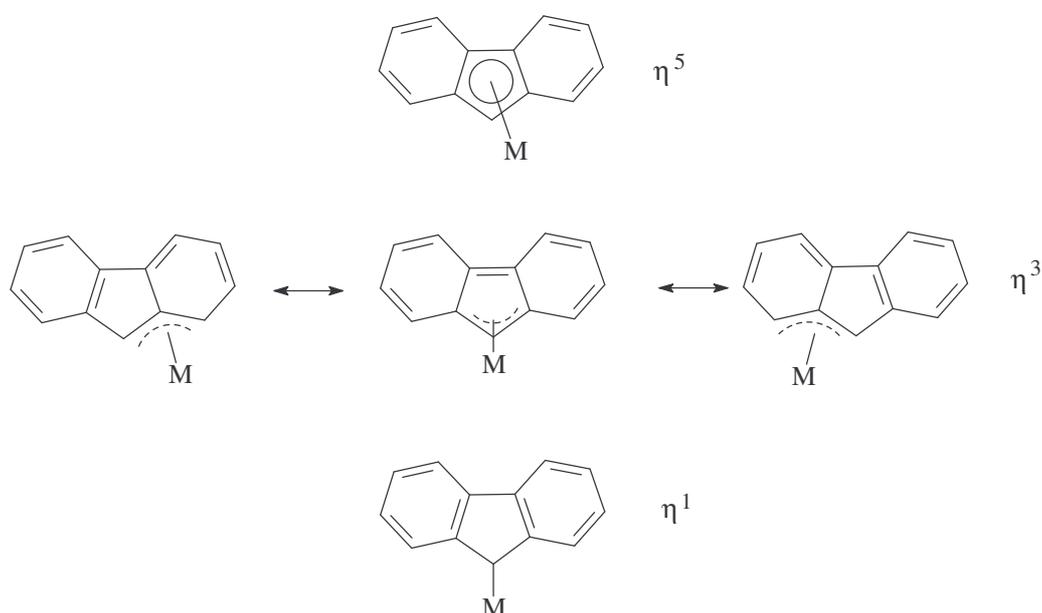


Abb. 76: „Ring-slippage“-Effekt in Fluorenylkomplexen^[87,154].

Die symmetrischen Zweikernkomplexe mit verbrückten Cyclopentadienylliganden oder Indenylliganden erreichen mit Werten von 438 (**34**) bzw. 996 kg(PE)/g(Zr)·h (**40**) deutlich höhere Polymerisationsaktivitäten als die dimethylsilylverbrückten Komplexe oder die Metallocenkomplexe mit Fluorenylliganden. Sie werden von dem unverbrückten, asymmetrischen dinuklearen Metallocenkomplex **73** mit einer Aktivität von 2100 kg(PE)/g(Zr)·h nochmals übertroffen. Die zehn Methylenspacergruppen des verbrückenden α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylliganden in Verbindung mit den unverbrückten, unsubstituierten Indenylliganden und Zirconium als Zentralmetall erweisen sich als sehr vorteilhaft für die Katalysatoraktivität.

5.1.6 Steuerung der Katalysator- und Polymereigenschaften durch die Polymerisationstemperatur

Der Polydispersitätsindex hat großen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften von Polymeren^[73,155, 156]. Einkernige, homogene Katalysatorsysteme auf Metallocenbasis, die im Gegensatz zu heterogenen Ziegler-Systemen definierte molekulare Spezies („single-site“-Katalysatoren) darstellen, erzeugen Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung^[155], was zu Schwierigkeiten beim Extrudieren, Spritzgießen usw. führt. Eine Möglichkeit die Molekulargewichtsverteilung zu verbreitern und damit die Verarbeitbarkeit zu verbessern, ist das Mischen von zwei oder mehr Metallocenkomplexen^[75,157-159] bei der Polymerisation. Vielfach werden jedoch mit den Katalysatorgemischen nicht die Polymere erhalten, die sich durch Addition der Einzelkomponenten ergeben sollten^[76] oder es treten Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf, da unterschiedliche Polymerisationsaktivitäten der „single-site“-Katalysatoren innerhalb der Mischungen^[75] zu beobachten sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten „dual-site“-Katalysatorvorstufen wurden mit dem Ziel entwickelt, für die Herstellung von Polymeren mit „maßgeschneidertem“ Polydispersitätsindex eingesetzt zu werden, d.h. die Polydispersität der Polymere soll an die jeweiligen Vorgaben angepaßt werden können. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen wie z.B. dem Monomerendruck, der Polymerisationstemperatur, der Cokatalysatorkonzentration usw. kann die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst werden^[70,71,160-170]. Es soll nun gezeigt werden, dass die dargestellten „dual-site“-Katalysatorvorstufen durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen, in diesem Fall der Polymerisationstemperatur, in der Lage sind, Polyethylene mit einer deutlich besser beeinflussbaren Molekulargewichtsverteilung zu erzeugen als vergleichbare einkernige Metallocenkatalysatoren oder eine Mischung aus einkernigen Metallocenkomplexen.

In metallocenkatalysierten Polymerisationsprozessen können durch unterschiedliche Reaktionstemperaturen die Katalysatoraktivität und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere^[171-173] verändert werden. Ein Vergleich der Ethylenpolymerisationsaktivitäten des zweikernigen Metallocenkomplexes **73** mit einer 1:1 molaren Mischung der durch strukturelle Separation in zwei einkernige Komplexe (Abbildung 65) resultierenden Metallocenkomplexe **127** und **128** bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen zeigt Abbildung 77. Es ist jeweils die Aktivität bei 20, 60 und 80°C sowie die Aktivität für 45 Minuten Polymerisationsdauer bei 20°C und anschließender Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 80°C bis zum Polymerisationsende nach 60 Minuten abgebildet.

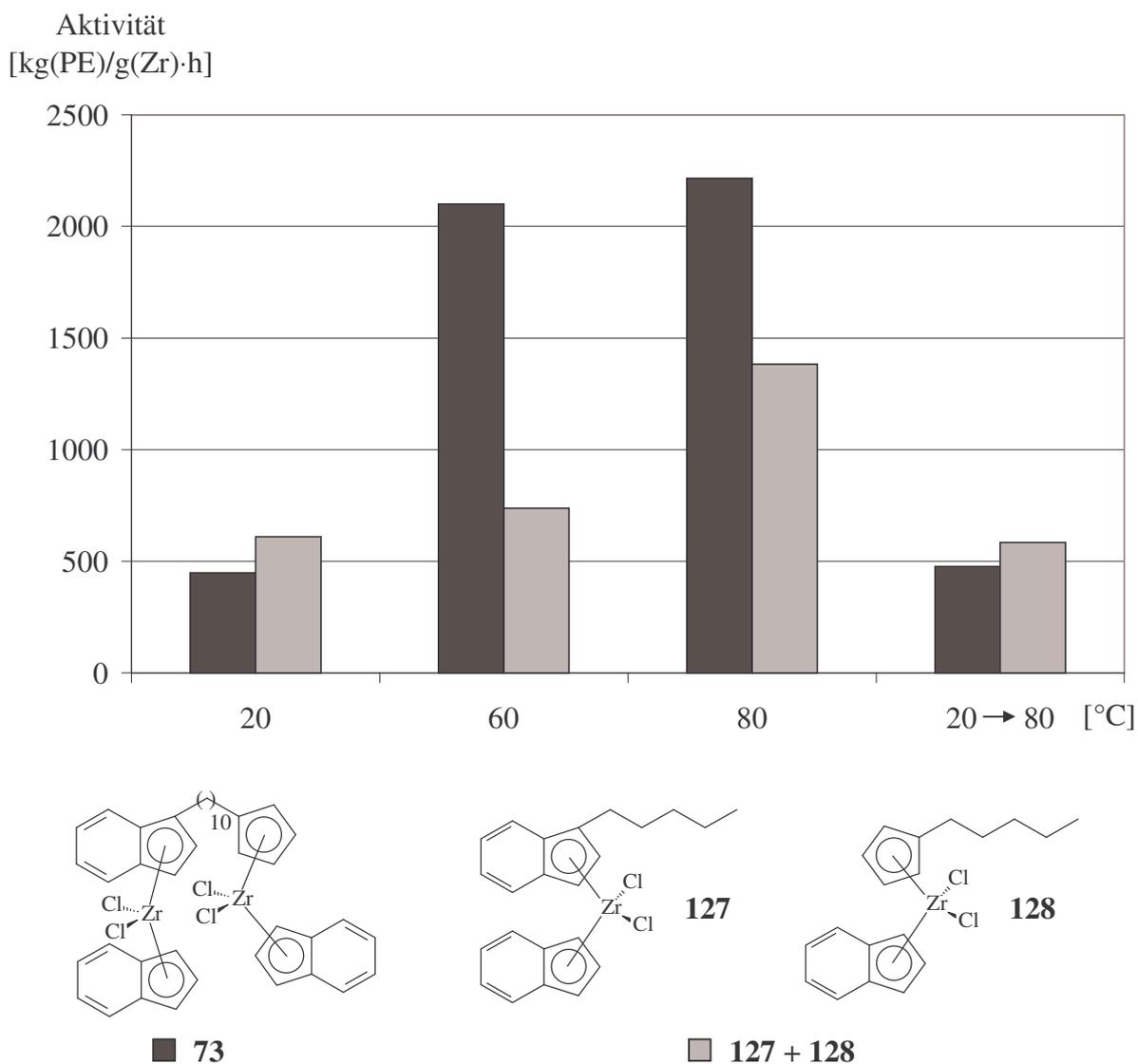


Abb. 77: Polymerisationsaktivitäten des Metallocenkomplexes **73** und einer 1:1 molaren Mischung von **127** und **128** von Ethylen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen.

Die Katalysatoraktivitäten bei 20°C liegen für den zweikernigen Metallocenkomplex **73** und für die 1:1 molare Mischung von **127** und **128** in ähnlichen Bereichen. Da bei zirconocen-komplexkatalysierten Ethylenpolymerisationen von einem Maximum in der Katalysatoraktivität von etwa 85-90°C ausgegangen werden kann^[78,140], steigen erwartungsgemäß die Aktivitäten bei höheren Temperaturen an. Bei 60°C und 80°C erreicht der dinukleare Metallocenkomplex **73** deutlich höhere Aktivitäten als die 1:1 Mischung der vergleichbaren einkernigen Komplexe **127** und **128**. Der Vergleich mit den Werten bei 20°C deutet somit auf eine höhere Aktivierungsenergie^[174,175] oder ungenügende Aktivierung des dinuklearen Metallocenkomplexes **73** bei niedriger Temperatur hin. Die größere Polymerisationsaktivität

von **73** bei höheren Temperaturen kann durch einen vergrößerten Ionenpaarabstand zum komplexen MAO-Gegenion durch den größeren Platzbedarf des dinuklearen Metallocenkomplexes erklärt werden. Außerdem spielen bei dinuklearen Komplexen bimolekulare Deaktivierungsprozesse eine geringere Rolle, da beide Zentren räumlich voneinander getrennt sind^[176]. Denkbar ist auch eine verringerte Wechselwirkung mit dem MAO-Gegenion, aufgrund der längeren Alkylidenkette und der somit höheren Elektronendichte an den Polymerisationszentren. Eine höhere Polymerisationsaktivität von zweikernigen Metallocenkomplexen im Vergleich mit einkernigen Komplexen wird durch weitere Untersuchungen bestätigt^[78,127].

Eine Temperaturerhöhung nach 45 Minuten Polymerisationsdauer bei 20°C auf 80°C bis zum Polymerisationsende nach 60 Minuten führt zu fast gleichen Aktivitätswerten wie die Polymerisation bei 20°C für den zweikernigen Metallocenkomplex **73** sowie der 1:1 Mischung von **127** und **128**.

Allgemein sinkt bei der homogenen metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polymerisationsdauer ab. Aufgrund kinetischer Untersuchungen postulierten Mülhaupt und Fischer^[177,178] den folgenden Mechanismus für die Deaktivierung von homogenen Metallocenkatalysatoren während der Polymerisation:

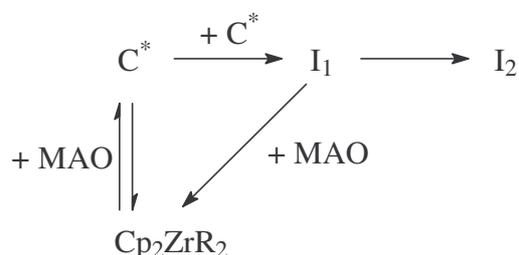


Abb. 78: Wirkung von MAO auf die Aktivität von Metallocenkatalysatoren.

Infolge einer schnellen Gleichgewichtsreaktion entsteht die aktive Spezies C^* aus dem Metallocendialkylkomplex Cp_2ZrR_2 und MAO. Die aktive Komponente C^* wird in einer bimolekularen Reaktion zur inaktiven Spezies I_1 deaktiviert und kann durch überschüssiges MAO wieder regeneriert werden. C^* kann nach I_1 reagieren, da Alkylzirconocenokationen die Eigenschaft besitzen mit vielen CH-Gruppen unter σ -Bindungsmetathese und CH_4 -Abspaltung zu reagieren^[24]. In einer weiteren langsamen Reaktion wird ausgehend von I_1 die nicht mehr aktivierbare Spezies I_2 gebildet. Die Zahl der aktiven Zentren sinkt somit bei der homogenen Polymerisation deutlich mit der Polymerisationszeit. Eine Temperaturerhöhung

während der letzten Minuten der Polymerisation ändert die Aktivität nur geringfügig, da wesentlich weniger aktive Zentren vorhanden sind als zu Beginn der Polymerisation.

Abbildung 79 zeigt die Veränderung des Molekulargewichts \bar{M}_n der mit Hilfe des dinuklearen Zirconocenkomplexes **73** dargestellten Polyethylene bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen. Je höher die Polymerisationstemperatur, desto niedriger ist das Molekulargewicht \bar{M}_n der Polymere. Wird die Temperatur während der letzten 15 Minuten der Polymerisation von 20°C auf 80°C angehoben, so entsteht ein Polymer, dessen Molekulargewicht \bar{M}_n zwischen demjenigen des bei 20°C und dem des bei 80°C erzeugten Polyethylens liegt.

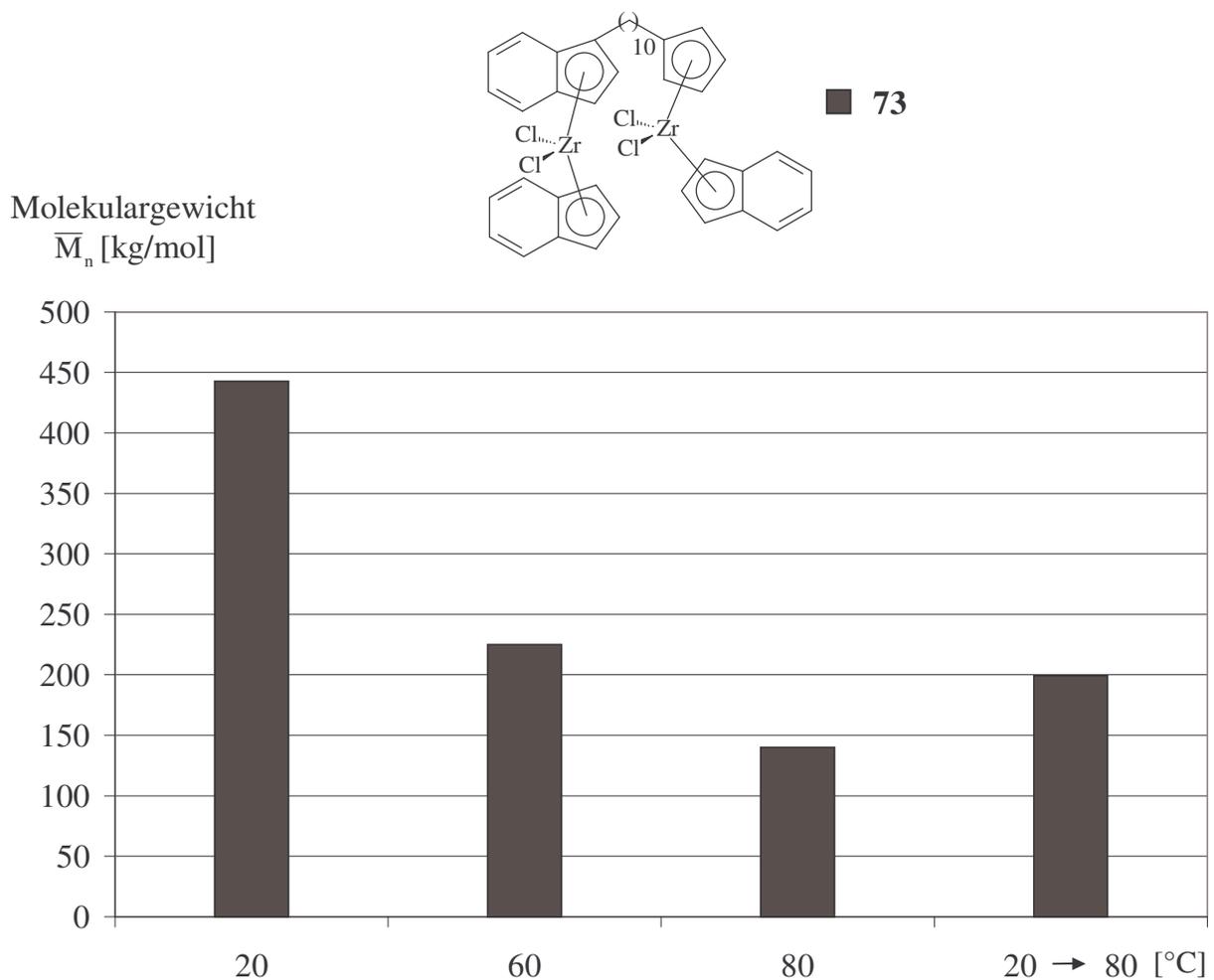


Abb. 79: Molekulargewichte \bar{M}_n der mit Hilfe des dinuklearen Metallocenkomplexes **73** erzeugten Polymere bei Variation der Polymerisationstemperatur.

Die Molekulargewichte zirconocenkomplextkatalysierter Polymere sinken mit steigender Polymerisationstemperatur^[78,140,171,172]. Durch die erhöhte Temperatur werden bei verstärkten

Molekularbewegungen Übertragungs- und Abbruchreaktionen begünstigt. Die Molekulargewichte sind zum durchschnittlichen Polymerisationsgrad P_N direkt proportional. Der Polymerisationsgrad kann durch das Verhältnis der Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeit definiert werden^[179]:

$$P_N = v_W / v_A$$

Das Absinken der Molekulargewichte kann somit durch geringere Kettenwachstums- und/oder durch höhere Kettenabbruchgeschwindigkeit erklärt werden^[66].

Eine mögliche Kettenabbruchreaktion ist die β -H-Eliminierung^[171]. Dabei wird ein β -H-Atom von der Polymerkette auf das Metallzentrum übertragen. Die so erzeugte Zr-H-Einheit kann mit einem α -Olefin zu einer Zr-n-Alkyl-Einheit reagieren, wodurch das Wachstum einer neuen Polymerkette beginnt^[180].

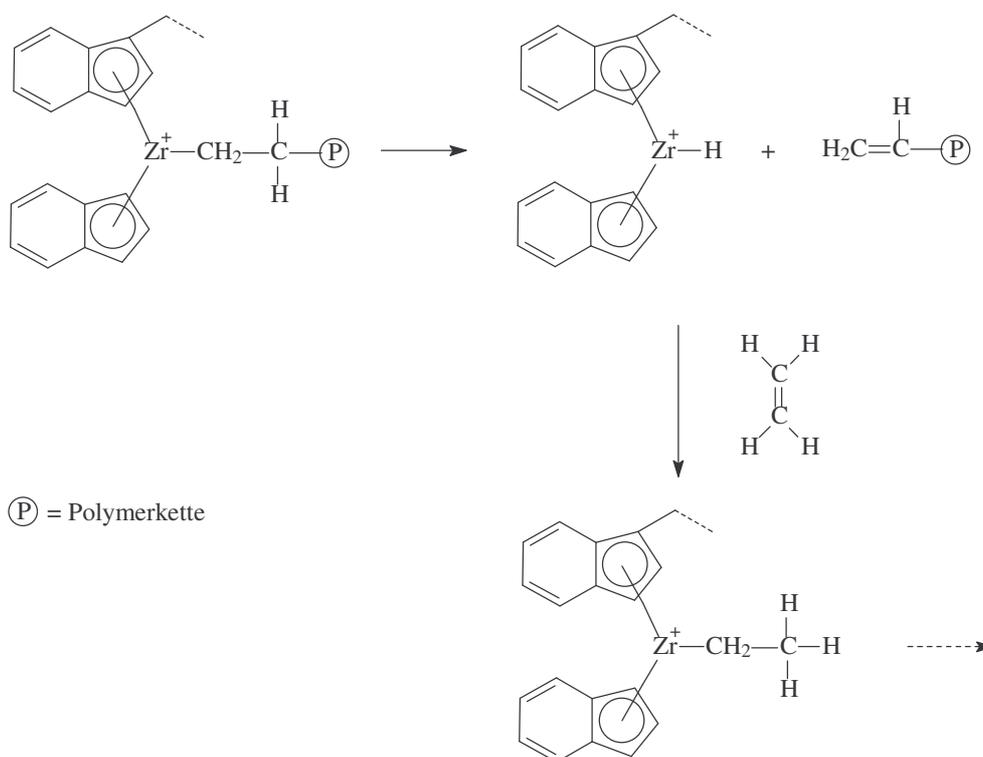


Abb. 80: Schematische Darstellung der β -H-Eliminierung und Start einer neuen Polymerkette bei der Ethylenpolymerisation.

Als weitere Abbruchreaktionen sind Kettenübertragungen auf Aluminium^[94,181-184] oder auf das Olefinmonomer bekannt^[185].

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Verteilungsbreite der Polyethylene, die mit dem zweikernigen Metallocenkomplexes **73** sowie mit einer 1:1 molaren Mischung der

Bei allen Temperaturen ist der Polydispersitätsindex der Polyethylene, die mit dem zweikernigen Metallocenkomplex **73** erhalten wurden, deutlich größer als bei den Polymeren, die mit der 1:1 molaren Mischung von **127** und **128** erhalten wurden. Mit dem „dual-site“-Metallocenkomplex **73** kann die Polydispersität und damit die Verarbeitungseigenschaften der Polymere in einem deutlich größeren Bereich variiert werden als mit vergleichbaren einkernigen Metallocenkatalysatoren oder einer Mischung der einkernigen Komplexe.

Bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation handelt es sich um einen exothermen Prozess. Deshalb sind für die Industrie erst Polymerisationstemperaturen ab ca. 50°C bis 60°C sinnvoll, um teure Kühlkreisläufe zu vermeiden^[140]. In diesem Temperaturbereich zeigen Polymere, die mit „single-site“-Metallocenkatalysatoren dargestellt wurden eine enge Molekulargewichtsverteilung^[70,71,186]. Wie das Beispiel des asymmetrischen Zweikernkomplexes **73** zeigt, ermöglicht der Einsatz von „dual-site“-Metallocenkatalysatoren auch bei industrierelevanten Polymerisationstemperaturen die Darstellung von Polymeren mit höherem Polydispersitätsindex. Das mit Hilfe von **73** bei 60°C dargestellte Polyethylen hat einen mehr als doppelt so hohen Polydispersitätsindex, als das mit der Mischung der einkernigen Komplexe **127** und **128** erzeugte Polymer.

Durch die Änderung der Polymerisationstemperatur von 20°C auf 80°C während der Polymerisation kann die Molmassenverteilung des mit dem dinuclearen Metallocenkomplex **73** erzeugten Polyethylens zusätzlich verbreitert werden. Bei niedriger Polymerisationstemperatur werden vorwiegend höhermolekulare Anteile, bei höherer Temperatur infolge Übertragungs- und Abbruchreaktionen niedermolekulare Anteile gebildet. Um die Beeinflussung der Molmassenverteilung durch die Veränderung der Polymerisationstemperatur zu verdeutlichen, sind die HT-Gelpermeations-Chromatogramme der mit dem dinuclearen Komplex **73** bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Polyethylene in Abbildung 82 wiedergegeben. Die Molekulargewichtsverteilung des durch Veränderung der Polymerisationstemperatur erhaltenen Polyethylens resultiert aus höhermolekularen Anteilen des bei 20°C gebildeten Polyethylens und aus niedermolekularen Anteilen des bei 80°C gebildeten Polymers.

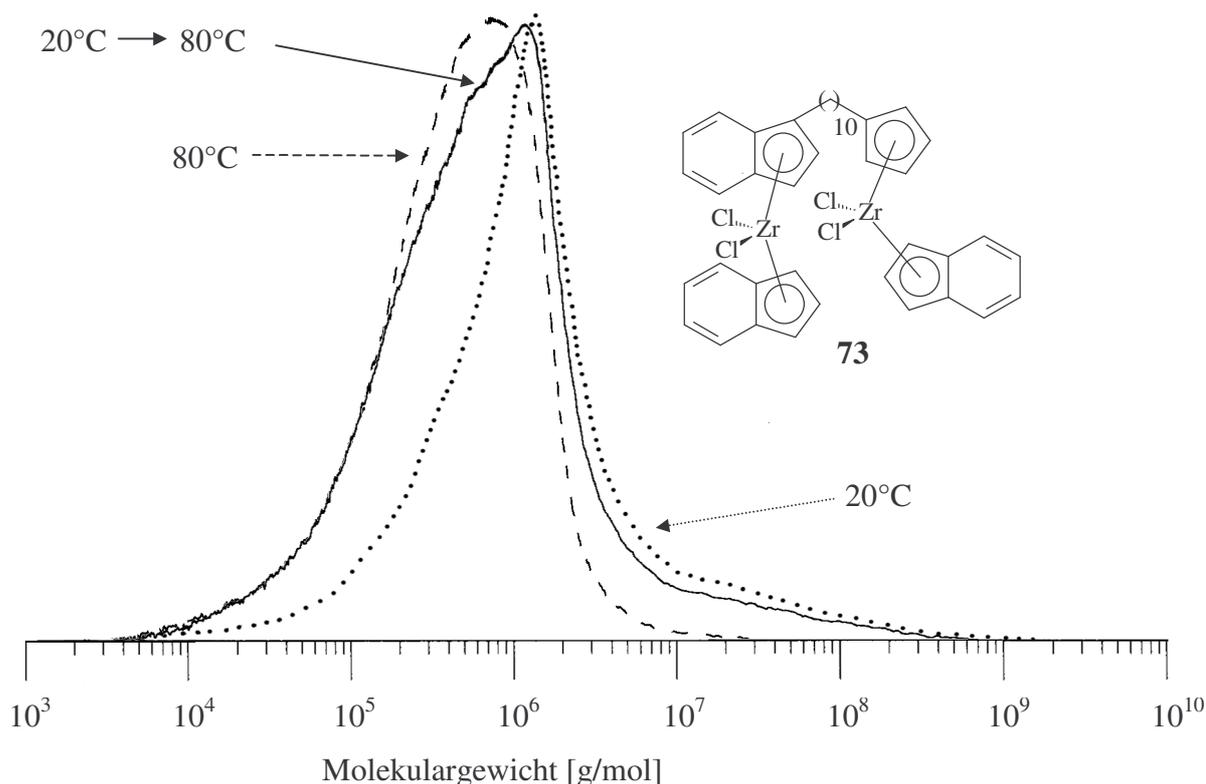


Abb. 82: HT-GPC-Diagramme der mit dem zweikernigen Metallocenkomplex **73** bei 20°C, 80°C und von 20°C auf 80°C erhöhten Polymerisationstemperatur erhaltenen Polyethylene.

Die Molmassenverteilung der mit Hilfe der 1:1 molaren Mischung der einkernigen Komplexe **127** und **128** erhaltenen Polyethylene wird durch die Veränderung der Polymerisationstemperatur während der Polymerisation hingegen nur wenig beeinflusst (Abbildung 81). Möglicherweise ist in zweikernigen Metallocenkomplexen die Zugänglichkeit der Metallzentren für intermolekulare Polymerkettenaustauschreaktionen^[187] geringer als bei einer Mischung von einkernigen Metallocenkomplexen, was die geringere Polydispersität der mit Hilfe einer Mischung von einkernigen Komplexen erhaltenen Polymere erklärt. Auch bei geträgerten Metallocenkatalysatoren oder durch die Einführung sperriger Gruppen ins Ligandgerüst wurden weniger Kettenaustauschreaktionen beobachtet^[187]. Die unterschiedlichen Polymerisationszentren in dinuclearen Komplexen können somit Polymerketten unterschiedlicher Molmassenverteilung aufbauen, während bei einer Mischung von einkernigen Metallocenkomplexen durch eine höhere Rate von intermolekularen Kettenaustauschreaktionen die Molmassenverteilung enger ist.

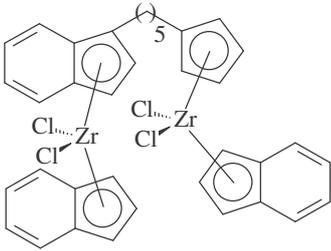
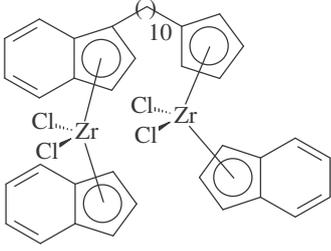
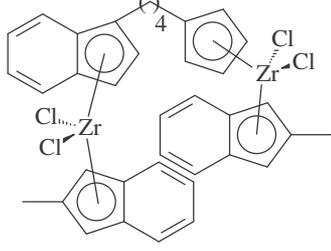
5.1.7 Dichtemessungen

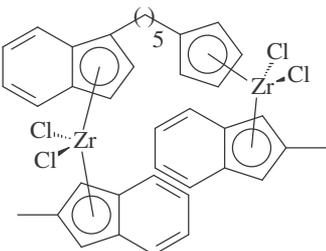
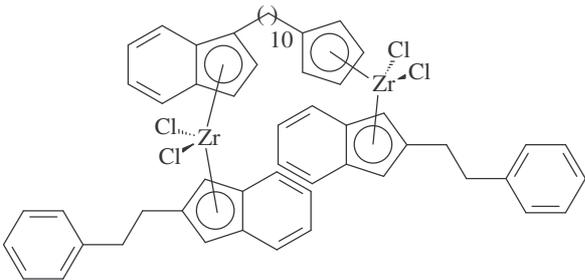
Eine wichtige Kenngröße von Polyolefinen ist ihre Dichte. Für kommerzielle Produkte sind bereits geringe Dichteunterschiede entscheidend für die spätere Verarbeitung. Je nach Dichte werden die Polymere in verschiedene Klassen eingeteilt:

- LLDPE (linear low density polyethylene; Dichte $< 0.909 \text{ g/cm}^3$)
- LDPE (low density polyethylene; Dichte: $0.910\text{-}0.925 \text{ g/cm}^3$)
- MDPE (middle density polyethylene; Dichte: $0.926\text{-}0.940 \text{ g/cm}^3$)
- HDPE (high density polyethylene; Dichte: $0.941\text{-}0.965 \text{ g/cm}^3$ (Ziegler Typ PE); $0.960\text{-}0.970$ (Phillips Typ PE))

Alle untersuchten Polyethylene gehören zur Gruppe der HDPE's und liegen damit im üblichen Bereich von durch Metallocenkatalysatorvorstufen bei 60°C erhaltenen Polymeren^[162].

Tab.1: Übersicht der Dichten ρ ausgewählter Polyethylene ($T_P = 60^\circ\text{C}$).

Katalysatorvorstufe	Dichte ρ [g/cm^3]
 <p style="text-align: center;">69</p>	0.9439
 <p style="text-align: center;">73</p>	0.9419
 <p style="text-align: center;">78</p>	0.9438

Katalysatorvorstufe	Dichte ρ [g/cm ³]
 <p style="text-align: center;">79</p>	0.9456
 <p style="text-align: center;">99</p>	0.9442

5.2 Homogene Propylenpolymerisation mit verschiedenen Cokatalysatoren

Ausgewählte zweikernige Metallocenkomplexe wurden auf ihre Fähigkeit zur Polymerisation von Propylen in Substanz („bulk polymerization“) getestet. Bei der Auswahl der zweikernigen Metallocenkomplexe wurde berücksichtigt, dass sich für die Propylenpolymerisationen besonders Metallocenkomplexe mit Alkylarylsubstituenten in 2-Position des Indenylliganden eignen^[130,188,189].

Die Aktivierung der Katalysatorvorstufe erfolgte durch Zugabe eines 3000-fachen Überschusses an MAO. Alternativ wurde ein dreifacher Überschuss an Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator verwendet. Dazu wurden 500 mg der Katalysatorvorstufe in Toluol methyliert und ein entsprechender 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-Tetrachlordideuteroethan als Referenz diente.

5.2.1 Polymerisationsaktivität und Molmassen

Sowohl die Ligandenstruktur^[160,190,191] als auch der verwendete Cokatalysator^[101,189,192-199] haben entscheidenden Einfluss auf das Polymerisationsverhalten eines Katalysatorsystems. Abbildung 83 zeigt einen Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der zur Propylenpoly-

merisation ausgewählten dinuklearen Metallocenkomplexe **37-39**. Als Cokatalysator wurden MAO, sowie für die methylierte Spezies von **38** $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verwendet.

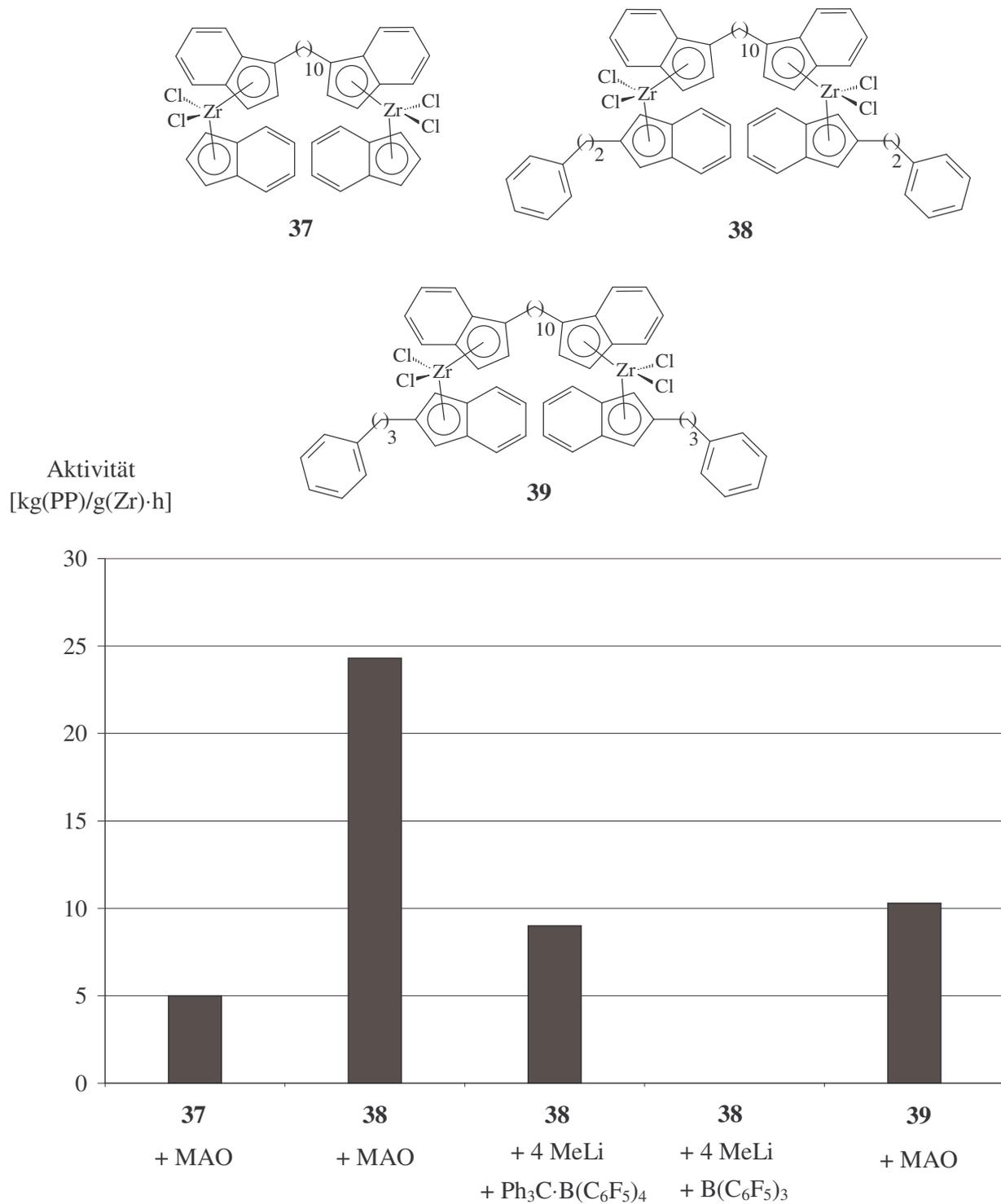


Abb. 83: Aktivitäten der Metallocenkomplexe **37-39** mit MAO, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-]$ bzw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Cokatalysator bei der Propylenpolymerisation.

Die Polymerisationsaktivitäten der Metallocenkomplexe **38** und **39** mit Alkylarylgruppen in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden liegen deutlich über der Aktivität von Komplex **37** mit unsubstituierten, unverbrückten Indenylliganden. Alkylarylgruppen am freien Indenylliganden erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum^[160]. Somit werden die Wechselwirkungen zwischen dem komplexen MAO-Anion und dem Metalloceniumkation verringert und die Aktivität steigt. Im Gegensatz zur Polymerisation von Ethylen (vgl. 5.1.2) ist keine Aktivitätsverminderung durch Substituenten am Indenylliganden zu beobachten.

Bei der Aktivierung der methylierten Spezies des dinuklearen Metallocenkomplexes **38** mit Triphenylcarbeniumtetrakis(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^[193], sowie Ewen^[200] und Waymouth^[192] fanden ebenso niedrigere Polymerisationsaktivitäten für die borataktivierte Propylenpolymerisation. Die Verwendung der starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ als Aktivator führte zu keiner Polymerisation von Propylen. $B(C_6F_5)_3$ ist in vielen Fällen als Aktivator für die Propylenpolymerisation ungeeignet^[193,200] oder nahezu ungeeignet^[192]. 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 $Ph_3C \cdot B(C_6F_5)_4$ oder $B(C_6F_5)_3$ werden $B(C_6F_5)_4^-$ und $MeB(C_6F_5)_3^-$ als Gegenionen gebildet. Es scheint, dass sperrige und symmetrische Boratanionen wie $B(C_6F_5)_4^-$ die Trennung der Ionenpaare begünstigen, während das Anion $MeB(C_6F_5)_3^-$ mit kationischen Zirconiumspezies wechselwirken kann und ein festes Ionenpaar bildet^[192,199], was die Olefininsertion stark behindert. Diese Hypothese wird auch durch kinetische Untersuchungen von Landis^[201,202] unterstützt, die eine niedrigere Rate von Olefininsertionen in mit $MeB(C_6F_5)_3^-$ gepaarte Metalloceniumkationen zeigen, als im Fall von $B(C_6F_5)_4^-$ -Gegenionen.

Die Molekulargewichte \overline{M}_n der mit Hilfe der Metallocenkomplexe **37-39** und MAO bzw. $[(C_6H_5)_3C^+][B(C_6F_5)_4^-]$ bei 0°C erhaltenen Polypropylene liegen zwischen 380 und 470 kg(PP)/mol.

5.2.2 Taktizität der Polypropylene

Mit Hilfe von ^{13}C -NMR-spektroskopischer Messungen kann die Taktizität von Polypropylenen bestimmt werden. Die erhaltene Pentadenverteilung ermöglicht 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^[203] kann den erhaltenen Signalen eine bestimmte Konfiguration entlang der Polymerkette zugeordnet werden^[204-207].

Besitzen benachbarte Stereozentren gleiche Konfiguration, werden sie in der Fischer-Projektion mit m (meso) abgekürzt, verschiedene Konfigurationen werden mit r (racemo) benannt. Abbildung 84 zeigt die möglichen stereochemischen Pentadenverteilungen in der Fischer-Projektion.

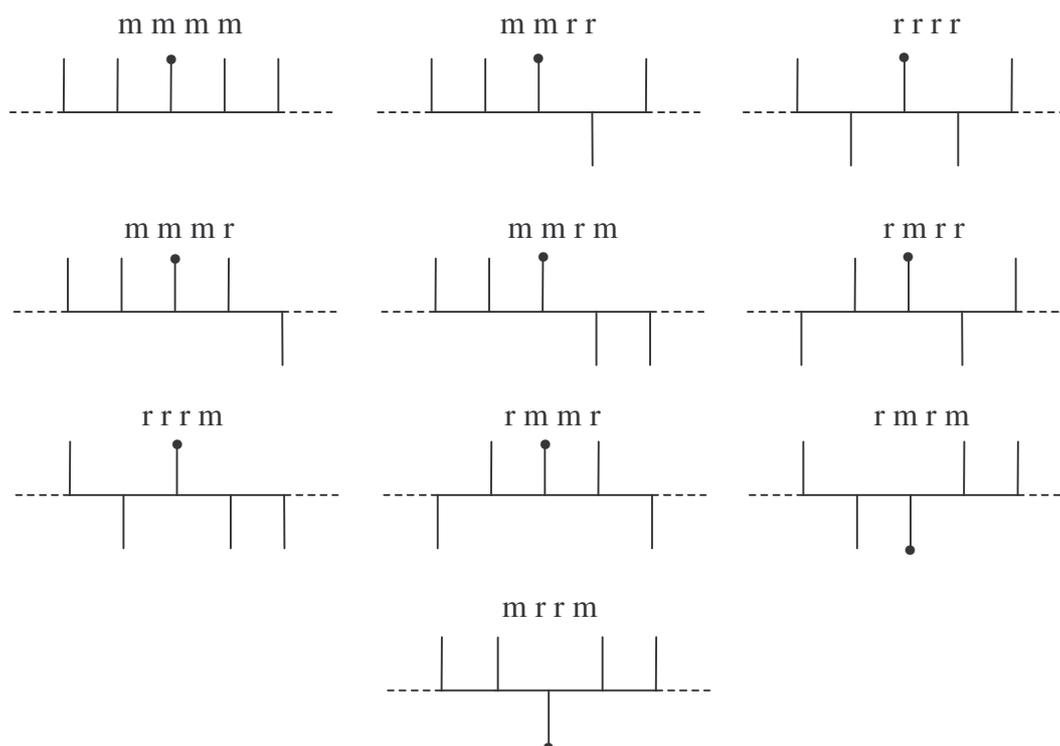


Abb. 84: Mögliche stereochemische Pentaden eines Poly- α -olefins.

Ein typisches ^{13}C -NMR-Spektrum für Polypropylen ist in Abbildung 85 dargestellt, wobei nur der Verschiebungsbereich der Methylgruppenpentaden abgebildet ist. Der Anteil einer Pentade und somit auch einer bestimmten Taktizität wird durch die relative Intensität der Integrale des jeweiligen Signals bestimmt. Der Grad an Isotaktizität des Polypropylen wird durch den Anteil der mmmm-Pentade wiedergegeben.

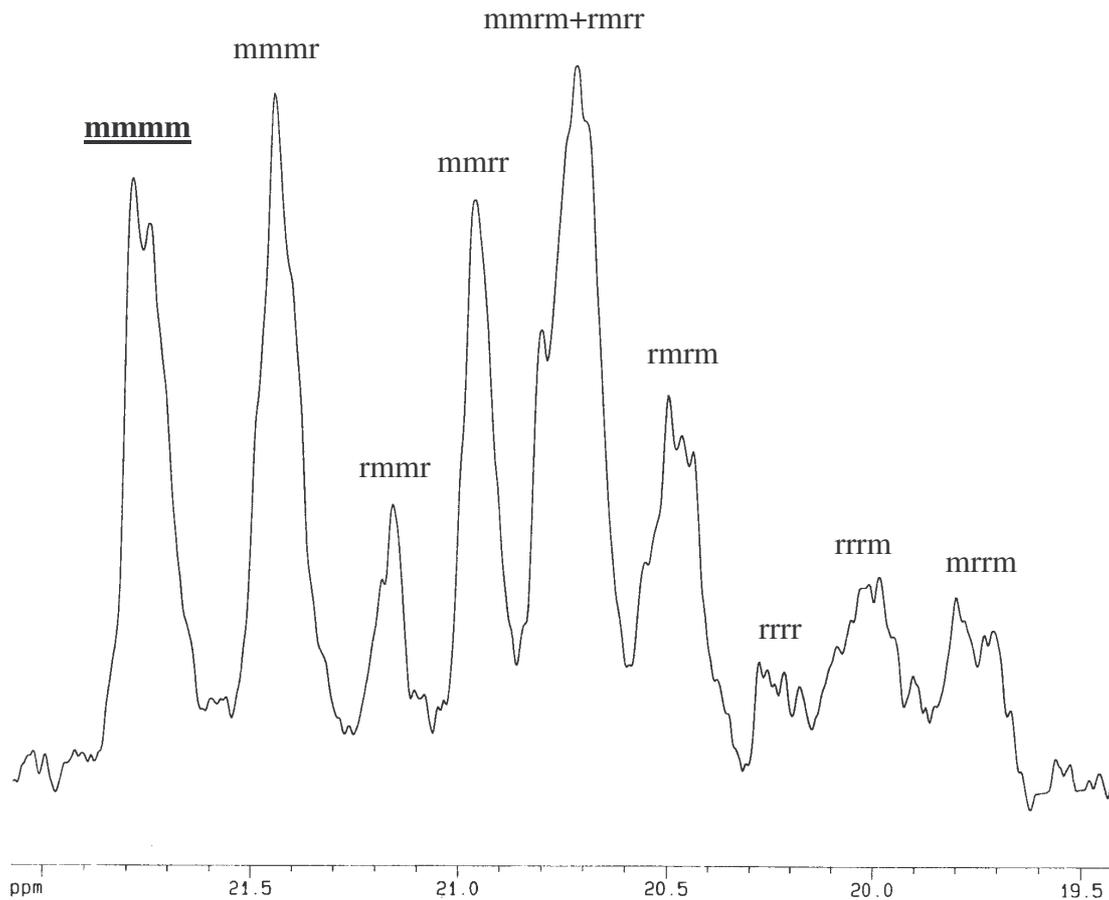
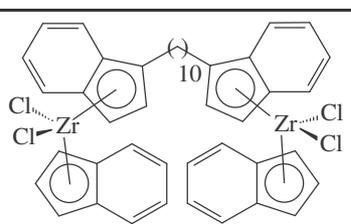
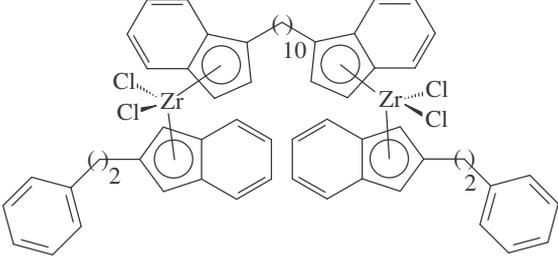
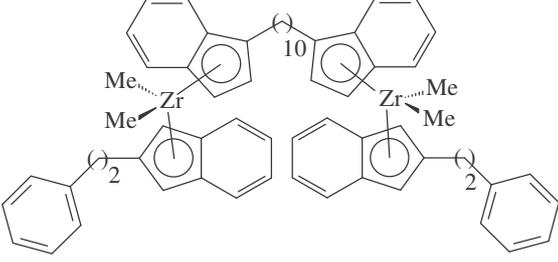
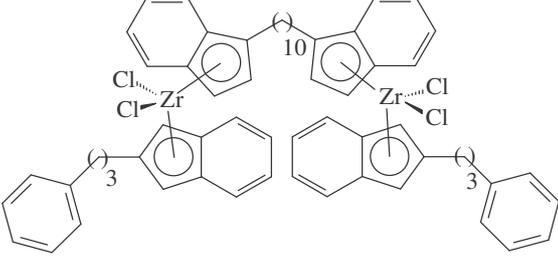


Abb. 85: ^{13}C -NMR-Spektrum von Polypropylen, das mit Hilfe der methylierten Spezies des dinuklearen Metallocenkomplexes **38** und $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ erhalten wurde.

Eine Übersicht der ermittelten Taktizitäten zeigt Tabelle 2:

Tab.2: Anteil der isotaktischen Pentaden der Polypropene, die mit Hilfe der dinuklearen Metallocenkomplexe **37-39** erhalten wurden.

Katalysatorvorstufe	Cokatalysator	isotaktischer Anteil [%]
 <p>37</p>	MAO	9.4

Katalysatorvorstufe	Cokatalysator	isotaktischer Anteil [%]
 <p style="text-align: center;">38</p>	MAO	13.7
 <p style="text-align: center;">38 + 4 MeLi</p>	$\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	17.0
 <p style="text-align: center;">39</p>	MAO	11.3

Der isotaktische Anteil des Polypropylens steigt mit einem Wechsel von MAO zu $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Cokatalysator an. Dies kann auf unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten des Liganden um die Metall-Ligand-Bindungsachse des Katalysatorsystems während der Polymerisation zurückgeführt werden^[208-210], wodurch sich unterschiedliche Symmetrieeigenschaften des Katalysatorsystems ergeben. In Abhängigkeit von der aktuellen Symmetrie^[66,211] (*rac* oder *meso*-ähnlich) werden in die wachsende Polymerkette unterschiedliche Anteile an isotaktischen oder ataktischen Blöcken eingebaut (Abbildung 86).

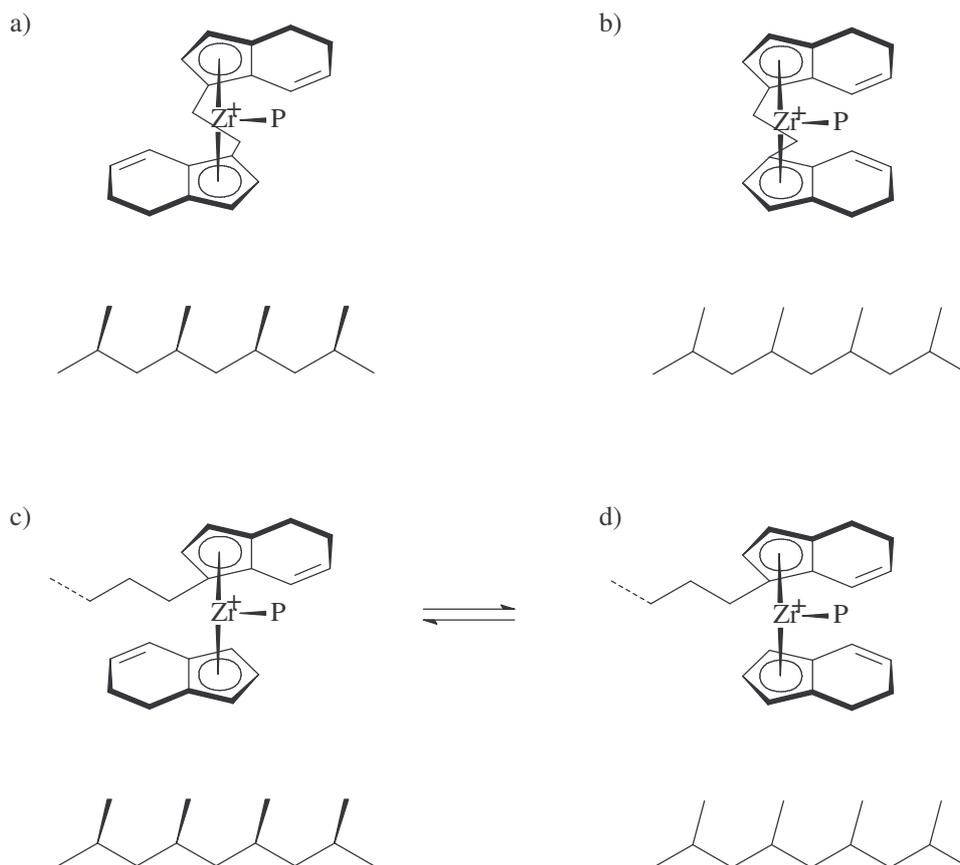


Abb. 86: a) *rac*-C₂-symmetrische *ansa*-Metallocenkatalysatoren mit zwei verbrückten Indenylliganden erzeugen isotaktisches Polypropylen; P = Polymerkette; nur ein *rac*-Isomer abgebildet.

b) *meso*-C₅-symmetrische *ansa*-Metallocenkatalysatoren mit zwei verbrückten Indenylliganden erzeugen ataktisches Polypropylen.

c) und d) *rac*- und *meso*-ähnliche Konformationen von Metallocenkatalysatoren mit unverbrückten Indenylliganden können abwechselnd isotaktisches und ataktisches Polypropylen erzeugen; nur ein *rac*-Isomer abgebildet.

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^[212-214]. Auch quantenmechanische Computerberechnungen^[215,216] 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)^[66]. 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^[189]. Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, das direkt mit Metallocenkationen wechselwirken kann, scheint für die Stabilisierung der *rac*-ähnlichen Konformation besser geeignet^[189] zu sein als das große und stark delokalisierte MAO-Anion^[217-220]. 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 2).

Durch unterschiedliche Substituenten in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden kann die Taktizität des erhaltenen Polypropylens ebenfalls beeinflusst werden^[221]. Alkylarylsubstituierte Metallocenkomplexe (**38** und **39**) weisen einen höheren Grad an Isotaktizität auf als der unsubstituierte Komplex **37**. Die Rotationsgeschwindigkeit des Liganden um die Metall-Ligand-Bindungsachse des Katalysatorsystems sinkt also bei Einführung von Alkylarylsubstituenten, da die Energiebarriere für die Umwandlung von der *rac*-ähnlichen Konformation in die *meso*-ähnliche Konformation steigt. Quantenmechanische Berechnungen^[216] an Systemen mit noch sperrigeren 3,5-di-tert-butyl-methoxyphenyl-Substituenten am Indenylliganden^[222-226] konnten dies bestätigen.

5.3 Heterogene Polymerisation

Die homogene Olefinpolymerisation hat viel zum grundlegenden Verständnis des Mechanismus der koordinativen Polymerisation beigetragen^[138]. Allerdings ergibt sich gerade durch die Homogenität der Katalysatoren ihr größter technischer Nachteil. Das entstehende Polymer scheidet sich an der Reaktorwand ab (fouling) und behindert den Wärmeaustausch und somit die Reaktionskontrolle des exothermen Prozesses. Eine kontinuierliche Durchführung der Polymerisation ist so nicht möglich.

Werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, dann setzt sich das entstehende Polymer nicht an der Reaktorwand ab, sondern auf den heterogenisierten Katalysatorpartikeln. Das Reaktor-fouling wird verhindert und eine kontinuierliche Polymerisationsführung sichergestellt.

Grundsätzlich bieten sich zwei Wege der Heterogenisierung an. Da es sich bei den vorgestellten Katalysatoren um eine Mischung aus einer Katalysatorvorstufe und einem Cokatalysator handelt, kann entweder die Katalysatorvorstufe oder der Cokatalysator

heterogenisiert werden. In den folgenden Kapiteln werden effiziente Heterogenisierungsmethoden für beide Möglichkeiten beschrieben.

5.3.1 Heterogene Polymerisation mit Braunkohle-, Kieselgel- und Microgel-PHT-Katalysatoren

Partiell hydrolysiertes Trimethylaluminium (PHT) ermöglicht die Aktivierung und Heterogenisierung von Übergangsmetallkomplexen^[227]. Durch Fixierung des Cokatalysators an geeigneten Trägermaterialien kann die heterogene Polymerisation ohne umständliche Modifikationen am Ligandgerüst der Katalysatorvorstufe erfolgen. Es handelt sich um ein universell einsetzbares Cokatalysatorsystem.

Die Synthese erfolgt durch Versetzen des in Toluol suspendierten Trägermaterials mit Trimethylaluminium und anschließender Einleitung eines feuchten Argonstroms. Dabei wird das Alumoxan am Trägermaterial aufgebaut. Die Aktivierung des Katalysators und gleichzeitige Immobilisierung geschieht durch Zugabe des entsprechenden Metallocenkomplexes zur Cokatalysatorsuspension. Nach Filtration und Trocknung erhält man den aktivierten, heterogenisierten Katalysator.

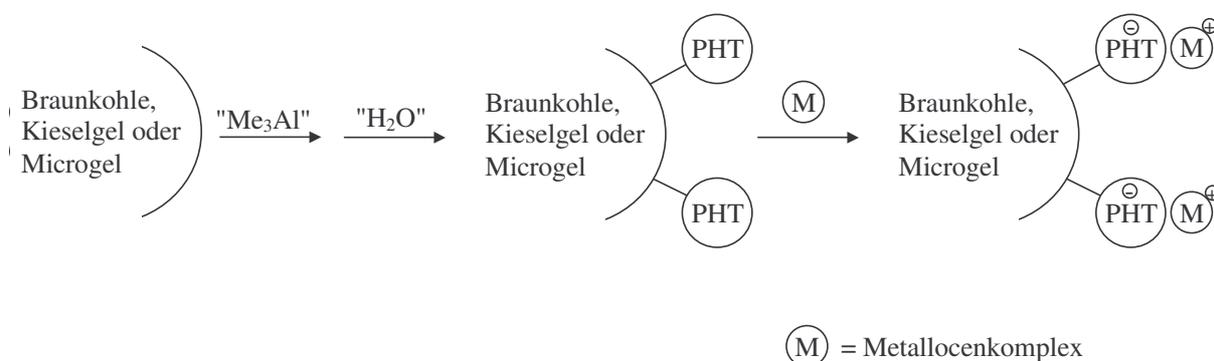


Abb. 87: Synthese eines immobilisierten, aktivierten PHT-Katalysators.

Zur Aktivierung der Katalysatorvorstufe wurde ein Al/Zr-Verhältnis von 250:1 gewählt. Dieses für PHT-Katalysatoren optimale Verhältnis^[140] von Al/Zr liegt deutlich unter den für homogene Katalysatoren optimalen Verhältnissen mit hohen Werten^[146,228,229] bis zu 20000:1. Als Trägermaterialien wurden in den folgenden Untersuchungen kalziniertes Kieselgel mit einem Wassergehalt von weniger als einem Prozent, Methylmicrogel und entmineralisierte, getrocknete Braunkohle (siehe Kapitel 5.4) verwendet.

Bei Microgelen handelt es sich um Organosilicium-Mikronetzwerke, die monodispers und kugelförmig sind. Die Partikelgröße liegt zwischen 5 und 100 nm^[230-232] und ist somit ca. tausendfach kleiner als bei Kieselgel^[233]. Es handelt sich bei Mikrogelen um „Nanopartikel“ und der Name bezieht sich auf die Synthesemethode, der sogenannten „ μ -Emulsionspolykondensation“^[234]. Die Darstellung erfolgt mittels einer Kondensationsreaktion von Alkoxysilanen in Mikroemulsion. Noch vorhandene reaktionsfähige Gruppen an der Oberfläche des gebildeten Polyorganosiloxan- μ -Gelgrundgerüsts werden mit geeigneten Reagenzien, z.B. Monoalkoxysilan, Monochlorsilan oder Silazanderivaten abgesättigt, um eine Nachvernetzungen der Primärpartikel zu verhindern. Ohne das „Abstoppern“ würde es zur Bildung größerer Agglomerate kommen, die nicht mehr in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder n-Pentan redispergierbar sind.

Jedes für die Heterogenisierung eingesetzte Trägermaterial benötigt ein charakteristisches Verhältnis von Wasser zu Aluminium, um die größtmögliche Cokatalysatoraktivität zu erzielen^[140,235]. Das Verhältnis von Wasser zu Aluminium hat auf die Bildung der käfigartigen Struktur^[61,236-238] des Aluminoxans und damit auf die Polymersationsaktivität des Katalysatorsystems entscheidenden Einfluss^[239]. Abbildung 88 zeigt die Abhängigkeit der Ethylenpolymerisationsaktivität des auf Braunkohle geträgerten zweikernigen Metallocenkomplexes **90** vom Verhältnis Wasser zu Aluminium. Für das Trägermaterial Braunkohle liegt das optimale Wasser/Al-Verhältnis bei der PHT-Synthese für unverbrückte, zweikernige Metallocenkatalysatoren bei 1.1.

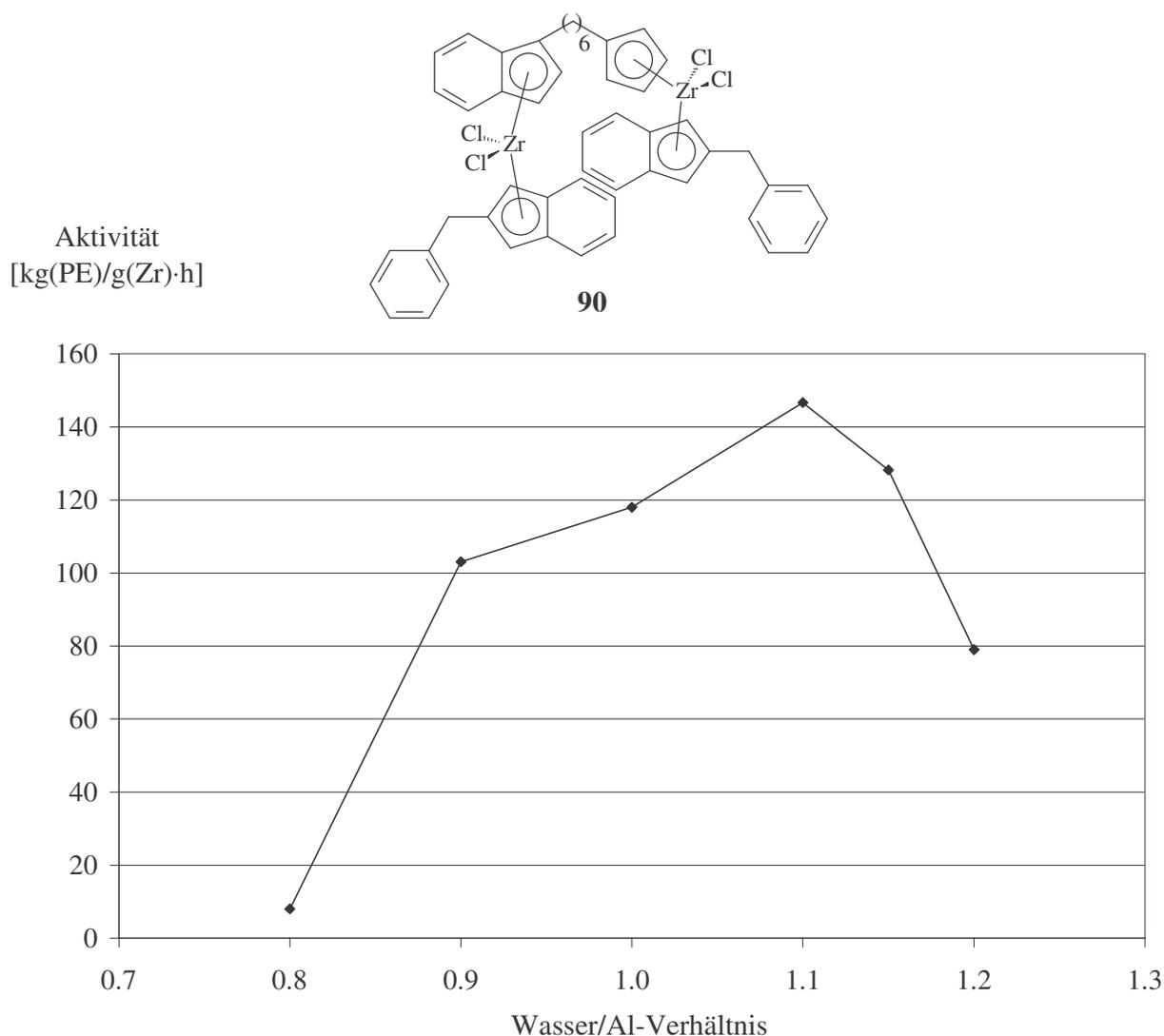


Abb. 88: Abhängigkeit der Aktivität vom Wasser/Al-Verhältnis (braunkohlegeträger) bei der Ethylenpolymerisation von Komplex **90**.

Auf die Molekulargewichte der mit Hilfe des dinuklearen Metallocenkomplexes **90** dargestellten Polyethylene hat der Wechsel des Wasser/Al-Verhältnis bei der PHT-Synthese geringen Einfluss. \bar{M}_n liegt zwischen 300 und 335 kg/mol.

Analog wurde für die Trägermaterialien Kieselgel und Methylmicrogel ein optimales Wasser/Al-Verhältnis von 1.0 ermittelt, d.h. die zur Bildung des Alumoxans benötigte Wassermenge ist erniedrigt. Die Molekulargewichte \bar{M}_n liegen ebenfalls im Bereich von 300 bis 335 kg/mol.

In Abbildung 89 sind die Aktivitäten der homogenen Katalysatorsysteme **41**, **90** und **110** und der heterogenen PHT-Katalysatorsysteme in Abhängigkeit von den Trägermaterialien

Methylmicrogel, Braunkohle und Kieselgel für die Ethylenpolymerisation dargestellt. Für jedes Trägermaterial wurde das optimale Wasser/Al-Verhältnis verwendet.

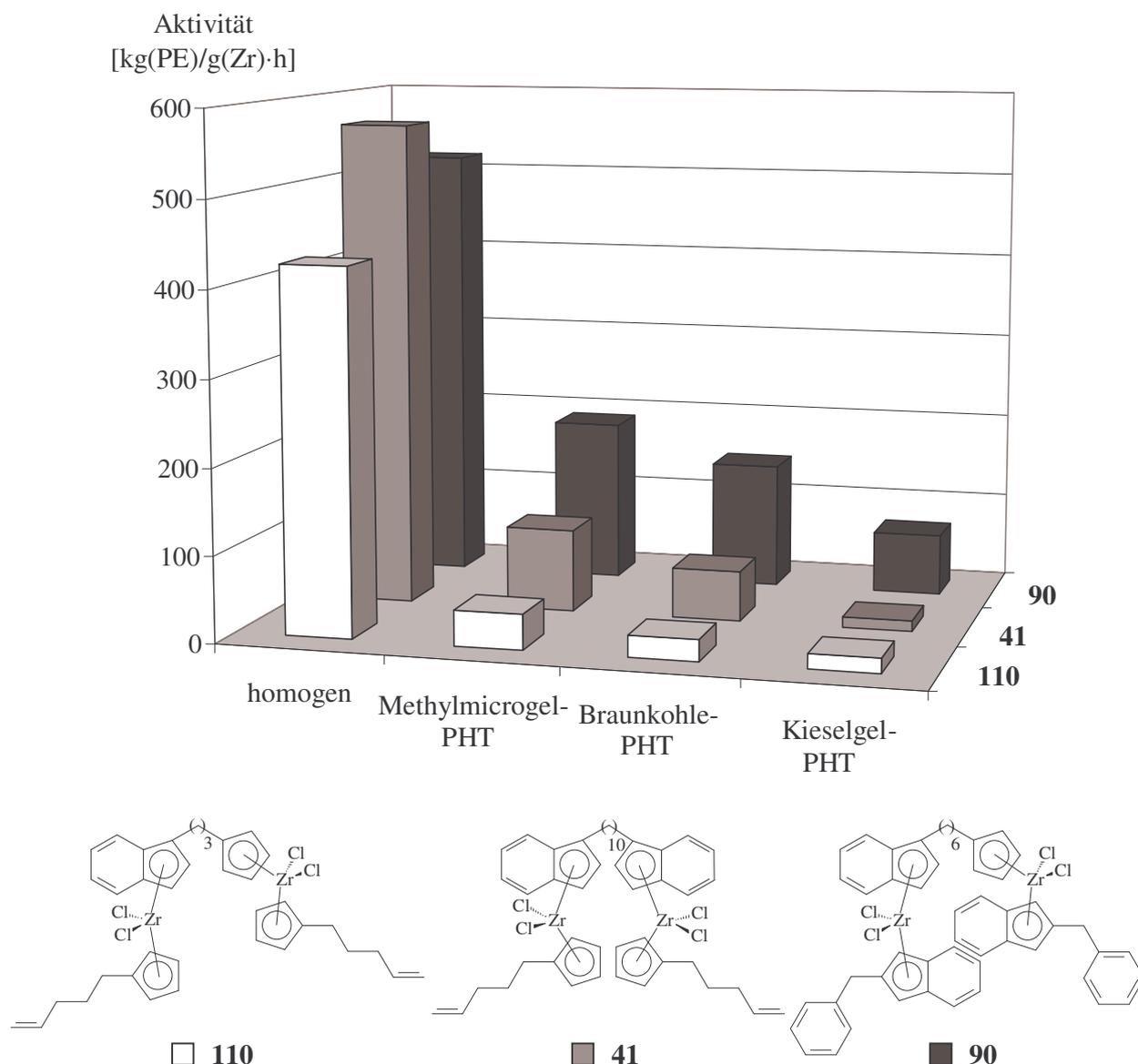


Abb. 89: Polymerisationsaktivitäten der homogenen Katalysatorsysteme 41, 90 und 110 sowie der heterogenen Methylmicrogel-, Braunkohle- und Kieselgel-PHT-Katalysatorsysteme (optimales Wasser/Al-Verhältnis = 1.1 für Braunkohle bzw. 1.0 für Methylmicrogel und Kieselgel).

Die im Vergleich mit den homogenen Katalysatorsystemen geringeren Aktivitäten der heterogenen Systeme sind auf das niedrigere Al/Zr-Verhältnis von 250:1 (heterogen) im Vergleich zu 3000:1 (homogen) zurückzuführen^[240], sowie auf die sterische Hinderung der

aktiven Spezies an der Trägeroberfläche^[241]. Zusätzlich können bei der Heterogenisierung einzelne Katalysatormoleküle an der Oberfläche des Trägers inaktiviert werden^[242,243].

Die höchsten Polymerisationsaktivitäten der heterogenen Systeme erreichen die methylmicrogelgeträgerten Katalysatoren, die niedrigsten Aktivitäten die kieselgelgeträgerten Komplexe. Die braunkohlegeträgerten Systeme liegen mit mittleren Aktivitäten dazwischen. PHT-Methylmicrogel hat sich bereits in früheren Untersuchungen als effizienter Cokatalysator für die heterogene Olefinpolymerisation erwiesen und ist dabei mit den kommerziell erhältlichen SMAO der Fa. Akzo Nobel Chemicals, Netherlands und den auf Kieselgel geträgerten MAO's (TA 02794/HL/PQ und TA 02794 HL/04) der Fa. Witco GmbH, Bergkamm, vergleichbar bzw. ist ihnen zum Teil überlegen^[235]. Mit entmineralisierter, getrockneter Braunkohle wurde ein Trägermaterial gefunden, mit dessen Hilfe man höhere Polymerisationsaktivitäten erreichen kann als mit dem häufig zur Immobilisierung von Katalysatoren eingesetzten^[83,85,244-249] und auch technisch^[250,251] z.B. in Suspensions- oder lösungsmittelfreien Gasphasenreaktoren verwendeten Kieselgel. Gegenüber Methylmicrogel besitzt Braunkohle den Vorteil praktisch in beliebiger Menge, billig und ohne aufwendige Synthese zur Verfügung zu stehen.

Die mittleren Molmassen \bar{M}_n der Polyethylene, die mit den Methylmicrogel-PHT-Katalysatorsystemen **41** und **110** dargestellt wurden, liegen um ca. 100 kg/mol niedriger als bei der Verwendung von Braunkohle oder Kieselgel als Trägermaterial. Bei dem PHT-Katalysatorsystem **90** sind die Unterschiede für die mittleren Molmassen \bar{M}_n geringer.

5.3.2 Heterogene Polymerisation nach der Aktivierung mit MAO und Vorpolymerisation des Katalysators

ω -Alkenylfunktionalisierte Metallocenkomplexe können durch Selbstimmobilisierung heterogenisiert werden. Peifer^[92,93] und Little^[252] zeigten diesen Weg zur Immobilisierung der Katalysatorvorstufe unabhängig voneinander auf. Die ω -alkenylsubstituierten Metallocenkomplexe werden in einer Art Copolymerisation mit der Olefinfunktion selbst in die wachsende Polymerkette eingebaut. Das resultierende Polymer wird gefiltert, getrocknet und kann ohne weiteren Zusatz von MAO für die Polymerisation im Druckautoklaven eingesetzt werden.

In Abbildung 90 sind die Aktivitäten der dinuklearen Metallocenkomplexe **41** und **110** für die heterogene Polymerisation nach Vorpolymerisieren sowie Trägern auf Methylmicrogel und die Aktivität für die homogene Ethylenpolymerisation dargestellt.

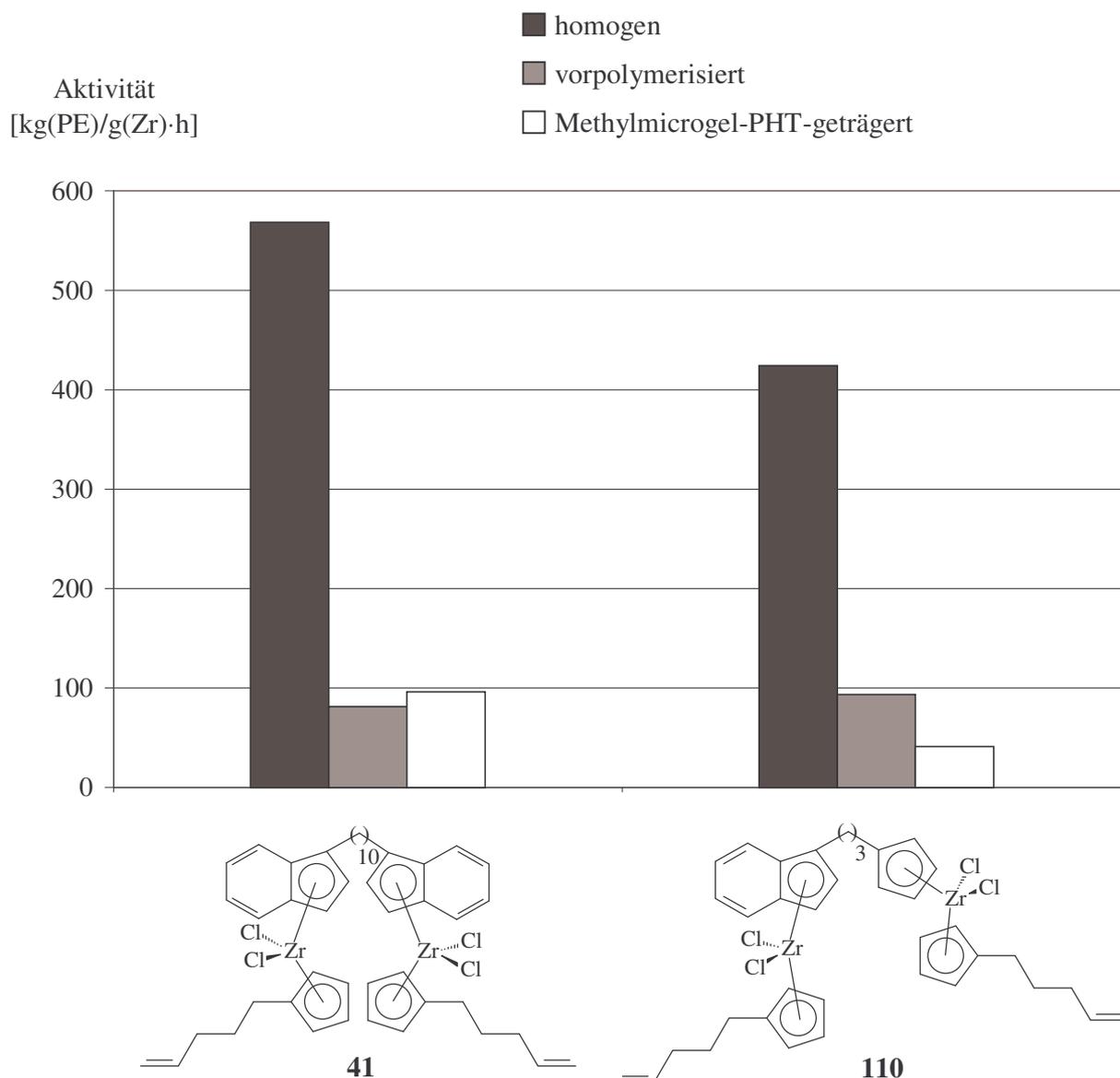


Abb. 90: Polymerisationsaktivitäten der dinuklearen Metallocenkomplexe **41** und **110** homogen (Al/Zr = 3000:1), vorpolymerisiert (Al/Zr = 250:1) und Methylmicrogel-PHT-geträgert (Al/Zr = 250:1).

Die Aktivität der homogenen Katalysatoren liegt über den Werten der heterogenen Katalysatorsysteme. Die unterschiedlichen Arten der Heterogenisierung durch Vorpolymerisieren bzw. durch Trägern auf Methylmicrogel haben bei den Metallocenkomplexen **41** und **110** unterschiedliche Auswirkungen auf die Polymerisationsaktivität. Während bei Komplex **110** die Heterogenisierung durch Vorpolymerisation zu deutlich höheren Aktivitäten gegenüber der Trägerung auf Methylmicrogel führt, ist beim Metallocenkomplex **41** die Methylmicrogelträgerung günstiger.

Die mittleren Molmassen \overline{M}_n der Polyethylene, die mit den dinuklearen Metallocenkomplexen **41** und **110** bei der homogenen Polymerisation erhalten wurden, sind größer als diejenigen bei der heterogenen Polymerisation nach Vorpolymerisieren oder nach Trägern auf Methylmicrogel (Abbildung 91).

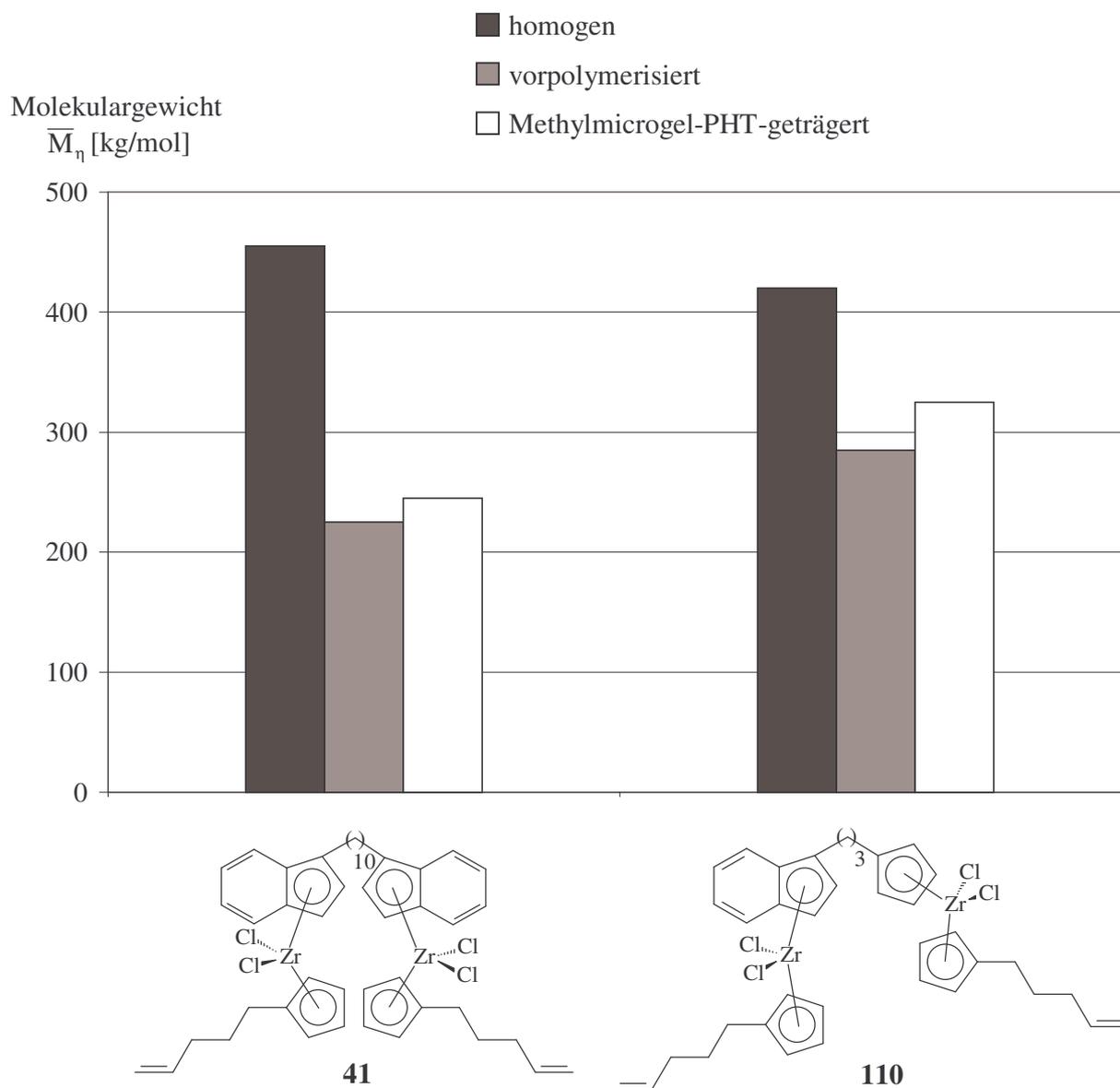


Abb. 91: Molekulargewichte \overline{M}_n der Polyethylene, die mit Hilfe der dinuklearen Metallocenkomplexe **41** und **110** homogen (Al/Zr = 3000:1), vorpolymerisiert (Al/Zr = 250:1) und Methylmicrogel-PHT-geträgert (Al/Zr = 250:1) dargestellt wurden.

Eine mögliche Abbruchreaktion des Polymerkettenwachstums ist der Kettentransfer auf ein Cokatalysatormolekül^[94,181-184] (Abbildung **92**). Da das Molekulargewicht jedoch nicht mit

steigendem Al/Zr-Verhältnis abnimmt, kann die Kettenübertragung auf den Cokatalysator MAO nicht die entscheidende Abbruchreaktion sein. Es scheint vielmehr so zu sein, dass die Polymerisationsaktivität einen Einfluss auf das Molekulargewicht hat. Das höhere Al/Zr-Verhältnis bei der homogenen Polymerisation erhöht die Stabilität der aktiven Spezies, was möglicherweise für das höhere Molekulargewicht bei der homogenen Polymerisation verantwortlich ist^[242].



Abb. 92: Übertragung der Polymerkette auf MAO.

5.4 Polymerisation mit Braunkohle als Additiv

Die steigenden Anforderungen nach immer höherwertigen Polymeren mit besonderen Eigenschaften und Katalysatorsystemen mit hohen Polymerisationsaktivitäten führen zur Entwicklung immer komplexerer Metallocenkomplexsysteme, die oft nur sehr schwierig zu synthetisieren und deren Herstellungskosten hoch sind^[145,253-255]. Um diese komplexen Katalysatorsynthesen vermeiden zu können, wäre es wünschenswert, einfache Metallocenkomplexsysteme mit verbesserten Polymerisationsaktivitäten für die Darstellung qualitativ hochwertiger Polymere einsetzen zu können. Im folgenden wird deshalb ein Überblick über wichtige Verbesserungsansätze des Cokatalysatorsystems gegeben, bevor näher auf Braunkohle als Additiv eingegangen wird.

Der Cokatalysator MAO wurde durch verschiedene Aluminiumalkyle wie TMA, TEA oder TIBA sowie durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder durch Mischungen derselben mit MAO ergänzt bzw. ersetzt. Michiels^[256] benutzte eine Mischung von MAO und TMA als Cokatalysator für die Ethylenpolymerisation. Bei niedriger TMA-Konzentration konnte mit der Katalysatorvorstufe Cp_2ZrCl_2 eine erhöhte Aktivität festgestellt werden und die Polyethylene wiesen höhere Molekulargewichte auf. Es wird angenommen, dass die Zugabe von TMA die Lewis-Säurestärke von MAO durch Koordination mit den Sauerstoffatomen verändert. Srinivasa^[257] fand ähnliche Ergebnisse bei der Untersuchung des Systems MAO/TMA. Es konnte gezeigt werden, dass TMA eine bedeutende Rolle bei der Stabilisierung der aktiven Spezies spielt und einen Beitrag zur verlängerten Lebenszeit des Katalysators leistet.

MAO wurde von Hoon Lee^[258] mit $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ modifiziert. Die Umsetzung von MAO mit $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führte zum Austausch von Methylgruppen mit C_6F_5 -Gruppen. Für die

Polymerisation von Ethylen und Propylen zeigte das Cokatalysatorsystem MAO/Al(C₆F₅)₃ bessere Ergebnisse als das System MAO/B(C₆F₅)₃. Die von der stärkeren Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ erzeugten Veränderungen beeinflussen die Polymerisationsaktivität mit MAO/Cp₂ZrCl₂ negativer als Al(C₆F₅)₃.

Der Zusatz von Lewis-Basen wie Tetrahydrofuran, Ethylbenzoat und Acetonitril bei der Ethylen-Propylen-Copolymerisation wurde von Chien^[171] untersucht. Die Zugabe von Elektronendonatoren bei der Polymerisation führt zu einem Anstieg im Molekulargewicht des Copolymers und gleichzeitig zu einem Absinken der Polymerisationsaktivität und zwar in ähnlichem Maß wie das Verhältnis von Lewis-Base zu Zirconium erhöht wird. Aribas^[259] Studien über den Zusatz der Lewis-Base Hexamethylsiloxan ergaben ebenfalls einen Anstieg des Polymermolekulargewichts und eine verringerte Aktivität.

Ferreira^[98] stellte fest, dass geringe Mengen der Lewis-Base Ethylbenzoat einen Anstieg der Propylenpolymerisationsaktivität des heterogenen Systems Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ bewirken. Als Erklärung wird eine durch die Koordination der Lewis-Base an das Zirconocenkomplexmolekül verursachte höhere Elektronendichte am aktiven Zentrum angegeben. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Zugabe einer geringen Menge an Ethylbenzoat 30 Minuten nach Beginn der Polymerisation von Ethylen den Massenfluss von Ethylen wieder deutlich erhöhen konnte^[260], was auf ein erneutes Aktivieren von deaktivierten Spezies zurückgeführt wird.

Ausgehend von den letztgenannten Ergebnissen wurde nach einem Additiv für die metallocenkatalysierte Polymerisation gesucht, welches Lewis-basische Eigenschaften aufweist. Entmineralisierte, getrocknete Braunkohle, die sich bereits wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben als gutes Trägermaterial für die heterogene Olefinpolymerisation erwiesen hat, wurde deshalb als Additiv näher untersucht.

Kohlen bilden sich aus Land- und Sumpfpflanzen^[261], die auf nassem, fruchtbarem und dabei langsam absinkendem Boden wachsen. Das absterbende Pflanzenmaterial kommt so verhältnismäßig schnell unter Wasserabdeckung und wird vom Luftsauerstoff weitgehend abgeschlossen. Aus dem abgestorbenen Pflanzenmaterial entsteht durch chemische und mikrobiologische Prozesse unter normalen Druck und Temperaturbedingungen zuerst Torf, der durch Absinken in tiefere Schichten langsam in Braunkohle übergeht. Durch weiteres Absinken der kohleführenden Schichten bilden sich unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen Steinkohlen und Graphit.

Der Aufbau von Kohle ist uneinheitlich. Außer den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sie hauptsächlich Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel^[261]. Neben einem geringen

Anteil anorganischer Bestandteile besteht Kohle aus einem Gemisch von polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen^[262]. Die Molekularmasse wird mit 3000 bis 5000 angegeben. Ein Teil der Kohle weist jedoch Molekularmassen bis 100000 auf^[263,264]. In unbehandelter Braunkohle kann der Wassergehalt bis zu 60 % betragen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Braunkohle stammt aus Konin in Polen. Das Rohmaterial besitzt einen Feuchtegehalt von 14.5 %, der Aschegehalt beträgt 9.7 %. Nach der Demineralisierung^[265] und einstündiger Trocknung bei 700°C sinkt der Aschegehalt auf 0.5 % und die Kohle enthält nahezu keine Feuchtigkeit mehr. Kohlenstoff ist zu 94.2 %, Wasserstoff zu 1.97 %, Stickstoff zu 0.68 %, Sauerstoff und Schwefel sind zusammen zu 3.18 % im Endprodukt enthalten.

Um mögliche Abweichungen der Polymerisationsaktivitäten für die im folgenden beschriebenen Versuche so gering wie möglich zu halten, wurde für die jeweilige Versuchsreihe die gleiche Katalysatorlösung verwendet. Nach MAO-Zugabe wurde die Katalysatorlösung eine halbe Stunde später für die Polymerisation eingesetzt, um Abweichungen durch eine eventuell vorhandene Induktionsphase für die Aktivierung des Metallocenkomplexes auszuschließen.

Durch die Zugabe von 0.1 g getrockneter, entmineralisierter Braunkohle zur Katalysatorlösung konnte die Ethylenpolymerisationsaktivität des dinukleare Metallocenkomplexes **38** um etwa 20 % von 282.8 auf 332.9 kg(PE)/g(Zr)·h erhöht werden.

Eine Steigerung der Polymerisationsaktivität durch die Zugabe entmineralisierter, getrockneter Braunkohle wurde auch bei der Ethylenpolymerisation mit Zirconocendichlorid^[266] als Katalysatorvorstufe beobachtet (Abbildung 93). Gegenüber der Polymerisation ohne Zusatz von Kohle erhöht sich die Polymerisationsaktivität bei Verwendung von 0.1 g Braunkohle als Additiv um etwa 30 %.

Erklärt werden kann der polymerisationssteigernde Effekt dadurch, dass in einer Art nicht-deaktivierende Koordination^[98,260] zwischen den aktiven Zentren und der Lewis-basischen Braunkohle die Elektronendichte am aktiven Zentrum steigt. Die höhere Elektronendichte verringert die Wechselwirkungen mit dem MAO-Gegenion und ermöglicht so bessere Polymerisationsaktivitäten. Denkbar wäre aber auch der Aufbau von sterisch besonders günstigen MAO-Käfigstrukturen an der Oberfläche der Braunkohlepartikel, was zur effizienteren Aktivierung der Katalysatorvorstufen führen könnte. Die Heteroatome der Kohlepartikel könnten beim Aufbau dieser Käfige als Schablone dienen^[140].

Steigert man die zugegebene Menge der Braunkohle von 0.1 g auf 1.0 g so sinkt die Polymerisationsaktivität wieder leicht ab (Abbildung 93), liegt aber noch um 11 % über dem

Wert der Polymerisation ohne Additiv. Eine größere Menge an Lewis-Base kann durch Reaktion mit der aktiven kationischen Zirconiumspezies zur Bildung neutraler Spezies^[260] führen und somit die Zahl der aktiven Polymerisationszentren verringern, was den Effekt der nicht-deaktivierenden Koordination der Lewis-Base an die kationischen Zirconiumkomplexe wieder aufhebt.

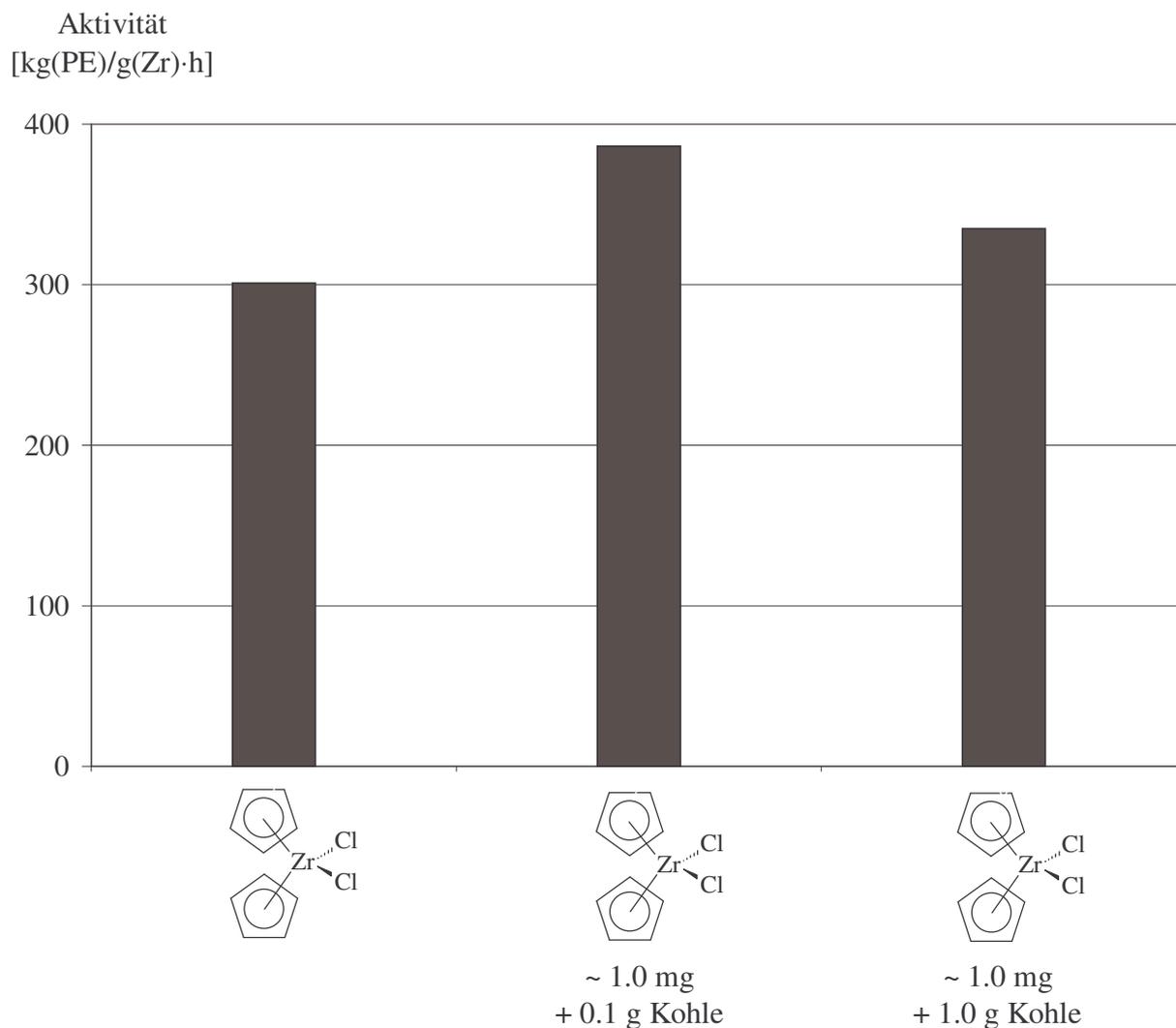


Abb. 93: Ethylenpolymerisationsaktivität von Zirconocendichlorid mit unterschiedlichen Mengen getrockneter, entmineralisierter Braunkohle als Additiv.

Die Ethylenpolymerisationsaktivität der Katalysatorvorstufe [9-Fluorenyliden-1-cyclopentadienyliden]-2-hex-5-enylidenzirconiumdichlorid^[92,93] kann mit dem Additiv Braunkohle homogen um ca. 30 % gesteigert werden (Abbildung 94). Wird diese Katalysatorvorstufe durch Vorpolymerisation heterogenisiert, so erreicht man mit dem Zusatz von Braunkohle sogar eine um 55 % höhere Aktivität für die Polymerisation von Ethylen.

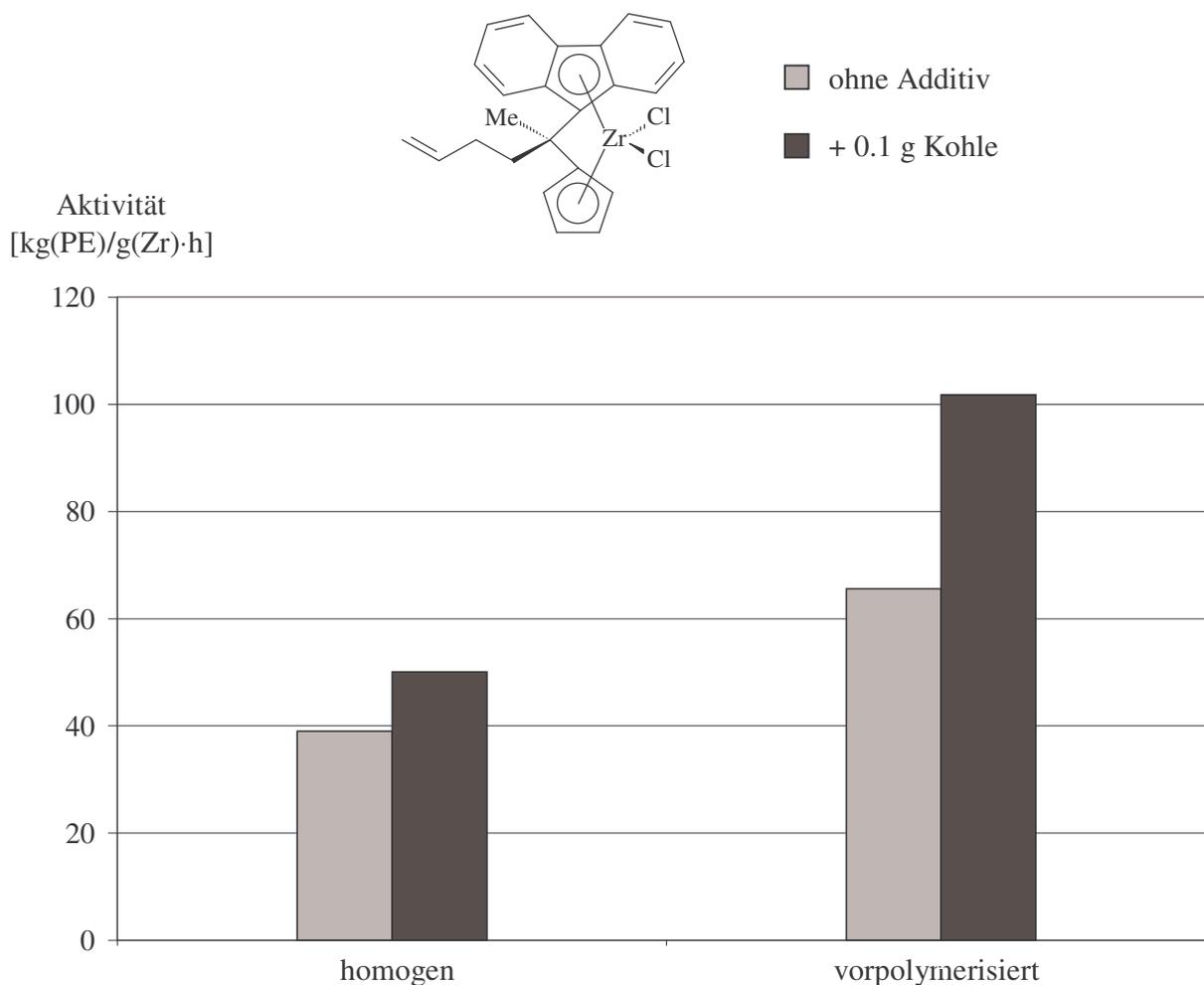


Abb. 94: Ethylenpolymerisationsaktivität von [9-Fluorenylidene-1-cyclopentadienylidene]-2-hex-5-enylidenezirconiumdichlorid homogen und heterogen in Abhängigkeit von der Zugabe getrockneter, entmineralisierter Braunkohle als Additiv.

Für die Molekulargewichte \overline{M}_n der Polyethylene, die mit Braunkohle als Additiv erhalten wurden, läßt sich kein allgemein gültiger Trend ablesen. Sie liegen z.B. mit einem Wert von 380 kg/mol für die Katalysatorvorstufe [9-Fluorenylidene-1-cyclopentadienylidene]-2-hex-5-enylidenezirconiumdichlorid deutlich über dem Molekulargewichtswert von 205 kg/mol, der ohne Zusatz von Kohle erhalten wurde. Setzt man stattdessen Zirconocendichlorid als Katalysatorvorstufe für die Polymerisation von Ethylen ein, beträgt $\overline{M}_n = 360$ kg/mol mit Kohle und ist deutlich niedriger als der Wert von 460 kg/mol ohne den Zusatz von Kohle. Durch den Zusatz von Lewis-Basen werden offenbar die Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten unterschiedlich beeinflusst^[94], was zu veränderten Molekulargewichten führen kann.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

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

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

1,2-Dimethoxyethan und deuterierte Lösungsmittel (CDCl_3 , C_6D_6) für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3 \AA) aufbewahrt.

Zur Reinigung von technischem Fluoren oder Inden wurde dieses in n-Pentan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Cyclopentadien wurde durch Destillation frisch aus dem Dimeren gewonnen. Methylaluminoxan (MAO) wurde als 30 %ige Lösung von der Firma Crompton bezogen.

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

2. Physikalisch-chemische Messungen

2.1 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand das 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 ($\delta = 7.24 \text{ ppm}$ für Chloroform, $\delta = 7.15 \text{ ppm}$ für Benzol) und in den ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0 \text{ ppm}$ für Chloroform, $\delta = 128.0 \text{ ppm}$ für Benzol). Für ^{29}Si -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0.0 \text{ ppm}$) als externer Standard verwendet.

Die Zählweise der Atome in den Abbildungen und in den Diskussionen entspricht nicht immer den IUPAC-Regeln zur Benennung chemischer Verschiebungen, sondern ist den Gegebenheiten der jeweiligen Spektren angepasst.

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.

2.2 Massenspektrometrie

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte mit einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlasssystem, Elektronenstoßionisation 70 eV) in der Zentralen Analytik der Universität Bayreuth.

2.3 Gaschromatographie

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. Die Angabe der Retentionszeiten erfolgt in Minuten.

2.4 Viskosimetrie

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymerproben erfolgte mittels eines Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeters in cis/trans Dekalin bei $135.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Zur Messung wurden 50 mg Polymer in 45 ml cis-/trans-Dekalin bei 130°C innerhalb von 8-9 h gelöst. Die Bestimmung von \overline{M}_η erfolgte über eine Eichkurve, die für diese Konzentration zur Verfügung stand.

2.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Schmelzpunkte ausgewählter Polymerproben wurden mit dem Gerät DSC-200 der Firma Netsch gemessen. Dazu wurden jeweils 2 - 5 mg getrocknetes Polymer in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und bei folgendem Temperaturprogramm gemessen:

1. Aufheizphase: 20 K/min von 320 - 470 K

Abkühlphase: -20 K/min auf 320 K

2. Aufheizphase: 10 K/min von 320 - 470 K

Die Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden aus der 2. Aufheizkurve ermittelt. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Smp. 429.78 K), die Schmelzenthalpie von Indium (28.45 J/g) wurde zur Kalibrierung verwendet.

2.6 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die Polyethylene wurden mit Hilfe des Instruments HT-GPC 150C der Firma Millipore Waters gemessen. Die Trennung erfolgte durch vier hintereinander geschaltete, mit vernetztem Polystyrol gefüllten Säulen. Der Porendurchmesser für die Füllkörper der einzelnen Säulen betrug 500, 1000, 10000 und 100000 Å. Die Detektion erfolgte refraktometrisch mit einem RI Waters 401 Refraktometer. Als Elutionsmittel wurde entgastes 1,2,4-Trichlorbenzol (Flussrate 1 ml/min) verwendet. Die Polymerproben wurden in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Die Messungen wurden bei 150°C durchgeführt. Die Eichung des Gerätes erfolgte mit Hilfe eines Polystyrol-Standards.

2.7 Dichtebestimmungen

Zur Dichtebestimmung einiger dargestellter Polyethylene wurden diese 30 Minuten bei 180°C durch Schmelzpressen von Luftbläschen befreit und in 100 ml Wasser gegeben. Anschließend wurde mit Methanol solange aufgefüllt bis der Preßling zu schweben begann. Die Dichte des Lösungsmittelgemisches wurde anschließend bestimmt. Aus jeweils sechs Messungen wurde der Mittelwert bestimmt.

2.8 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Pascher, 53424 Remagen, durchgeführt.

3. Synthesevorschriften

3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die in 1-Position substituierten Indenderivate 1-3

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. 85.1 mmol des entsprechenden 1-Bromalkylarylderivats bzw. 42.5 mmol des entsprechenden α,ω -Dibromalkylderivats werden zugegeben. Die Lösung wird über Nacht (**1** und **2**) bzw. 96 Stunden (**3**) lang 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 fallen die Indenderivate als gelbe Öle mit einer Ausbeute zwischen 90 und 95 % an.

Tab. 3: GC-Daten der Verbindungen 1-3.

Verbindung	GC [s]
1	1807
2	2050
3	3068

3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die in 2-Position substituierten Indenderivate 4-7

Zu einer Suspension von 3.37 g (139.0 mmol) Magnesiumspänen in 150 ml Diethylether werden 14.0 mmol des entsprechenden Alkyl- bzw. Arylbromids gegeben. Nach zehn Minuten werden 125.0 mmol Alkyl- bzw. Arylbromid in 100 ml Diethylether innerhalb von drei Stunden unter schwachem Sieden des Diethylethers zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird zwei Stunden bei Raumtemperatur und anschließend eine Stunde lang am Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen werden bei 10°C 16.52 g (125.1 mmol) 2-Indanon^[109] in 150 ml Diethylether langsam zu dem Grignardreagenz getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend bei 0°C mit salzsaurer Lösung (5 N HCl) hydrolysiert. Die organische Phase wird je zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft. Die Ausbeuten für die entsprechenden 2-Indanolderivate liegen bei 75-90 %.

Zu dem in 250 ml Toluol gelösten Alkohol werden 10.0 mmol (1.86 g) p-Toluolsulfonsäure gegeben. Anschließend wird solange am Rückfuß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, die Lösung über Kieselgel filtriert und bei -25°C bzw. -78°C kristallisiert. Die Ausbeuten der farblosen Indenderivate liegen bei 40-75 %.

Tab. 4: GC-Daten der Verbindungen 4-7.

Verbindung	GC [s]
4	1743
5	1865
6	2029
7	752

3.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die tributylstannylsubstituierten Indenderivate 8-14

12.0 mmol des jeweiligen Indenderivats 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 Umsetzungen verlaufen quantitativ.

3.4 Synthesevorschrift für die ω -alkenylsubstituierten Cyclopentadienderivate 15a,b

12.33 g (139.7 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden bei -78°C in 100 ml flüssigem Ammoniak suspendiert. Innerhalb von 30 Minuten wird bei -78°C eine Lösung von 11.8 ml (100.0 mmol) 5-Brom-1-penten in 100 ml n-Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei der Ammoniak verdampft. Die hellbraune Suspension wird über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum bei 0°C eingedampft. Die Cyclopentadienderivate **15a,b** fallen als farbloses Öl an und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 85 %.

15a,b: GC [s]: 549.

3.5 Synthesevorschrift für die trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivate **16a,b**

3.35 g (25.0 mmol) der Cyclopentadienderivate **15a,b** werden in 50 ml Diethylether und 50 ml THF gelöst und bei -78°C mit 15.6 ml n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 3.2 ml (25.0 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und es wird 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 trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivate **16a,b** werden als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.

16a,b: GC [s]: 1027.

3.6 Allgemeine Synthesevorschrift für die Halbsandwichkomplexe **17-23** vom Typ $\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3$ bzw. $(\text{Ind}^{\#}\text{ZrCl}_3)_2$

Zu einer Suspension von 10.50 g (32.4 mmol) bzw. 21.00 g (64.8 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 300 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung, bestehend aus dem entsprechenden Tributylstannylindenderivat (32.4 mmol) in 100 ml Toluol, getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt. Die Suspension wird in 500 ml n-Pentan eingerührt. Der orange Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml n-Pentan gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten liegen zwischen 75-85 %.

Tab. 5: GC-Daten der Verbindungen **17-23**.

Verbindung	$M^+[\text{m/e}]$
17	417
18	431
19	763
20	403
21	417
22	431
23	327

3.7 Synthesevorschrift für den Halbsandwichkomplex **24** vom Typ $\text{Cp}^{\#}\text{MCl}_3$

6.34 g (27.22 mmol) Zirconiumtetrachlorid werden in 80 ml Dichlormethan suspendiert. 4.0 ml (54.4 mmol) Dimethylsulfid werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C zu der Suspension getropft. Nach 30 Minuten werden bei 0°C 4.85 g (27.22 mmol) der substituierten Cyclopentadienderivate **16a,b** in 40 ml Dichlormethan zugegeben und dann sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft. Die Suspension wird mit 60 ml Dimethoxyethan versetzt und in 300 ml n-Pentan eingerührt. Der ockerfarbene Feststoff wird abfiltriert und mit 30 ml Dimethoxyethan und 50 ml n-Pentan gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute liegt bei 85 %.

24: GC [s]: 331.

3.8 Allgemeine Synthesevorschrift für die α,ω -Bis(fluorenyl)alkanligandvorstufen **25-28**

5.16 g (30.0 mmol) Fluorenyllithium werden in 150 ml Diethylether gelöst und bei 0°C mit 15.0 mmol des entsprechenden Dibromalkans umgesetzt. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in n-Pentan gelöst und bei -25°C kristallisiert. Die Produkte fallen als farblose Feststoffe in 60-70 % Ausbeute an.

Tab. 6: GC-Daten der Verbindungen **25-28**.

Verbindung	GC [s]
25	3120
26	3504
27	3920
28	4092

3.9 Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisfluorenylkomplexe **29-32** vom Typ $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Flu})(\text{CH}_2)_n(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$

1.6 mmol der entsprechenden α,ω -Bis(fluorenyl)alkanligandvorstufen werden in 80 ml Diethylether gelöst und bei -78°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°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°C kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei ca. 75 %.

3.10 Synthesevorschrift für die α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkanligandvorstufen **33a-c**

7.62 g (86.55 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst. Innerhalb von 30 Minuten werden bei -20°C 5.4 ml (40 mmol) 1,5-Dibrompentan in 30 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -20°C und weitere sechs Stunden bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 0°C im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung bei 0°C über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird bei 0°C auf ca. 50 ml eingengt und bei -78°C kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 70 %.

33a-c: GC [s]: 1272.

3.11 Allgemeine Synthesevorschrift für die Biscyclopentadienylkomplexe **34-36** vom Typ $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$ bzw. $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Cp})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$ $(\text{Ind}^{\#})$

Ein Isomerengemisch von 0.28 g (1.40 mmol) der α,ω -Bis(cyclopentadienyl)alkanligandvorstufen **33a-c** wird in 90 ml Toluol gelöst und bei -30°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°C 2.8 mmol des entsprechenden Inden- bzw. Cyclopentadienhalbsandwichkomplexes zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Natriumsulfat wird die Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei -25°C kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 80-85 %.

3.12 Allgemeine Synthesevorschrift für die Bisindenylkomplexe 37-42 vom Typ $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})(\text{CH}_2)_n(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$ bzw. $(\text{Ind}^\#)\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})(\text{CH}_2)_n(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^\#)$

3.2 mmol der entsprechenden Indenyl- bzw. Cyclopentadienylligandvorstufe 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 **19** zugegeben. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird über Natriumsulfat filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei -25°C kristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 80-90 %.

3.13 Allgemeine Synthesevorschrift für die α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivate 43-53

10.0 ml (85.1 mmol) Inden bzw. 17.54 g (85.1 mmol) des Indenderivats **4** 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. 100.0 mmol des entsprechenden Dibromalkans werden zugegeben. Die Lösung wird über Nacht 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 wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Produkte fallen als hellgelbe Öle mit einer Ausbeute zwischen 50 und 70 % an.

Tab. 7: GC-Daten der Verbindungen **43-53**.

Verbindung	GC [s]
43	1332
44	1494
45	1646
46	1788
47	1915
48	2160
49	2274
50	2378
51	2484

Verbindung	GC [s]
52	2592
53	2334

3.14 Allgemeine Synthesevorschrift für die α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen **54a,b-61a,b** und **64a,b**

10.00 g (113.3 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden bei -78°C in 90 ml flüssigem Ammoniak suspendiert. Innerhalb von 30 Minuten wird bei -78°C eine Lösung von 70.0 mmol des entsprechenden α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivats in 70 ml n-Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei der Ammoniak verdampft. Die hellbraune Suspension wird über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Produkte fallen als farblose bis leicht gelbliche Öle an. Die Ausbeuten betragen 80-85 %.

Tab. 8: GC-Daten der Verbindungen **54a,b-61a,b** und **64a,b**.

Verbindung	GC [s]
54a,b	1596
55a,b	1758
56a,b	1972
57a,b	2088
58a,b	2204
59a,b	2514
60a,b	2598
61a,b	2658
64a,b	2586

3.15 Allgemeine Synthesevorschrift für die α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkanligandvorstufen **62a,b-63a,b** und **65a-c**

6.91 g (50.0 mmol) Trimethylsilylcyclopentadien werden in einem Gemisch von 70 ml Tetrahydrofuran und 70 ml Diethylether bei -78°C mit 31.3 ml (50 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt bzw. 6.18 g (70.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden in einem Gemisch von 70 ml Tetrahydrofuran und 70 ml

Diethylether gelöst. Bei -78°C werden 50.0 mmol des entsprechenden α -(1-Indenyl)- ω -bromalkanderivats zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, die Lösung über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die Produkte fallen als farblose bis leicht gelbliche Öle an. Die Ausbeuten betragen 80-85 %.

Tab. 9: GC-Daten der Verbindungen **62a,b-63a,b** und **65a-c**.

Verbindung	GC [s]
62a,b	2694
63a,b	2790
65a-c	2088

3.16 Allgemeine Synthesevorschrift für die asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe **66-119** vom Typ $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Ind}^{\#})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp}')]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$ und $(\text{Cp}')\text{ZrCl}_2[(\text{Ind}^{\#})(\text{CH}_2)_n(\text{Cp}')]\text{ZrCl}_2(\text{Cp}')$

1.6 mmol der entsprechenden α -(1-Indenyl)- ω -cyclopentadienylalkan-Ligandvorstufe werden in 80 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 2.0 ml (3.2 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließend wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 3.2 mmol des entsprechenden Halbsandwichkomplexes wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei -25°C kristallisiert. Die Ausbeuten betragen 80-85 %.

Elementaranalysen:

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **66**: Gef. (Ber.): C, 52.26 (53.63); H, 4.14 (3.71)%.

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **67**: Gef. (Ber.): C, 54.00 (54.25); H, 4.23 (3.90)%.

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **71**: Gef. (Ber.): C, 54.30 (56.86); H, 4.88 (4.77)%.

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **75**: Gef. (Ber.): C, 57.59 (58.65); H, 5.68 (5.37)%.

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **77**: Gef. (Ber.): C, 53.78 (55.35); H, 4.52 (4.27)%.

$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **79**: Gef. (Ber.): C, 54.73 (56.37); H, 4.81 (4.61)%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ **107**: Gef. (Ber.): C, 47.62 (49.54); H, 4.68 (4.31)%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Hf}_2\text{Cl}_4$ **113**: Gef. (Ber.): C, 40,98 (40.42); H, 4.03 (3.62)%.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Ti}_2\text{Cl}_4$ **118**: Gef. (Ber.): C, 60.94 (59.50); H, 6.24 (5.88)%.

3.17 Synthesevorschrift für das substituierte Dimethylchlorsilanderivat **119**

18.30 g (150.0 mmol) Indenyllithium werden in 150 ml Pentan suspendiert. Bei 0°C werden 48.2 ml (400.0 mmol) Dimethylchlorsilan zugegeben. Anschließend werden bei 0°C langsam 100 ml Diethylether zugegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum eingedampft. Die Verbindung fällt als gelbbraunes Öl in 90 % Ausbeute an.

3.18 Synthesevorschrift für die Si-verbrückten Ligandvorstufen **120a,b**

16.00 g (182 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78°C werden 25.04 g (120 mmol) 1-Indenyl-dimethylchlorsilan **119** zugegeben und die Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft, das Produkt in Diethylether aufgenommen und die Lösung über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft. Die Verbindung fällt als gelbes Öl in 85 % Ausbeute an.

120a,b: GC [s]: 1650

3.19 Allgemeine Synthesevorschrift für die asymmetrischen, zweikernigen Metallocenkomplexe **122-124** vom Typ $(\text{Ind}^{\#})\text{ZrCl}_2[(\text{Ind})\text{SiMe}_2(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(\text{Ind}^{\#})$

1.6 mmol der entsprechenden dimethylsilylverbrückten Ligandvorstufe werden in 80 ml Toluol gelöst. Bei -78°C werden 2.0 ml (3.2 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden bei -78°C 3.2 mmol des entsprechenden Halbsandwichkomplexes zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 15 ml eingeeengt, die Lösung in ca. 30 ml Pentan eingerührt und bei -25°C kristallisiert. Die Ausbeuten betragen 75-80 %.

3.20 Aktivierung der Metallocenkomplexe mit MAO

5-8 mg Metallocenkomplex werden mit einer MAO-Lösung (30 %ig in Toluol) aktiviert (Metall:Al = 1:3000). Eine 0.2-1.0 mg Metallocenkomplex entsprechende Katalysatorlösung wird zur Homopolymerisation verwendet.

3.21 Homopolymerisation von Ethylen in Suspension

Die entsprechende Katalysatorlösung wird mit 500 ml n-Pentan verdünnt. Falls Braunkohle als Additiv verwendet wird, so wird diese zusammen mit 0.2 ml MAO zu den 500 ml Pentan gegeben. Die Lösung wird in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven vorgelegt und auf 60°C thermostatiert. Nach dem Erreichen der Innentemperatur von 50°C wird ein Ethylenruck von 10 bar angelegt, wobei die Temperatur rasch auf etwa 60°C (+/-2°C) ansteigt und auf diesem Niveau konstant gehalten wird. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde lang gerührt. Die Polymerisationsreaktion wird durch Entspannen des Druckes beendet. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

3.22 Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit MAO als Cokatalysator

5.0-15.0 mg der 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.

3.23 Homopolymerisation von Propylen in Substanz (bulk polymerization) mit Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran als Cokatalysator

0.52 mmol des dinuklearen Metallocenkomplexes werden in 48.7 ml Toluol gelöst. Bei -78°C werden 1.3 ml (2.08 mmol) Methyllithium zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei -78°C drei Stunden gerührt und dann eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Nach Absetzen des entstandenen Lithiumchlorids werden 0.5 bis 1.5 ml (0.0052 bis 0.0156 mmol) des methylierten Metallocenkomplexes entnommen, die direkt für die Polymerisation von Propylen eingesetzt werden.

In einem 1 l Büchi-Laborautoklaven werden 3 ml TIBA (1.0 M in Hexan) vorgelegt. Anschließend werden 500 ml Propylen einkondensiert. Es wird 30 Minuten bei 0°C gerührt. Der Autoklav wird auf -10°C thermostatiert und 0.0416 mmol bis 0.1248 mmol des jeweiligen Cokatalysators in 10 ml Toluol werden mittels Druckbürette zugegeben. Die Lösung wird 15 Minuten bei -10°C gerührt. Die für die Polymerisation entnommene

Metallocenlösung und 0.1 ml TIBA (1.0 M in Hexan) in 8 ml Toluol werden 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.

3.24 Heterogene Polymerisation von Ethylen mit vorpolymerisierten Metallocenkomplexen

Ca. 30 mg Metallocenkomplex werden mit einer MAO-Lösung (30 %ig in Toluol) aktiviert (Zr:Al = 1:250), mit 100 ml Toluol versetzt und bei einem Ethylen-Druck von 0.2 bar 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der vorpolymerisierte Katalysator wird filtriert, mit 50 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.15-0.20 g des erhaltenen, heterogenen Katalysators und 3 ml TIBA (1.0 M in Hexan) werden in 500 ml n-Pentan suspendiert und in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven vorgelegt. Bei 60°C und einem Ethylen-Druck von 10 bar wird eine Stunde lang unter Rühren polymerisiert. Durch Entspannen des Druckes wird die Reaktion beendet und das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

3.25 Heterogene Polymerisation von Ethylen mit dem Cokatalysatorsystem Kieselgel-, Braunkohle-, bzw. Microgel-PHT

30 ml einer 2.0 M Trimethylaluminium-Lösung in Toluol werden zu einer Suspension von 1.0 g Kieselgel (Wassergehalt < 1 Gewichtsprozent), 1.0 g getrocknete, entmineralisierte Braunkohle bzw. zu 1.0 g Methylmicrogel in 100 ml Toluol gegeben. Mit einem Argonstrom wird die entsprechende Menge Wasser in Form von Wasserdampf eingeleitet. Die Suspension wird 20 Minuten lang gerührt. Anschließend werden 0.12 mmol der entsprechenden dinuklearen Katalysatorvorstufe (M : Al = 1 : 250) zugegeben und es wird eine weitere Stunde gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand zweimal mit 20 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein Pulver erhalten, das je nach Katalysatorvorstufe und Trägermaterial unterschiedlich gefärbt ist.

0.03 - 0.1 g des erhaltenen, heterogenen Katalysators und 3 ml TIBA (1.0 M in Hexan) werden in 500 ml n-Pentan suspendiert und in einem 1 l Büchi-Laborautoklaven vorgelegt. Bei 60°C und einem Ethylen-Druck von 10 bar wird eine Stunde lang polymerisiert. Durch Entspannen des Druckes wird die Reaktion beendet und das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

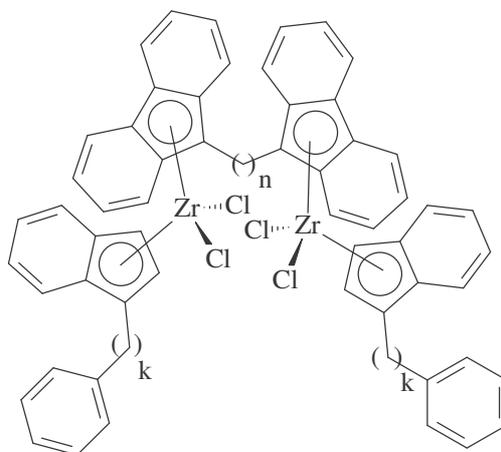
Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexen und deren optimierter Einsatz in der homogenen und heterogenen, katalytischen Olefinpolymerisation. Es wurde untersucht, wie sich die Polymerisations- und Polymereigenschaften der dinuklearen Katalysatoren von denen vergleichbarer einkerniger Metallocenkomplexe unterscheiden. Insbesondere war die Frage von großem Interesse, ob sich die Polydispersitäten der mit Hilfe der zweikernigen Katalysatoren erhaltenen Polymere durch Veränderungen von Polymerisationsparametern in stärkerem Maße beeinflussen lassen als bei einer Mischung von vergleichbaren einkernigen Katalysatoren.

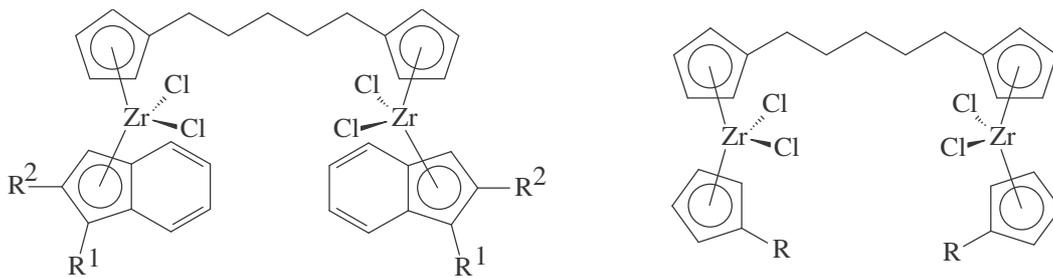
Es wurden 13 symmetrische und 57 asymmetrische, zweikernige Metallocenkomplexe dargestellt, wobei Modifizierungen an der Ligandstruktur, der Brückenlänge, den Substituenten und den Zentralmetallen vorgenommen wurden. Um auf Vergleichsdaten bei der Olefinpolymerisation zurückgreifen zu können, wurden zwei einkernige Komplexe synthetisiert, die sich von der Struktur der zweikernigen Verbindung ableiten. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie.

Die dargestellten symmetrischen, dinuklearen Metallocenkomplexe lassen sich in drei Gruppen einteilen:

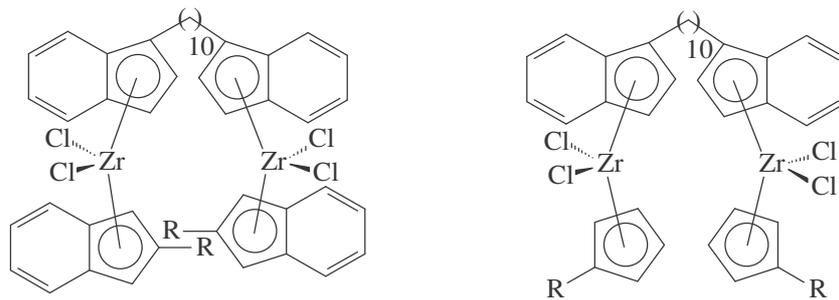
- Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisfluorenylliganden:



- Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Biscyclopentadienylliganden:

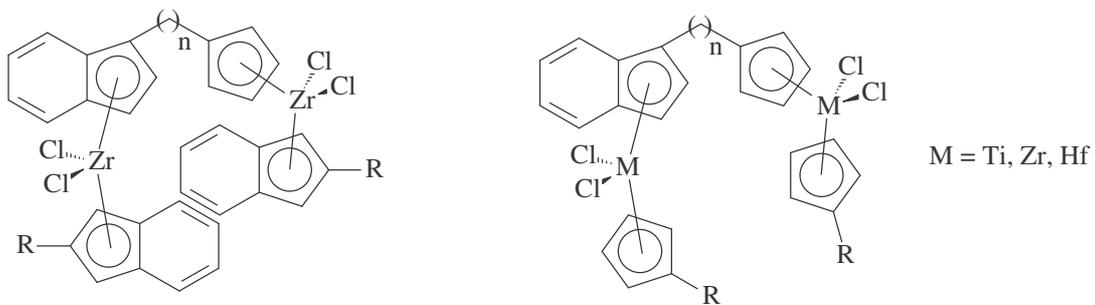


- Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisindenylliganden:

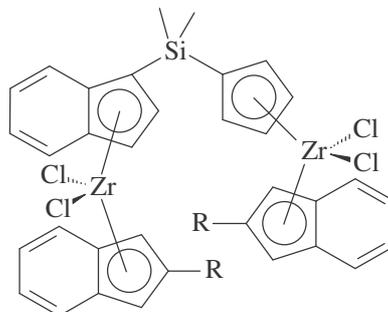


Asymmetrische, dinukleare Komplexe konnten mit zwei unterschiedlichen Ligandstrukturen erhalten werden:

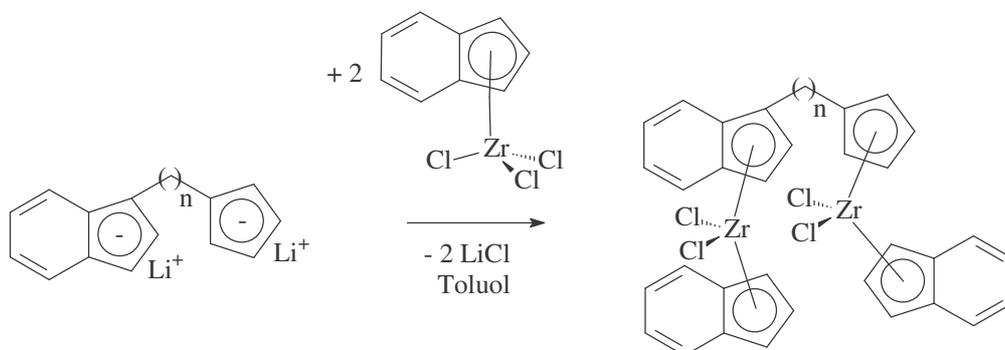
- Alkyldenverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallocenkomplexe:



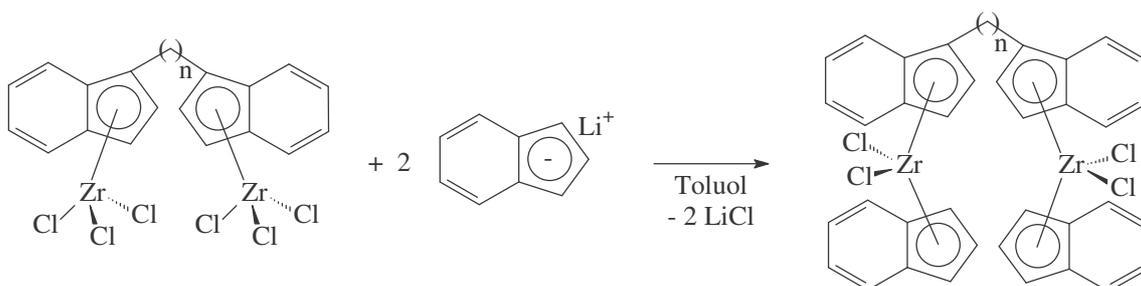
- Siliciumverbrückte (Indenyl)(cyclopentadienyl)metallocenkomplexe:



Die Synthese der unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe erfolgte durch Umsetzung der zweifach deprotonierten Ligandvorstufe mit zwei Äquivalenten eines entsprechenden Halbsandwichkomplexes in Toluol.



Bei der Darstellung der symmetrischen Metallocenkomplexe mit alkyldenverbrückten Bisindenylliganden erwies sich die Umsetzung des zweikernigen Halbsandwichkomplexes mit zwei Äquivalenten der entsprechenden deprotonierten Ligandvorstufe als vorteilhaft.



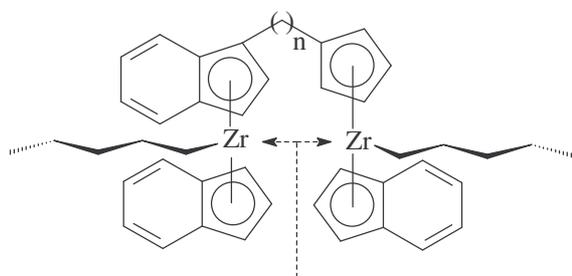
Die Synthese der dinuklearen, unverbrückten Metallocenkomplexe gelang in hohen Ausbeuten. Die Bildung oligomerer oder polymerer Nebenprodukte wurde durch diese Synthesewege vermieden.

Alle Metallocenkomplexe wurden für die homogene, katalytische Polymerisation von Ethylen in Lösung verwendet und ausgewählte Verbindungen zur heterogenen Polymerisation von Ethylen. Einige Komplexe wurden für die Polymerisation von Propylen in Substanz mit verschiedenen Cokatalysatorsystemen eingesetzt. Ein Großteil der Polymerproben wurde mit Hilfe von HT-GPC untersucht, die restlichen mittels Viskosimetrie. Ausgewählte Polymerproben wurden mit Hilfe von DSC untersucht, die Taktizität der Polypropylene wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt und von einzelnen Polyethylenen wurde die Dichte bestimmt.

Bei der homogenen Polymerisation der dinuklearen Metallocenkomplexe in Pentan mit MAO als Cokatalysator wurde eine deutliche Abhängigkeit des Polymerisationsverhalten von der Ligandstruktur festgestellt. Unverbrückte, zweikernige Komplexe mit Fluorenylliganden

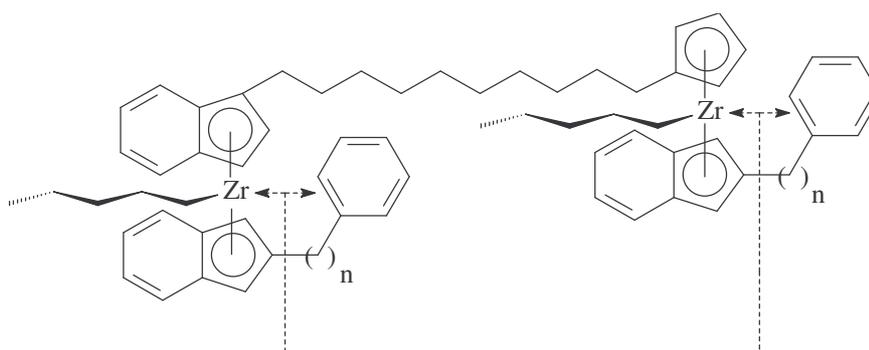
zeigen aufgrund des sog. „ring-slippage“-Effekts der Liganden geringere Stabilitäten und somit niedrigere Polymerisationsaktivitäten als vergleichbare Metallocenkomplexe mit Indenyl- oder Cyclopentadienylliganden.

Die dinuklearen Metallocenkomplexe mit unverbrückten Indenylliganden weisen eine stärkere Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Spacerkettenlänge zwischen beiden Metallzentren auf als diejenigen mit Cyclopentadienylliganden, da durch die sperrigen Indenylliganden die aktiven Zentren sterisch stark abgeschirmt werden. Ein größerer Abstand der Metallzentren verringert die sterische Abschirmung und die Polymerisationsaktivität steigt. So erhöhte sich z.B. die Polymerisationsaktivität von 300 kg(PE)/g(Zr)·h bei einer Zahl von zwei Spacer-Methylengruppen (**66**) auf 2100 kg(PE)/g(Zr)·h bei zehn Methylenspacern (**73**).



Sterische Behinderung der freien Koordinationsstellen durch geringe Abstände der aktiven Zentren.

Die Einführung von Substituenten am Ligandgerüst führte zu einem Absinken der Polymerisationsaktivität für Ethylen, was auf die stärkere sterische Abschirmung der aktiven Zentren durch die sperrigeren Liganden zurückgeführt werden kann.

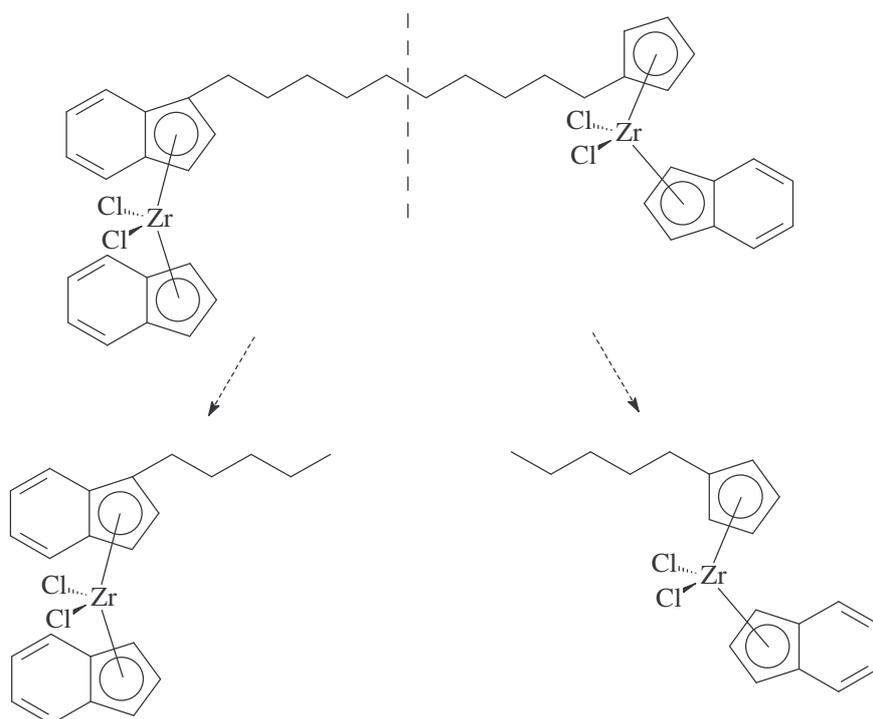


Sterische Behinderung der freien Koordinationsstellen durch Substituenten.

Beim Vergleich verschiedener Zentralmetalle erwies sich Zirkonium gegenüber Titan und Hafnium als überlegen bei der Polymerisation von Ethylen. Die Aktivität des zweikernigen Zirkoniumkomplexes war ca. 130 mal höher als die des analogen Titankomplexes und ca. 15 mal höher als mit Hafnium als Zentralmetall. In der Reihenfolge Ti, Zr, Hf stiegen die Molekulargewichte \overline{M}_n der Polyethylene von 370 über 405 auf 620 kg(PE)/mol an. Die

Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten von metallocenkatalysierten Polymerisationen werden also deutlich durch die Art des Zentralmetalls bestimmt.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit lag darin zu überprüfen, ob zweikernige, unverbrückte Metallocenkomplexe Polyethylene mit hohem und in einem weiten Bereich steuerbaren Polydispersitätsindex D erzeugen können, oder dies ebenso mit einer Mischung vergleichbarer einkerniger Katalysatoren möglich ist. Dies wäre für den technischen Einsatz in bestimmten Anwendungsbereichen von großem Vorteil, da sich daraus bessere Verarbeitungseigenschaften der Polymere beim Extrudieren, Spritzgießen usw. ergeben.



Bei metallocenkatalysierten Polymerisationen kann die Molekulargewichtsverteilung durch Variation der Polymerisationsbedingungen verändert werden. Deshalb wurden die Polydispersitäten der Polymere, die mit Hilfe eines dinuklearen Komplexes und mit einer Mischung von vergleichbaren einkernigen Metallocenkomplexen erhalten wurden, bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen untersucht. In allen Fällen lag die Polydispersität der Polyethylene des dinuklearen Komplexes deutlich höher als bei der Mischung der einkernigen Katalysatoren; z.B. erreichte der Polydispersitätsindex bei 60°C Polymerisationstemperatur einen Wert von $D = 16$ für die mit Hilfe des zweikernigen Metallocenkomplexes **73** dargestellten Polyethylene und nur einen Wert von $D = 7$ für die Polymere der Mischung der einkernigen Komplexe **127** und **128**. Die dinuklearen, unverbrückten Metallocenkomplexe lassen sich also ausgezeichnet für die Herstellung von Polymeren mit „maßgeschneidertem“ Polydispersitätsindex verwenden, da die synthetisierten Polymere auch bei industrierelevanten

und somit höheren Polymerisationstemperaturen noch ausreichend hohe Polydispersitäten aufweisen.

Im Gegensatz zur Ethylenpolymerisation konnte bei der Polymerisation von Propylen in Substanz durch die Einführung von Alkylarylsubstituenten in 2-Position des unverbrückten Indenylliganden eine Aktivitätssteigerung erzielt werden. Der positive Effekt der Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall wirkt sich bei der Propylenpolymerisation stärker aus als die zusätzliche sterische Behinderung durch die Alkylarylgruppe.

Mit dem Cokatalysator MAO konnten höhere Propenpolymerisationsaktivitäten erreicht werden als mit $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, während mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ keinerlei Aktivität festgestellt werden konnte. Das durch den Aktivierungsschritt entstehende $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Ion kann offenbar mit der kationischen Zirconiumspezies stark wechselwirken und bildet ein festes Ionenpaar, was die Olefininsertion behindert.

Die Isotaktizität der mit Hilfe von $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Cokatalysator erhaltenen Polypropylene übertraf die Taktizität der MAO-cokatalysierten Polypropylene. Tetrakis(pentafluorophenyl)-borat beeinflusst die Rotationsgeschwindigkeit des Liganden um die Metall-Ligand-Bindungsachse und stabilisiert durch eine Art „Kation-Anion-Verzahnung“ die *rac*-ähnliche Konformation, die für den Aufbau isotaktischer Blöcke verantwortlich ist, besser als das große MAO-Anion.

Wie sich bei der heterogenen Ethylenpolymerisation der unverbrückten, zweikernigen Metallocenkomplexe herausstellte, konnte mit entmineralisierter, getrockneter Braunkohle ein Trägermaterial für PHT-Katalysatoren gefunden werden, das nahe an die sehr guten Aktivitätswerte von Methylmicrogel-PHT heranreicht und mit dessen Hilfe man höhere Aktivitäten als bei den häufig eingesetzten kieselgelgeträgerten Systemen erreicht.

Es war auch möglich, geeignete ω -alkenylsubstituierte, zweikernige Metallocenkomplexe durch Vorpolymerisieren zu immobilisieren. Die Aktivitätswerte waren mit methylmicrogelgeträgerten Systemen vergleichbar. Gegenüber homogenen Systemen waren die Aktivitäten der heterogenen Polymerisation niedriger, da das Al/Zr-Verhältnis geringer war, die aktive Spezies durch die Trägeroberfläche bei der Polymerisation sterisch gehindert wird und während der Heterogenisierung Deaktivierungsprozesse auftreten können. Ebenso wurde eine Abnahme des Molekulargewichts \overline{M}_n um ca. 25 % beobachtet.

Durch die Zugabe kleiner Mengen an entmineralisierter, getrockneter Braunkohle zur Polymerisationslösung konnte die Aktivität verschiedener homogener und heterogener Katalysatorsysteme um ca. 20 bis 50 % gesteigert werden. Größere Mengen an Braunkohle verringerten den Effekt. Geringe Mengen an Braunkohle mit Lewis-basischer Funktion

erhöhen durch eine Art nicht-deaktivierende Koordination zwischen den aktiven Zentren und der Lewis-Base die Elektronendichte am Übergangsmetall, was wiederum die Wechselwirkung mit dem MAO-Gegenion verringert. Der Zusatz von Braunkohle beeinflusst die Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten der Polymere unterschiedlich, was zu leicht veränderten Molekulargewichten führt. Mit getrockneter, entmineralisierter Braunkohle wurde ein universell einsetzbares Additiv gefunden, das die Polymerisationsaktivität bei richtiger Dosierung deutlich steigern kann.

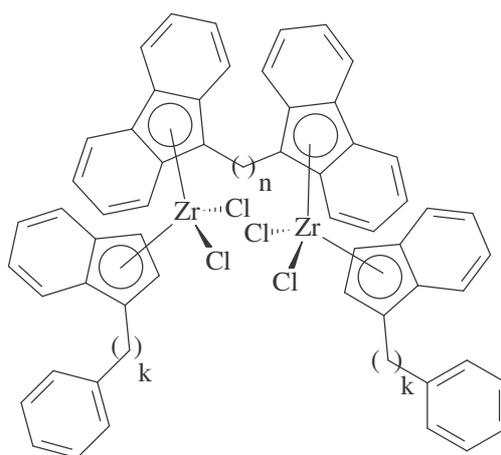
Summary

The goal of this thesis was the synthesis and characterization of unbridged, dinuclear metallocene complexes and their optimized utilization in the homogeneous and heterogeneous catalytic olefin polymerization. The polymerization processes and the polymer properties of dinuclear catalysts were investigated and compared with those of structurally similar mononuclear metallocene complexes. Of special interest was the question whether the polydispersities of the produced polymers could be influenced to a further extent by variation of the polymerization parameters of the dinuclear catalysts compared with a mixture of similar mononuclear catalysts.

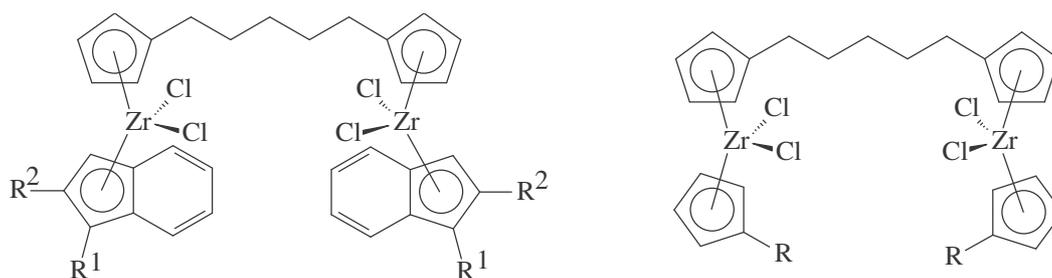
For this purpose, 13 symmetric and 57 asymmetric dinuclear metallocene complexes were synthesized. The ligand structures, the number of bridging carbon atoms, the substituents and the central metals were modified. Two mononuclear metallocene complexes were synthesized whose structures can be derived from the dinuclear metallocene complexes. These two complexes were used as standards and for comparison purposes. Multinuclear NMR spectroscopy, elemental analyses and mass spectrometry were used to characterize the synthesized metallocene complexes.

All synthesized symmetric, dinuclear metallocene complexes can be classified into three groups:

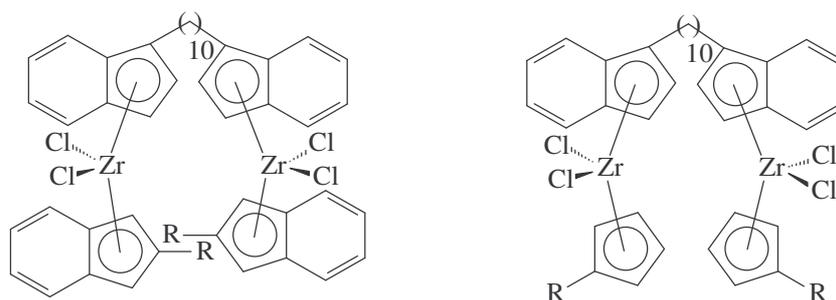
- Metallocene complexes with alkyl bridged bis(fluorenyl) ligands:



- Metallocene complexes with alkylidene bridged bis(cyclopentadienyl) ligands:

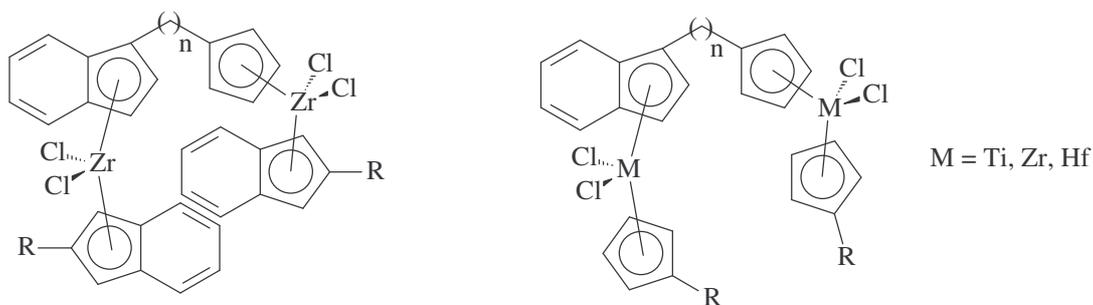


- Metallocene complexes with alkylidene bridged bis(indenyl) ligands:

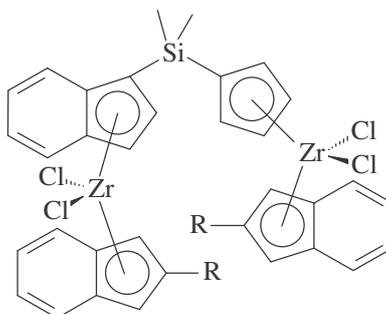


Asymmetric, dinuclear metallocene complexes with two different ligand structures could also be obtained:

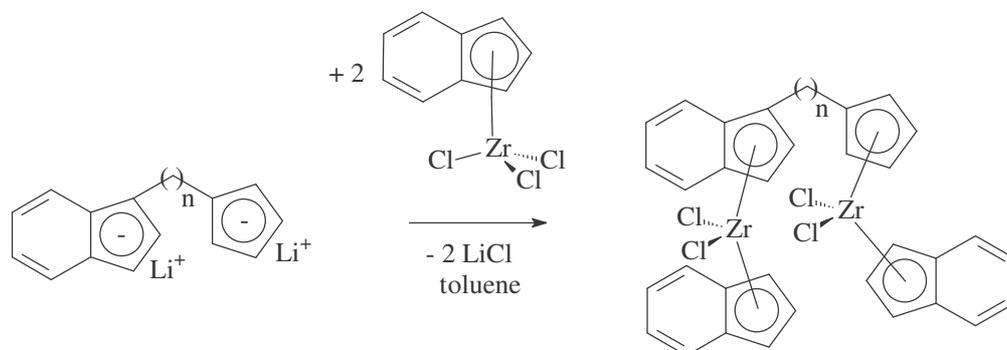
- Alkylidene bridged (Indenyl)(cyclopentadienyl) metallocene complexes:



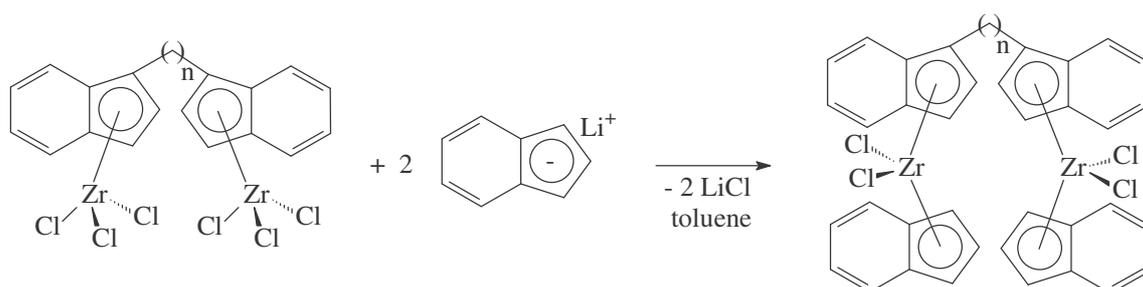
- Silicon bridged (Indenyl)(cyclopentadienyl) metallocene complexes:



The synthesis of unbridged, dinuclear metallocene complexes was conducted by reacting the doubly deprotonated ligand precursor with two equivalents of a corresponding halfsandwich complex in toluene.



The synthesis of the symmetric substituted metallocene complexes with alkylidene bridged bis(indenyl) ligands was found to be advantageous when the dinuclear halfsandwich complexes were reacted with two equivalents of the corresponding, deprotonated ligand precursors.



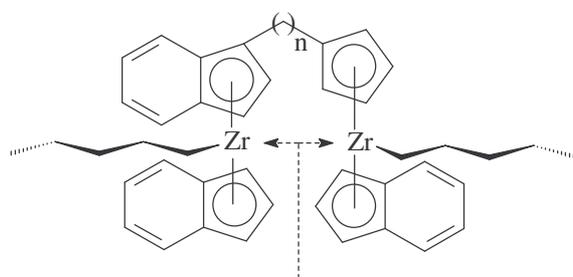
Yields of the synthesized dinuclear, unbridged metallocene complexes were high. Following this route, the formation of undesired oligomeric or polymeric side products could be prevented.

All synthesized metallocene complexes were tested for catalytic homogeneous slurry polymerization of ethene. Certain metallocene complexes were also tested after heterogenization for polymerization of ethene. Some complexes were used for bulk polymerization of propene with different co-catalyst systems. Most obtained polymers were analyzed by HT-GPC; the remaining polymer samples were analyzed by viscosimetry. In addition, certain polymer samples were also analyzed by DSC measurements; the tacticity of the obtained polypropenes was determined by ^{13}C NMR spectroscopy. The density of some polyethenes was also measured.

Under homogeneous polymerization conditions a strong dependency was found between the ligand structure of the dinuclear metallocene complexes and their polymerization behaviour.

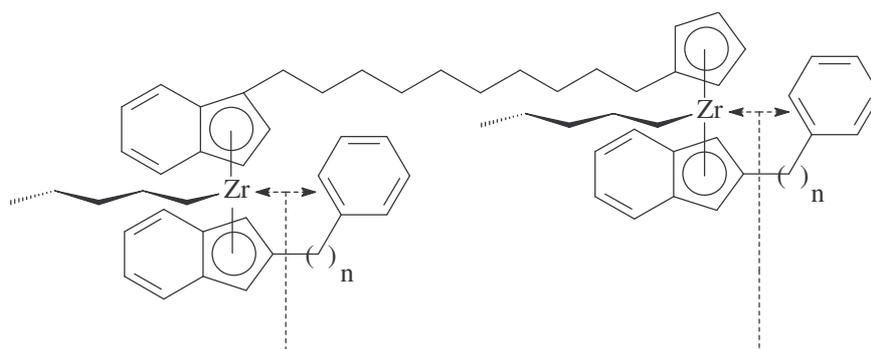
Unbridged, dinuclear metallocene complexes with fluorenyl ligands showed reduced stabilities due to the so-called "ring-slippage" of the ligands and therefore lower polymerization activities in comparison to structurally similar metallocene complexes with indenyl or cyclopentadienyl ligands.

The polymerization activities of unbridged, dinuclear metallocene complexes with indenyl ligands strongly depend on the number of "spacer" atoms linking both metal centers. This dependency is stronger than in the case of cyclopentadienyl ligands due to the bulkiness of the indenyl moieties which strongly shield the active centers. Increasing distances between the metal centers diminish the sterical hindrance and thus an increase in polymerization activities was found. The polymerization activities could be increased from 300 to 2100 kg(PE)/g(Zr)-h when the number of methylene spacers was increased from two (**66**) to 10 (**73**).



Steric hindrance of the vacant coordination sites by small distances of the active site.

The introduction of substituents on the ligand structure leads to a reduction in ethene polymerization activity, which can be attributed to the higher sterical shielding of the active centers by the bulky ligands.



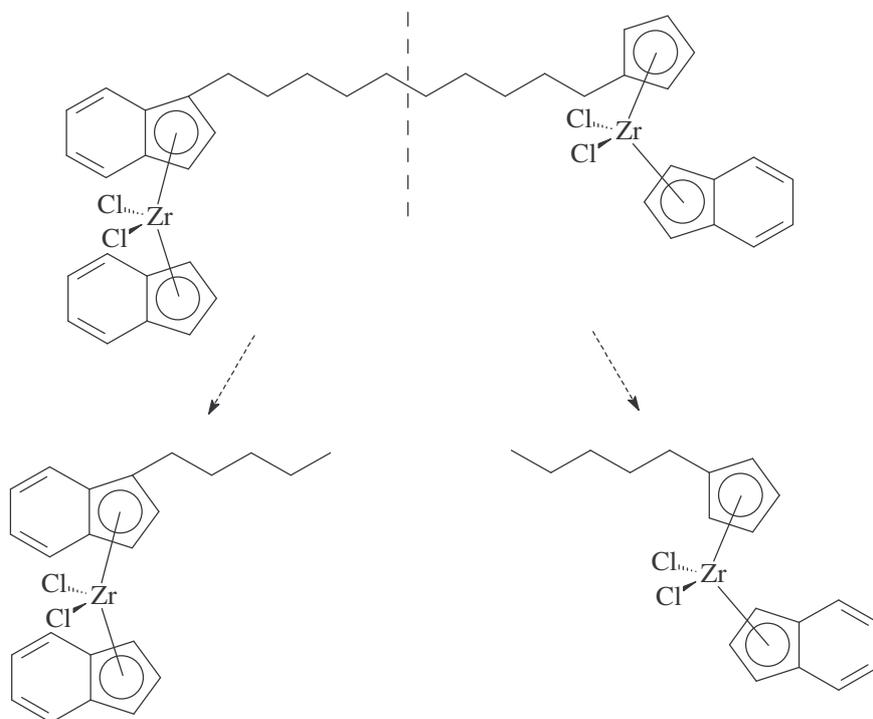
Steric hindrance of the vacant coordination sites by substituents

A comparison of the metals used in the complexes showed that zirconium is superior to titanium or hafnium in the catalytic ethene polymerization process. The activity of a dinuclear zirconium complex was about 130 times higher than the activity of the corresponding titanium

complex, and about 15 times higher than the analogous hafnium containing metallocene complex.

The molecular weights \overline{M}_n of the obtained polyethenes increased from 370, 405 to 620 kg(PE)/mole in the order Ti < Zr < Hf. The chain growth and chain termination reactions were clearly determined by the kind of the employed metal during the polymerization reaction.

Another important goal of this thesis was to verify if the polydispersities D of polyethenes produced with dinuclear, unbridged metallocene complexes are high and can be predetermined or if the same goal can be achieved by using a mixture of structurally comparable mononuclear metallocene catalysts which would be beneficial for technical applications. These polymers would have better processing characteristics e.g. during extruding or injection molding.



Changes in polymerization conditions of metallocene catalyzed polymerizations can influence the molecular weight distributions. Therefore, dinuclear complexes were used at different temperatures to obtain polymers with different polydispersities. These polydispersities were then compared with those obtained when mixtures of similar but mononuclear metallocene complexes were used. In all cases, polyethenes produced with dinuclear complexes showed significantly higher polydispersities than those obtained from a mixture of mononuclear catalysts; for example: the polyethene obtained with the dinuclear metallocene complex **73** at 60°C polymerization temperature showed a polydispersity index of D = 16, in comparison to

the polymer obtained with a mixture of the mononuclear metallocene complexes **127** and **128** with $D = 7$. Therefore, the dinuclear, unbridged metallocene complexes are extraordinarily useful for the production of polymers with "tailored" polydispersity indices, because the synthesized polymers still exhibit acceptable polydispersities even at elevated temperatures which are required under industrial conditions.

In contrast to ethene polymerization, the liquid phase propene polymerization showed an increase in activity when an alkylaryl substituent in position 2 of the unbridged indenyl ligand was present. The positive effect could be caused by an increase in electron density at the metal center. It dominates over the additional sterical hindrance of an alkylaryl substituent during propene polymerization.

With MAO as cocatalyst, it was possible to achieve higher propene polymerization activities than with $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. When $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ was used, no activity was found. Obviously, the emerging $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ion, which appears during the activation step, can interact strongly with the cationic zirconium species to form a strongly bound ion-pair hindering the olefin insertion step.

The isotacticities of the polypropenes obtained with $\text{Ph}_3\text{C}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ as cocatalyst surpassed the tacticities of the polymers produced with MAO as cocatalyst. Tetrakis(pentafluorophenyl)-borate influences the velocity of rotation of the ligand around the metal ligand axis and thus stabilizes the *rac*-conformation by a "cation anion interlocking" mechanism, which is responsible for the formation of isotactic building blocks.

During the heterogeneous ethene polymerization with unbridged, dinuclear metallocene complexes, it was found that demineralized, dried brown coal as support material for PHT catalysts almost reaches the same good activities as a methyl microgel PHT supported one. The brown coal supported PHT showed better activities than the often used silicagel supported systems.

It was also possible to immobilize suitable ω -alkenyl substituted, dinuclear metallocene complexes by prepolymerization. Activities were comparable with methyl microgel supported systems. In contrast to homogeneous systems, the activities of the heterogeneous polymerizations were lower due to the lower Al/Zr-ratio and the sterical hindrance of the active species during the polymerization caused by the surface area of the support material and due to deactivation processes that occur during heterogenization. Additionally, a decrease in molecular weights of the obtained polymers \overline{M}_n of about 25 % was observed.

The addition of small amounts of demineralized, dried brown coal to the catalyst suspension increased the polymerization activities of different homogeneous and heterogeneous catalysts

to 20-50 %. Higher quantities of brown coal deminished this effect. Small amounts of brown coal with Lewis basicity functions increase the electron density of the transition metal in the manner of a non deactivating coordination between the active sites and the Lewis base. This reduces the interaction with the MAO counterion. The addition of brown coal influences the chain growth- and chain termination reactions in different ways and this leads to slightly different molecular weights. With demineralized, dried brown coal a universal additive was found, which can clearly improve the polymerization activity of a catalyst if the right quantity is applied.

-
- [1] E. Simon, *Ann. Chem. Pharm.* **1839**, 31, 265.
- [2] G.V. Schulz, E. Husemann, *Z. Phys. Chem. B* **1938**, 39, 264.
- [3] C.C. Price R.W. Kell, E. Kred, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2708; **1942**, 64, 1103.
- [4] W. Kern, H. Kämmerer, *J. Prakt. Chem.* **1942**, 161, 289.
- [5] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 107.
- [6] H. Staudinger, H. Fritsch, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785.
- [7] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1203.
- [8] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 3019.
- [9] H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 1782.
- [10] H. Staudinger, E. Urech, *Helv. Chim. Acta* **1929**, 12, 1107.
- [11] R.B. Seymour, T. Cheng (Hrsg.), *History of Polyolefins*, D. Riedel Publ. Co., Dordrecht, **1986**.
- [12] J.P. Hogan, R.L. Banks, Phillips Petroleum Co., *Belg. Pat.* 530617 **1955**, *U.S. Pat.* 2825721 **1958**.
- [13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *DE Pat.* 973626 **1953**.
- [14] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [15] K. Ziegler, H.G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 424.
- [16] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [17] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [18] G. Natta, *J. Poly. Sci.* **1955**, 16, 143.
- [19] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- [20] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [21] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [22] H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 39.
- [23] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [24] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- [25] W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 109.
- [26] A.R. Siedle, W. M. Lamanna, J.M. Olofson, B. A. Nerad, R.A. Newmark, *Selectivity in Catalysis* (Hrsg.: M.E. Davis, S.L. Suib) *ACS Symp. Ser.* **1993**, 517, 156.

-
- [27] R.F. Jordan, W.E. Dasher, S.F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718.
- [28] R.F. Jordan, C.S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- [29] R.F. Jordan, C.S. Bajgur, W.E. Dasher, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1041.
- [30] M. Bochmann, L.M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610.
- [31] M. Bochmann, A.J. Jaggar, J.C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780.
- [32] G.G. Hlatky, H.W. Turner, R.R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.
- [33] J.J.W. Esthuis, Y.Y. Tan, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal.* **1990**, *62*, 277.
- [34] R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, C9.
- [35] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869.
- [36] H. Schumann, D.F. Karasiak, S.H. Muhle, R.L. Haltermann, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579(1-2)*, 356.
- [37] C. Sishita, R.M. Hawthorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [38] P.G. Gassmann, M.R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.
- [39] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Lab. Tech.* **1993**, *41*, 1120.
- [40] R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [41] M. Bochmann, S.J. Lancaster, M.B. Hursthouse, H.M.A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235.
- [42] M. Bochmann, S.J. Lancaster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- [43] Q. Wang, R. Quyoum, D.J. Gillis, M.-J. Tudoret, D. Jeremic, B.K. Hunter, M.C. Baird, *Organometallics* **1996**, *15*, 693.
- [44] D.J. Gillis, M.-J. Tudoret, M.C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543.
- [45] C. Pellecchia, P. Longo, A. Proto, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1992**, *13*, 277.
- [46] X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [47] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, BASF AG, *U.S. Pat.* 4404344 **1983**.
- [48] J. Graefe, S. Gurtzgen, K.H. Müller, J. Schneider, R. Schrader, Witco GmbH, *U.S. Pat.* 5427992 **1995**.
- [49] S. Sangokoya, Ethyl Co., *U.S. Pat.* 5248801 **1993**.
- [50] W.P. Long, D.S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [51] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489.

- [52] L.A. Nekkaeva, G.N. Bondarenke, S.V. Ruykov, A.I. Nekhaev, B.A. Krentsel, V.P. Marin, L.I. Vyshinskaya, I.M. Khrapova, A.V. Polonskii, N.N. Korneev, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 139.
- [53] D. Cam, E. Alibizzati, P. Cinquina, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1647.
- [54] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, 9, 429.
- [55] A.R. Siedle, W.M. Lammanna, R.A. Newmark, J.N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, 9, 301.
- [56] M.R. Mason, J.M. Smith, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971.
- [57] C.J. Harlan, M.R. Mason, A.R. Barron, *Organometallics* **1994**, 13, 2957.
- [58] A.R. Barron, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, 97, 15.
- [59] H. Sinn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, 97, 27.
- [60] I.I. Zakharov, V.A. Zakharov, A.G. Potapov, G.M. Zhidomirov, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 272.
- [61] C. Harlan, S. Bott, A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6465.
- [62] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [63] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
- [64] F.R.W.P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63.
- [65] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [66] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [67] BASF Aktiengesellschaft, Topics in Chemistry: *Katalyse* **1994**, S. 6.
- [68] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7529.
- [69] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 253.
- [70] M. Lathi, J. Koivumäki, J. Seppälä, *Angew. Makromol.* **1996**, 236, 139.
- [71] B. Rieger, C. Janiak, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, 215, 35.
- [72] Fundamental Principles of Polymeric Materials for Practicing Engineers, S.L. Rosen (Ed.), Barnes and Noble, Inc., New York **1971**.

-
- [73] E. Kolodka, W.-J. Wang, P.A. Charpentier, S. Zhu, A.E. Hamielec, *Polymer* **2000**, *41*, 3985.
- [74] K.W. Heiland and W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 601.
- [75] L. D'Agnillo, J.B.P. Soares, A. Penlidis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 831.
- [76] M.B. Welch, Phillips Petroleum Co., Bartlesville, OK, USA, persönliche Mitteilung **2001**.
- [77] T.K. Han, H.K. Coi, D.W. Jeung, Y.S. Ko, S.I. Woo, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2637.
- [78] R. Ernst, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.
- [79] D.-H. Lee, H.-B. Lee, W. S. Kim, K.E. Min, L.S. Park, K.H. Seo, I.K. Kang, S.K. Noh, C.K. Song, S.S. Woo, H.J. Kim, *Korea Polym. J.* **2000**, *8*, 238.
- [80] O. Uchida, R. Sugimoto, Mitsui Toatsu Chemicals, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1992**, JP .04,234,405 [92,234,405]; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 252003u.
- [81] R. Jackson, R. Ruddelsden, D.J. Thompson, R. Whelan, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 57.
- [82] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 239.
- [83] J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603.
- [84] M. Chang, Exxon Chemical Co., *Eur. Pat. Appl.* EP 361866 **1990**; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 60082.
- [85] C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 47.
- [86] R.-J. Becker, S. Gürtzgen, D. Kutschera, *U.S. Pat.* 5534474 **1996**.
- [87] M. Jung, Dissertation Universität Bayreuth, **1997**.
- [88] E.H. Licht, Dissertation Universität Bayreuth, **1998**.
- [89] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, *J. Mol. Catal.* **2000**, *159*, 273.
- [90] A.I. Licht, Dissertation Universität Bayreuth, **2002**.
- [91] H.G. Alt, K. Patsidis, M.B. Welch, R.L. Geerts, B. Peifer, S.J. Palackal, D.R. Fahey, H.R. Deck, Phillips Petroleum Co., *Eur. Pat. Appl.* EP 628566 **1994**; *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 33867.
- [92] B. Peifer, Dissertation Universität Bayreuth, **1995**.
- [93] B. Peifer, W. Milius, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 205.
- [94] P.G. Belelli, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1458.

- [95] H. Kurokawa, T. Sugano, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 143.
- [96] K. Nomura, K. Oya, Y. Imanishi, *Polymer* **2000**, *41*, 2755.
- [97] D. Fischer, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 191.
- [98] M.L. Ferreira, D.E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 694.
- [99] P.G. Belelli, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1466.
- [100] G. Tian, B. Wang, S. Xu, L. Xiuzhong, B. Liang, F. Zou, Y. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 31.
- [101] K. Soga, H.T. Ban, T. Uozumi, *J. Mol. Catal.* **1998**, *128*, 273.
- [102] S.K. Noh, S. Kim, D.-H. Lee, K.-B. Yoon, H.-B. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 618.
- [103] K.P. Reddy, J.L. Petersen, *Organometallics* **1989**, *8*, 2107.
- [104] L. Cedheim, L. Ebersson, *Synthesesis* **1973**, *5*, 159.
- [105] L. Meurling, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1974**, *28*, 295.
- [106] W.S. Murphy, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 85.
- [107] O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 81.
- [108] G. Erker, C. Mollenkopf, M. Grehl, R. Fröhlich, *Organometallics* **1994**, *13*, 1950.
- [109] J.E. Horan, R.W. Schiessler, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 647.
- [110] G.P. Mack, E. Parker, *U.S. Pat.* 2604483 **1952**; *Chem. Abstr.* **1953**, *47*, 4358.
- [111] A. Davison, P.E. Rakita, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 407.
- [112] M.N. Andrews, P.E. Rakita, G.A. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 191.
- [113] L.H. Sommer, N.S. Marans, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5135.
- [114] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434.
- [115] G. Erker, R. Aul, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1301.
- [116] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1981**, 154.
- [117] D. O'Hare, V. Murphy, G.M. Diamond, P. Arnold, P. Mountford, *Organometallics* **1994**, *13*, 4689.
- [118] S.L. Shaw, R.J. Morris, J.C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C4.
- [119] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156.
- [120] C. Schmid, *Dissertation Universität Bayreuth*, **1996**.
- [121] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1277.

- [122] E.C. Lund, T. Livinghouse, *Organometallics* **1990**, 9, 2426.
- [123] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 1156.
- [124] J. Blenkins, H.J. de Liefde Meijer, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 383.
- [125] J.J. Brooks, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 94, 7339.
- [126] S. You, M. Gubler, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1346.
- [127] S.K. Noh, J. Kim, J. Jung, C.S. Ra, D. Lee, H.B. Lee, S.W. Lee, W.S. Huh, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 90.
- [128] S.J. Palackal, Dissertation Universität Bayreuth, **1991**.
- [129] T. Ushioda, M.L.H. Green, J. Haggitt, X. Yan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 155.
- [130] R. Schmidt, M. Deppner, H.G. Alt, *J. Mol. Catal.* **2001**, 172, 43.
- [131] M.D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, 2. überarbeitete Auflage **1996**, Kap. 4.3.
- [132] H.-G. Elias, Makromoleküle, Bd. 1, Grundlagen, Hüthig & Wepf Verlag, 5. Auflage, Basel **1990**, 116 ff.
- [133] L.H. Tung, Hrsg., Fractionation of Synthetic Polymers, Dekker, New York, **1977**.
- [134] H.-G. Elias, Makromoleküle, Bd. 1, Grundlagen, Hüthig & Wepf Verlag, 5. Auflage, Basel **1990**, 814 ff.
- [135] E.A. Turi, Hrsg., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, New York, 2. Aufl., **1982**.
- [136] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, 188, 177.
- [137] J.A. Canich, Exxon Chem. Pat. Inc., *U. S. Pat.* **1992**, 5079205.
- [138] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. i. u. Z.* **1994**, 4, 197.
- [139] M. Chang, Exxon Chemical Co., *U. S. Pat.* **1990**, 4912075.
- [140] A. Köppl, Dissertation Universität Bayreuth, **1998**.
- [141] W. Kaminsky, CPC International Inc., *U. S. Pat.* **1984**, 4431788.
- [142] W. Spaleck, F. Küber, B. Bachmann, C. Fritze, A. Winter, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **1998**, 128, 279.
- [143] 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.*, **1997**, 35, 3717.
- [144] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1.
- [145] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, 13, 954.

-
- [146] P. Schertl, Dissertation Universität Bayreuth, **1996**.
- [147] L.E. Schock, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7701.
- [148] J.A. Martinho Simoes, J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [149] A. Yano, S. Yamada, A. Akimoto, *Makromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1356.
- [150] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [151] T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853.
- [152] J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [153] M.A. Schmidt, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 101.
- [154] H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323.
- [155] J. Liu, E. Rytter, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 952.
- [156] F.P. Alt, L.L. Böhm, H.-F. Enderle, J. Berthold, *Macromol. Symp.* **2001**, *163*, 135.
- [157] J.D. Kim, J.B.P. Soares, G.L. Rempel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 331.
- [158] A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 457.
- [159] K.J. Chu, J.B.P. Soares, A. Penlidis, *Makromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 340.
- [160] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
- [161] J.M. Vela-Estrada, A.E. Hamielec, *Polymer* **1994**, *35*, 808.
- [162] M. Eskelinen, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 331.
- [163] J. Huang, G.L. Rempel, *Polym. React. Eng. J.* **1997**, *5*, 125.
- [164] J.B.P. Soares, J.D. Kim, G.L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1144.
- [165] L. D'Agnillo, J.B.P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 955.
- [166] S. Cheruvu, F.Y. Frederick, Mobil Oil Corp., *U. S. Pat.* **1997**, 5608019.
- [167] P.A. Charpentier, S. Zhu, E.A. Hamielec, M.A. Brook, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5074.
- [168] D.-H. Lee, K. Yoon, H. Lee, S. Noh, J. Shim, *Korea Polym. J.* **1996**, *4*, 107.
- [169] A. Gonioukh, R. Klimesch, A. Rau, G. Luft, S. Schmitz, A. Dyroff, T. Wiczorek, Elenac GmbH, *Eur. Pat. Appl.* EP 1026179 **2000**.
- [170] M.O. Kristen, D. Lilge, P. Jutzi, C. Mueller, Elenac GmbH, *Eur. Pat. Appl.* EP 1026180 **2000**.
- [171] J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1595.
- [172] P. Pietikainen, J. Seppälä, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1325.
- [173] B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, M. Steinmann, *Organometallics* **1994**, *13*, 647.

- [174] W. Kaminsky, M. Schlohbohm, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *4*, 103.
- [175] G.M. Smith, D.B. Malpass, *Aluminoxane Cocatalysts*, 23. Feb. 1997, Akzo Nobel.
- [176] P.C. Mohring, N.J. Conville, *J. Mol. Cat.* **1992**, *77*, 41.
- [177] D. Fischer, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem.* **1994**, *195*, 1433.
- [178] D. Fischer, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C7.
- [179] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1986**, 317.
- [180] T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 428.
- [181] A.L. Mogstad, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2282.
- [182] I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1999**, *32*, 264.
- [183] D.J. Byun, D.K. Shin, S.Y. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 419.
- [184] D.J. Byun, S.Y. Kim, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1921.
- [185] J.-N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095.
- [186] R. Quijada, J. Dupont, D.C. Silveira, M.S. Lacerda Miranda, R.B. Scipioni, *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 375.
- [187] W. Song, Z. Yu, J.C.W. Chien, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 131.
- [188] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
- [189] V. Busico, R. Cipullo, W. P. Kretschmer, G. Talarico, M. Vacatello, V. Van Axel Castelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 505.
- [190] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643.
- [191] Y. Imanishi, K. Nomura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4613.
- [192] G.M. Wilmes, J.L. Polse, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6766.
- [193] S. Beck, H.H. Brintzinger, J. Suhm, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 235.
- [194] I. Kim, J. Zhou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1071.
- [195] A. Yano, M. Sone, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *Macromol.Chem. Phys.* **1999**, *200*, 917.
- [196] A. Yano, T. Kaneko, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol.Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2127.

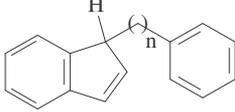
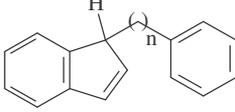
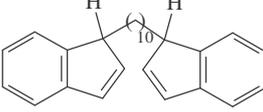
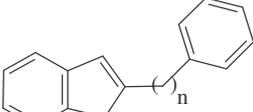
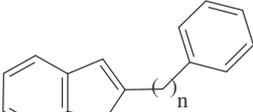
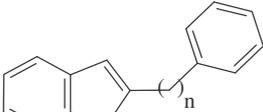
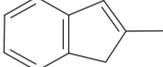
-
- [197] A. Yano, S. Hasegawa, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *J. Mol. Catal.* **1999**, *148*, 77.
- [198] N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol.Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1587.
- [199] A. Ioku, T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol.Chem. Phys.* **2002**, *203*, 748.
- [200] J.A. Ewen, M.J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 179.
- [201] Z. Liu, E. Somsook, C.R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2915.
- [202] Z. Liu, E. Somsook, C.B. White, K.A. Rosaaen, C.R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11193.
- [203] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules* **1975**, *8*, 687.
- [204] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.
- [205] V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, L. Landriani, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887.
- [206] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A.L. Segre, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6251.
- [207] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, J. Bella, A.L. Segre, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8713.
- [208] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
- [209] K.B. Wagener, *Science* **1995**, *267*, 191.
- [210] J.L.M. Petoff, T. Agoston, T. K. Lal, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11316.
- [211] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [212] S. Knüppel, J. Fauré, G. Erker, G. Kehr, M. Nissinen, R. Fröhlich, *Organometallics* **2000**, *19*, 1262.
- [213] N. Schneider, F. Schaper, K. Schmidt, R. Kirsten, A. Geyer, H.H. Brintzinger, *Organometallics* **200**, *19*, 3597.
- [214] T. Dreier, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, *19*, 4095.
- [215] M. A. Pietsch, A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10908.
- [216] A. Maiti, M. Sierka, J. Andzelm, J. Golab, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10932.
- [217] E.Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [218] E. Zurek, T. K. Woo, T.K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361.

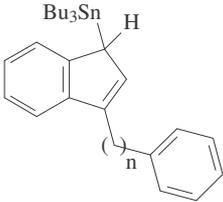
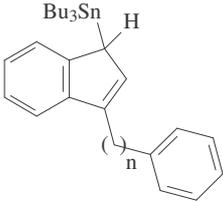
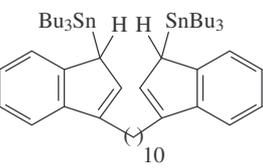
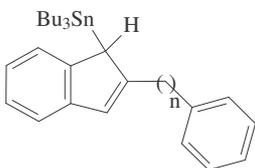
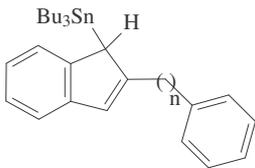
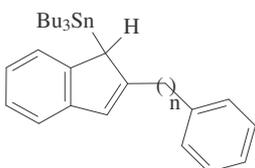
-
- [219] M. Ystenes, J.L. Eilertsen, J.Liu, M. Ott, E. Rytter, J.A. Støvneng, *J. Polym. Sci., Part A* **2000**, 38, 3106.
- [220] R. Fusco, L. Longo, F. Masi, F. Garbassi, *Macromolecules* **1997**, 30, 7673.
- [221] R. Schmidt, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 304.
- [222] E. Hauptman, R.M. Waymouth, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11586.
- [223] R. Kravchenko, A. Masood, R.M. Waymouth, *Organometallics* **1997**, 16, 3635.
- [224] J.L. Maciejewski Petoff, M.D. Bruce, R.M. Waymouth, A. Masood, T.K. Lal, R.W. Quan, S.J. Behrend, *Organometallics* **1997**, 16, 5909.
- [225] S. Lin, E. Hauptman, T.K. Lal, R.M. Waymouth, R.W. Quan, A.B. Ernst, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 136, 23.
- [226] P. Witte, T.K. Lal, R.M. Waymouth, *Organometallics* **1999**, 18, 4147.
- [227] A. Köppl, H. G. Alt, M. D. Phillips, *J. Appl. Poly. Sci.* **2001**, 80, 454.
- [228] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390.
- [229] W. Kaminsky, M. Miri. H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, 4, 417.
- [230] L. Guo, M. Al-Aaser, W. Vanderhof, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1989**, 27, 691.
- [231] W. Bremser, M. Antonietti, M. Schmidt, *Macromolecules* **1990**, 23, 3796.
- [232] F. Baumann, B. Daubzer, M. Geck, J. Dauth, S. Sheiko, M. Schmidt, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 955.
- [233] R. Jackson, J. Ruddelsden, D.J. Thompson, R. Whelan, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 57.
- [234] F. Baumann, Dissertation Universität Bayreuth, **1995**.
- [235] R. Schmidt, Dissertation, Universität Bayreuth, **1999**.
- [236] A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971.
- [237] A.R. Barron, *Organometallics.* **1994**, 13, 2957.
- [238] A.R. Barron, *Macromol. Sym.* **1995**, 97, 15.
- [239] D. Lee, S. Shin, *Macromol. Sym.* **1995**, 97, 195.
- [240] X. Wang, Q. Wu, J. Dong, Y. Hu, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 2913.
- [241] S. Charoenchaidet, S. Chavadej, E. Gulari, *J. Molec. Catal. A, Chem.* **2002**, 185, 167.
- [242] J.H.Z. Dos Santos, M.B. Da Rosa, C. Krug, F.C. Stedille, M.C. Haag, J. Dupont, M. De Camargo Forte, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1987.

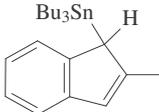
- [243] J.C.W. Chien, *Top. Catal.* **1999**, 7, 23.
- [244] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367.
- [245] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 221.
- [246] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1745.
- [247] K. Soga, Kim HJ, T. Shiono, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1994**, 15, 139.
- [248] S. Collins, W.M. Kelly, D.A. Holden, *Macromolekules* **1994**, 25, 1780.
- [249] J. Okuda, K.E. du Plooy, W. Massa, H.-C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 275.
- [250] K.D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, P. Müller, *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*, Kodansha Elsevier, Tokyo, **1994**.
- [251] H.F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, *Eur. Pat. Appl.* EP 563917 A 1 **1993**.
- [252] L.I. Little, *Eur. Pat. Appl.* EP 0586168 **1993**.
- [253] W. Spaleck, M. Antberg, M. Aulbach, B. Bachmann, V. Dolle, S. Haftka, F. Küber, J. Rohrman, A. Winter, „*Ziegler Catalysts*“, Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, Eds., 83 (1995).
- [254] S. Miyake, J. Bercaw, *J. Molec. Catal. A, Chem.* **1995**, 128, 29.
- [255] R. Leino, H. Luttikhedde, P. Lehmus, C. Wilén, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J. Seppälä, J. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 65.
- [256] W. Michiels, A. Muñoz-Escalona, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 171.
- [257] S. Srinivasa Reddy, G. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1994**, 26, 1180.
- [258] C. Hoon Lee, S. Lee, J. Park, K. Kim, B. Lee, J. Oh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 132, 231.
- [259] G. Arribas, C. China, A. Ismayel, A. Altomare, F. Esposito, M. Michelotti, F. Ciardelli, *SLAP'96*, 507 (1996).
- [260] M.L. Ferreira, P.G. Belevi, D.E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 830.
- [261] J.C. Crelling, D.H. Sauter, R.V. Ramani, D. Leininger, B. Bonn, U. Bertmann, R. Reimert, W. Gatzka in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkin, M. Ravenscroft, G. Schultz), 5. Auflage **1992**, VCH Weinheim, Vol. A7, S. 153.
- [262] D. Hausigk, G. Kölling, *Brennst. Chem.* **1969**, 50, 65.
- [263] H.P. Hombach, Dissertation, Universität Münster, **1972**.
- [264] D. Hausigk, G. Kölling, F. Ziegler, *Brennst. Chem.* **1969**, 50, 8.
- [265] W. Radamacher, P. Mohrhauer, *Brennst. Chem.* **1956**, 37, 353.
- [266] E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 11, 3548.

Anhang

Tab. A1: ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Indenderivate **1-14**.

	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)} ^{119}Sn -NMR ^{c)}
 1 (n = 2)	8.01-7.48 (m, 9H), 7.16-7.14 (m, 1H), 6.82-6.78 (m, 1H), 3.51-3.28 (m, 1H), 2.84-2.79 (m, 2H), 2.53-2.42 (m, 2H)	(C _q): 147.2, 144.8, 141.0 (CH): 139.6, 132.2, 129.3, 127.5, 126.8, 125.8, 123.8, 122.1, 121.3, 50.9 (CH ₂): 34.6, 34.1
 2 (n = 3)	7.75-7.49 (m, 9H), 7.17-7.14 (m, 1H), 6.84-6.78 (m, 1H), 3.53-3.28 (m, 1H), 2.84-2.75 (m, 2H), 2.55-2.40 (m, 4H)	(C _q): 147.2, 144.7, 140.9 (CH): 139.8, 132.2, 129.3, 128.5, 126.5, 124.9, 125.8, 123.8, 122.0, 121.3, 51.9 (CH ₂): 36.2, 34.5, 34.1
 3	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)	(C _q): 148.0, 144.3 (CH): 139.5, 130.7, 126.3, 124.6, 122.8, 120.9, 50.5 (CH ₂): 31.5, 29.9, 29.6, 29.5, 27.6
 4 (n = 1)	7.39-7.12 (m, 9H), 6.54 (s, 1H), 3.84 (s, 2H), 3.30 (s, 2H)	(C _q): 149.2, 141.6, 139.9 (CH): 128.8, 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 126.5, 126.2, 126.1, 123.8, 123.4, 120.0 (CH ₂): 40.8, 37.9
 5 (n = 2)	7.36-7.10 (m, 9H), 6.54 (s, 1H), 3.32 (s, 2H), 2.97-2.78 (m, 4H)	(C _q): 147.1, 142.5, 140.3 (CH): 128.9, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 126.8, 126.4, 126.2, 124.0, 123.6, 121.3, 121.0, 120.2 (CH ₂): 47.3, 46.5, 39.1
 6 (n = 3)	7.41-7.25 (m, 9H), 6.64 (s, 1H), 3.40 (s, 2H), 2.82-2.59 (m, 4H), 2.12-2.01 (m, 2H)	(C _q): 141.0, 137.1 (CH): 130.2, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 126.6, 126.5, 124.9, 124.8 (CH ₂): 46.5, 46.4, 46.3, 38.1
 7	7.48-7.20 (m, 4H), 6.59 (s, 1H), 3.37 (s, 2H), 2.25 (s, 3H)	(C _q): 145.9, 145.9, 143.3 (CH): 127.1, 126.1, 123.4, 123.2, 119.6 (CH ₂): 42.6 (CH ₃): 16.6

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{119}\text{Sn-NMR}^{\text{c)}$
 <p>8 (n = 2)</p>	7.53 (m, 2H), 7.42 (m, 7H), 6.78 (s, 1H), 4.33 (s, 1H), 3.66 (m, 4H), 1.70 (m, 6H), 1.58 (m, 6H), 1.20 (t, 9H) [7.0], 1.07 (m, 6H)	(C _q): 147.2, 142.5, 137.0 (CH): 130.3, 128.6, 126.1, 123.6, 132.2, 121.9, 119.1, 42.3 (CH ₂): 35.7, 29.9, 29.2, 27.6, 10.5 (CH ₃): 14.0 (Sn): 10.9
 <p>9 (n = 3)</p>	7.49 (m, 2H), 7.31 (m, 7H), 6.52 (s, 1H), 4.07 (s, 1H), 2.81 (m, 4H), 2.11 (m, 2H), 1.43 (m, 6H), 1.30 (m, 6H), 0.91 (t, 9H) [7.2], 0.82 (m, 6H)	(C _q): 147.1, 142.6, 142.5 (CH): 130.1, 128.6, 128.4, 125.8, 123.3, 123.0, 121.7, 119.1, 42.1 (CH ₂): 36.1, 31.0, 27.9, 27.4, 10.4 (CH ₃): 13.8 (Sn): 10.7
 <p>10</p>	7.48-7.37 (m, 4H), 7.25-7.08 (m, 4H), 6.42 (d, 2H) [1.5], 3.99 (d, 2H) [82.4 ^d]; 1.4], 2.65 (t, 4H) [7.6], 1.73-1.62 (m, 4H), 1.45-1.17 (m, 36H), 0.90-0.70 (m, 30H)	(C _q): 147.0, 142.5, 137.7 (CH): 129.7, 123.1, 122.7, 121.6, 118.9, 41.9 (CH ₂): 29.9, 29.8, 29.7, 29.2, 28.9, 27.8, 27.3, 10.2 (CH ₃): 13.6 (Sn): 10.6
 <p>11 (n = 1)</p>	7.48-7.22 (m, 9H), 6.59 (s, 1H), 4.15 (s, 1H), 3.06 (s, 2H), 1.55-1.37 (m, 12H), 1.03-0.95 (m, 15H)	(C _q): 150.9, 146.1, 142.6, 140.5 (CH): 129.0, 128.5, 126.2, 123.6, 122.7, 122.3, 121.3, 120.3, 45.7 (CH ₂): 37.9, 29.0, 27.4, 10.1 (CH ₃): 13.7 (Sn): 10.0
 <p>12 (n = 2)</p>	7.54-7.22 (m, 9H), 6.77 (s, 1H), 4.20 (s, 1H), 3.20-2.92 (m, 4H), 1.56-1.38 (m, 12H), 1.05-0.93 (m, 15H)	(C _q): 152.0, 146.0, 143.2, 142.6 (CH): 128.9, 128.8, 126.5, 124.1, 122.6, 121.7, 121.2, 120.6, 46.5 (CH ₂): 36.6, 33.9, 29.3, 27.8, 10.5 (CH ₃): 14.2 (Sn): 9.9
 <p>13 (n = 3)</p>	7.45-7.13 (m, 9H), 6.64 (s, 1H), 4.10 (s, 1H), 2.80-2.62 (m, 4H), 2.09-2.02 (m, 2H), 1.47-1.29 (m, 12H), 0.96-0.81 (m, 15H)	(C _q): 151.9, 145.5, 142.8, 142.3 (CH): 128.5, 128.4, 125.8, 123.5, 122.0, 121.2, 120.5, 120.0, 45.8 (CH ₂): 35.8, 31.2, 30.8, 28.9, 27.3, 9.9 (CH ₃): 13.6 (Sn): 10.1

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{119}\text{Sn-NMR}^{\text{c)}$
 14	7.38-7.29 (m, 2H), 7.13-7.02 (m, 2H), 6.51 (s, 1H), 3.95 (s, 1H) [79.6] ^{d)} , 2.23 (s, 3H), 1.89-1.44 (m, 12H), 0.94-0.75 (m, 15H)	(C _q): 147.4, 145.7, 143.0 (CH): 123.4, 121.8, 121.7, 121.0, 119.7, 47.0 (CH ₂): 28.8, 27.3, 9.8 (CH ₃): 16.9, 13.6 (Sn): 9.2

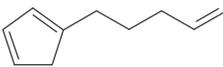
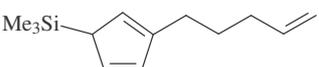
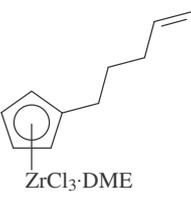
a) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

b) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

c) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Me₄Sn_{ext.} (0.0);

d) J(Sn, H) in Hz

Tab. A2: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Cyclopentadienverbindungen **15a,b**, **16** und des Halbsandwichkomplexes **24**.

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 15a,b	6.44 (m, 1H), 6.27 (m), 6.18 (m), 6.04 (m), 5.88 (m), 5.05 (m), 3.76 (m), 2.97 (m), 2.89 (m), 2.45 (m, 2H), 2.11 (m, 2H), 1.85 (m), 1.68 (m, 2H)	(C _q): 149.4, 146.8 (CH): 138.6, 138.5, 134.6, 133.5, 132.3, 130.3, 126.4, 125.8 (CH ₂): 114.5, 114.4, 67.8, 42.7, 41.1, 33.5, 33.4, 30.0, 29.2, 28.8, 28.0
 16a-c	6.45-6.41 (m, 2H), 6.07-6.03 (m, 1H), 5.87-5.75 (m, 1H), 5.04-4.91 (m, 2H), 3.23-3.21 (m), 2.43-2.38 (m, 2H), 2.12-2.00 (m, 2H), 1.68-1.55 (m, 2H), 0.13-0.09 (m), -0.05 (s, 9H)	(C _q): 144.3 (CH): 138.8, 133.7, 132.2, 127.1, 50.8 (CH ₂): 114.4, 34.0, 28.6, 28.6 (CH ₃): -2.1 (Si): 2.5, -10.1 ^{d)} , -10.4 ^{d)}
 24^{e)}	6.48-6.38 (m, 4H), 5.85-5.72 (m, 1H), 5.02-4.91 (m, 2H), 2.87-2.80 (m, 2H), 2.12-2.04 (m, 2H), 1.75-1.63 (m, 2H)	(C _q): 136.2 (CH): 138.3, 119.8, 118.4 (CH ₂): 114.8, 33.4, 30.5, 30.0

a) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

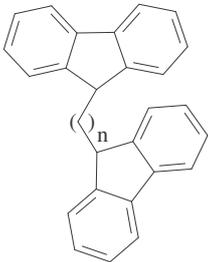
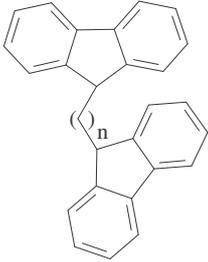
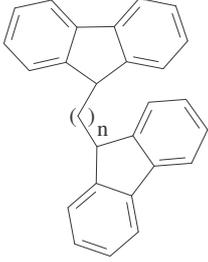
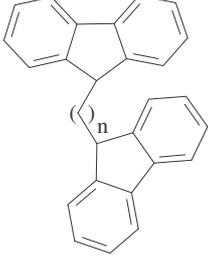
b) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

c) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0);

d) von schwacher Intensität;

e) ohne Berücksichtigung der Signale für DME.

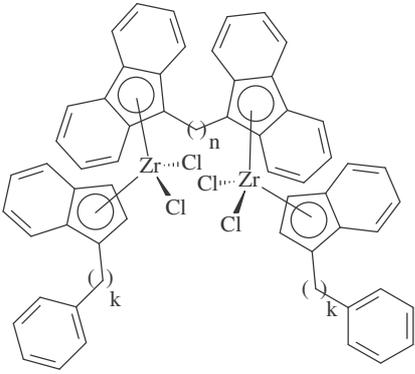
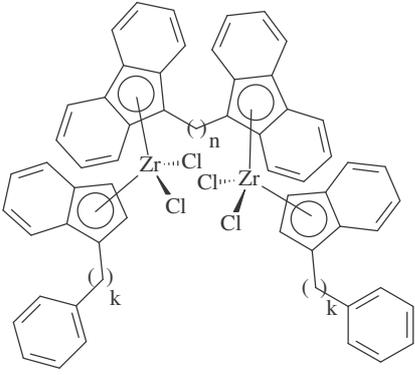
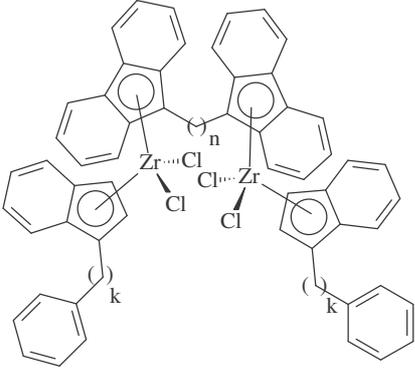
Tab. A3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Bisfluorenylligandvorstufen **25-28**.

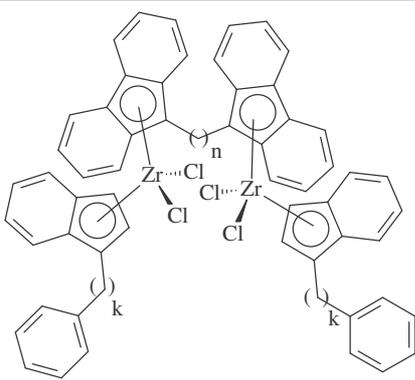
	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)}
 <p>25 (n = 3)</p>	7.74 (dd, 4H) [7.1; 1.1], 7.39-7.22 (m, 12H), 3.89 (t, 2H) [6.2], 1.97-1.88 (m, 4H), 1.35-1.29 (m, 2H)	(C _q): 147.4, 140.9 (CH): 126.8, 126.7, 124.3, 119.7, 47.1 (CH ₂): 33.2, 22.7
 <p>26 (n = 6)</p>	7.68 (d, 4H) [6.6], 7.38-7.19 (m, 12H), 3.87 (t, 2H) [5.8], 1.94-1.85 (m, 4H), 1.24-1.09 (m, 8H)	(C _q): 147.4, 141.0 (CH): 126.7, 126.7, 124.4, 119.9, 47.6 (CH ₂): 33.1, 28.8, 24.9
 <p>27 (n = 10)</p>	7.65 (d, 4H) [6.5], 7.39-7.20 (m, 12H), 3.87 (t, 2H) [5.7], 1.92-1.88 (m, 4H), 1.12-1.04 (m, 16H)	(C _q): 147.6, 141.1 (CH): 126.8, 126.8, 124.3, 119.7, 47.5 (CH ₂): 33.1, 29.9, 29.5, 29.3, 25.7
 <p>28 (n = 11)</p>	7.75 (dd, 4H) [7.4; 0.9], 7.53-7.50 (m, 4H), 7.40-7.27 (m, 8H), 3.98 (t, 2H) [5.8], 2.04-1.97 (m, 4H), 1.38-1.17 (m, 18H)	(C _q): 147.6, 141.0 (CH): 126.8, 126.7, 124.3, 119.7, 47.4 (CH ₂): 33.0, 29.9, 29.5, 29.3, 25.6

^{a)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

Tab. A4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der alkylierten verbrückten Bisfluorenylkomplexe **29-32**.

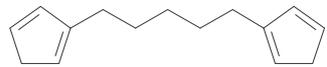
	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)}
 <p>29 (n = 3, k = 2)</p>	8.12-8.04 (m, 4H), 7.66-7.00 (m, 30H), 5.13 (d, 2H) [2.9], 5.06 (d, 2H) [2.9], 2.99-2.54 (m, 12H), 1.25-1.09 (m, 2H)	(C_q): 141.1, 129.7, 129.4, 129.1, 125.4, 117.3, 104.8 (CH): 128.5, 128.3, 127.1, 126.0, 125.6, 125.5, 124.5, 124.4, 124.3, 123.5, 123.0, 116.7, 100.8 (CH_2): 35.9, 32.0, 29.8, 26.1
 <p>30 (n = 6, k = 2)</p>	8.11-8.03 (m, 4H), 7.55-7.03 (m, 30H), 5.26 (d, 2H) [3.0], 5.14 (d, 2H) [3.0], 3.06-2.94 (m, 8H), 2.76-2.53 (m, 4H), 1.51-1.01 (m, 8H)	(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
 <p>31 (n = 10, k = 3)</p>	8.00-7.89 (m, 4H), 7.47-6.88 (m, 30H), 5.35 (d, 2H) [3.0], 4.98 (d, 2H) [3.0], 2.97-2.92 (m, 4H), 2.59-2.18 (m, 8H), 1.73-1.36 (m, 8H), 1.15-1.02 (m, 12H)	(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

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$
 <p>32 ($n = 11, k = 2$)</p>	8.10-8.02 (m, 4H), 7.58-6.92 (m, 30H), 5.27 (d, 2H) [3.0], 5.14 (d, 2H) [3.0], 3.07-2.68 (m, 12H), 1.87-1.49 (m, 8H), 1.22-0.91 (m, 10H)	(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 (CH_2): 35.9, 33.0, 30.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3

^{a)} 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform- d_1 (77.0).

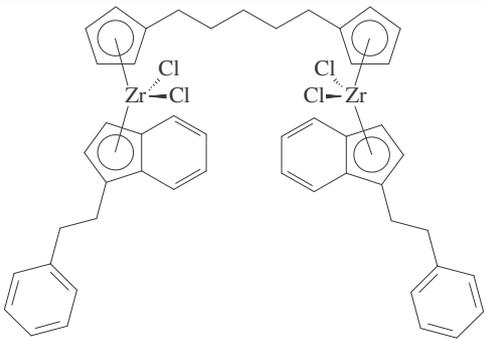
Tab. A5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 1,5-Dicyclopentadienylpentan **33a-c**.

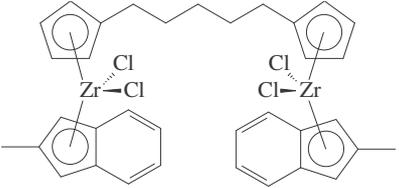
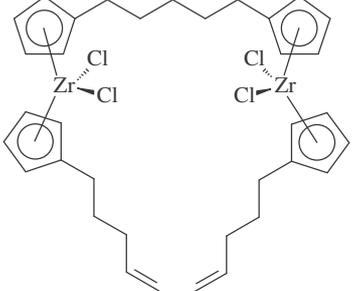
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$
 <p>33a,b,c</p>	6.42 (m), 6.24 (m), 6.13 (m), 5.98 (m), 2.93 (m), 2.86 (m), 2.37 (m), 1.57 (m), 1.37 (m)	(C_q): 150.3, 150.2, 147.4 (CH): 134.9, 133.7, 133.3, 132.6, 130.5, 126.3, 126.1, 125.8 (CH_2): 43.6, 43.3, 41.3, 30.8, 30.0, 29.9, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7

^{a)} 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform- d_1 (77.0).

Tab. A6: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der alkylidenverbrückten Biscyclopentadienylkomplexe **34-36**.

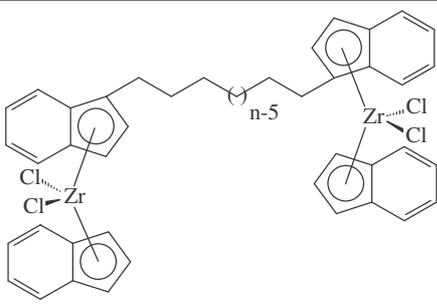
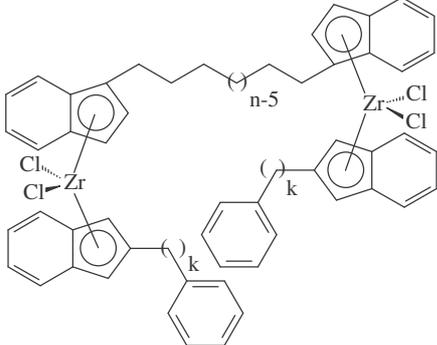
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$
 <p>34</p>	7.64-7.53 (m, 4H), 7.31-7.13 (m, 14H), 6.57 (d, 2H) [2.9], 6.37 (d, 2H) [3.0], 6.02-5.99 (m, 2H), 5.82-5.78 (m, 4H), 5.74-5.71 (m, 2H), 3.35-3.20 (m, 4H), 3.03-2.90 (m, 4H), 2.48 (t, 4H) [7.6], 1.50-1.22 (6H)	(C_q): 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

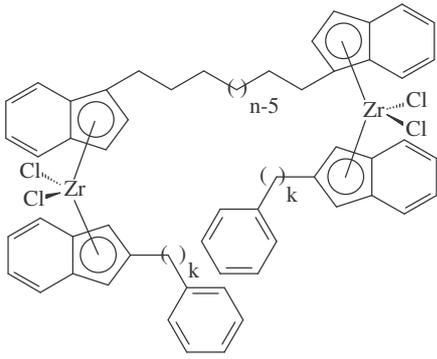
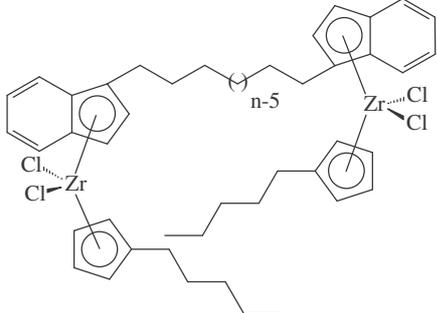
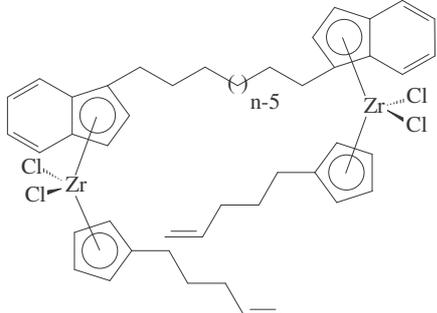
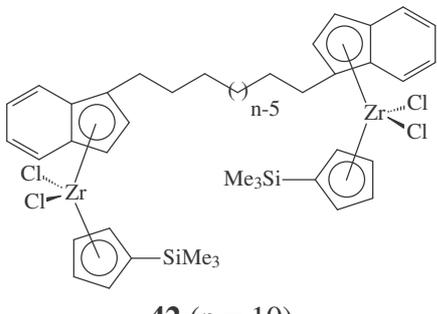
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$
 <p style="text-align: center;">35</p>	7.63-7.59 (m, 4H), 7.23-7.19 (m, 4H), 6.26 (s, 4H), 5.83 (vt, 4H) [2.6], 5.61 (vt, 4H) [2.6], 2.47 (t, 4H) [7.5], 2.34 (s, 6H), 1.46-1.22 (m, 6H)	(C _q): 140.3, 135.4, 125.5 (CH): 125.1, 125.1, 117.1, 114.0, 104.0 (CH ₂): 29.8, 29.6, 28.6 (CH ₃): 17.4
 <p style="text-align: center;">36</p>	6.29-6.15 (m, 16H), 5.82-5.70 (m, 2H), 5.03-4.90 (m, 4H), 2.65-2.55 (m, 8H), 2.09-2.00 (m, 4H), 1.69-1.32 (m, 10 H)	(C _q): 134.8, 134.6 (CH): 138.2, 116.8, 116.7, 112.2 (CH ₂): 115.0, 33.3, 30.1, 29.9, 29.7, 29.5, 28.8

^{a)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

Tab. A7: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der alkyliidenverbrückten Bisindenylkomplexe **37-42**.

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">37 (n = 10)</p>	7.59-7.50 (m, 8H) 7.31-7.23 (m, 8H), 6.45-6.42 (m, 2H), 6.23 (d, 2H) [3.2], 6.21-6.18 (m, 2H), 6.01-5.89 (m, 2H), 5.81 (dd, 2H) [3.2; 0.6], 2.97-2.90 (m, 2H), 2.78-2.69 (m, 2H), 1.61-1.20 (m, 16H)	(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
 <p style="text-align: center;">38 (n = 10, k = 2)</p>	7.63-7.02 (m, 26 H), 6.15 (d, 2H) [1.8], 5.93 (d, 2H) [1.8], 5.78 (d, 2H) [3.0], 5.19 (d, 2H) [3.0], 2.96-2.60 (m, 8H), 1.53-1.20 (m, 20H)	(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

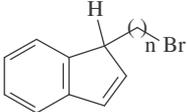
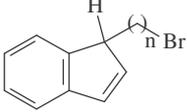
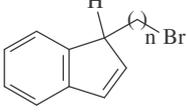
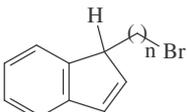
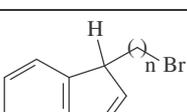
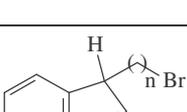
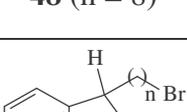
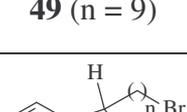
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>39 (n = 10, k = 3)</p>	7.71- 7.09 (m, 26H), 6.18 (d, 2H) [1.8], 5.98 (d, 2H) [1.8], 5.79 (d, 2H) [3.0], 5.24 (d, 2H) [3.0], 2.93-2.53 (m, 12H), 1.83-1.10 (m, 20H)	(C _q): 143.2, 141.8, 127.9, 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
 <p>40 (n = 10)</p>	7.63-7.57 (m, 4H), 7.26-7.18 (m, 4H), 6.64 (d, 2H) [3.2], 6.39 (d, 2H) [3.2], 6.04- 6.00 (m, 2H), 5.85-5.82 (m, 4H), 5.77-5.74 (m, 2H), 3.00-2.80 (m, 4H), 2.52-2.45 (m, 4H), 1.63-1.21 (m, 28H), 0.85 (t, 6H) [6.5]	(C _q): 135.3, 126.0, 125.0, 122.1 (CH): 125.7, 125.5, 125.1, 124.0, 123.7, 117.5, 116.5, 113.8, 113.1, 97.3 (CH ₂): 31.4, 30.1, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 27.9, 22.3 (CH ₃): 13.9
 <p>41 (n = 10)</p>	7.62-7.58 (m, 4H), 7.26-7.21 (m, 4H), 6.63 (d, 2H) [3.3], 6.38 (dd, 2H) [3.2; 0.6], 6.02-5.99 (m, 2H), 5.84-5.73 (m, 8H), 5.00-4.91 (m, 4H), 3.04-2.76 (m, 4H), 2.53-2.47 (m, 4H), 2.10-1.97 (m, 4H), 1.67-1.21 (m, 20H)	(C _q): 134.8, 125.9, 124.9, 122.1 (CH): 138.1, 125.6, 125.4, 125.1, 123.9, 123.8, 117.5, 116.4, 113.7, 113.0, 97.3 (CH ₂): 114.8, 33.3, 30.2, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.0
 <p>42 (n = 10)</p>	7.63-7.56 (m, 4H), 7.29-7.19 (m, 4H), 6.57 (d, 2H) [3.2], 6.54-6.51 (m, 2H), 6.41-6.39 (m, 2H), 6.37 (d, 2H) [3.2], 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)	(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 (Si): -5.7

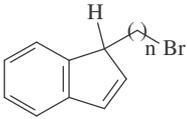
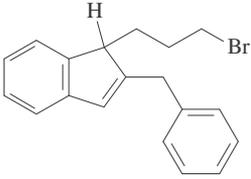
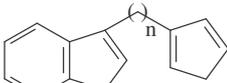
a) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

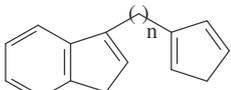
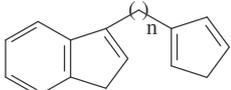
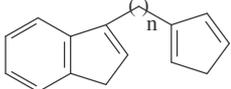
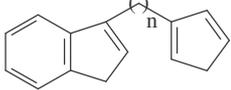
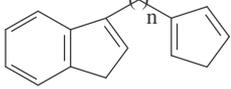
b) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

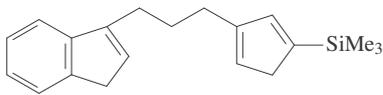
c) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0).

Tab. A8: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Indenderivate **43-65a-c**.

	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)} ^{29}Si -NMR ^{c)}
 43 (n = 2)	7.46-7.21 (m, 4H), 6.86-6.84 (m, 1H), 6.55-6.50 (m, 1H), 3.57-3.51 (m, 1H), 3.49 (t, 2H) [6.7], 2.38-1.95 (m, 2H)	(C _q): 147.1, 144.0 (CH): 138.6, 131.6, 126.4, 124.7, 122.5, 121.0, 48.7 (CH ₂): 34.1, 29.9
 44 (n = 3)	7.46-7.20 (m, 4H), 6.87-6.84 (m, 1H), 6.54-6.51 (m, 1H), 3.59-3.51 (m, 1H), 3.37 (t, 2H) [6.6], 2.37-1.75 (m, 4H)	(C _q): 147.0, 144.2 (CH): 138.4, 131.4, 126.6, 124.8, 122.7, 121.1, 49.3 (CH ₂): 33.9, 29.8, 29.6
 45 (n = 4)	7.36-7.16 (m, 4H), 6.80-6.76 (m, 1H), 6.52-6.49 (m, 1H), 3.46-3.41 (m, 1H), 3.34 (t, 2H) [6.7], 1.93-1.81 (m, 4H), 1.50-1.31 (m, 2H)	(C _q): 147.5, 144.1 (CH): 139.0, 130.8, 126.4, 124.6, 122.7, 121.1, 50.0 (CH ₂): 33.9, 32.4, 31.0, 28.3
 46 (n = 5)	7.34-7.07 (m, 4H), 6.74-6.71 (m, 1H), 6.46-6.43 (m, 1H), 3.40-3.35 (m, 1H), 3.29 (t, 2H) [6.8], 1.85-1.72 (m, 4H), 1.47-1.26 (m, 4H)	(C _q): 147.7, 144.3 (CH): 139.2, 131.0, 126.5, 124.7, 122.8, 121.1, 50.3 (CH ₂): 34.0, 32.7, 31.2, 28.5, 26.5
 47 (n = 6)	7.38-7.14 (m, 4H), 6.78-6.75 (m, 1H), 6.50-6.47 (m, 1H), 3.43-3.38 (m, 1H), 3.32 (t, 2H) [6.6], 1.89-1.72 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 6H)	(C _q): 147.9, 144.3 (CH): 139.3, 130.9, 126.5, 124.7, 122.9, 121.0, 50.4 (CH ₂): 34.0, 32.8, 31.4, 29.1, 28.0, 27.3
 48 (n = 8)	7.47-7.19 (m, 4H), 6.85-6.82 (m, 1H), 6.60-6.56 (m, 1H), 3.51-3.45 (m, 1H), 3.42 (t, 2H) [6.7], 1.93-1.81 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 10H)	(C _q): 147.8, 144.2 (CH): 139.3, 130.6, 126.3, 124.5, 122.7, 120.9, 50.4 (CH ₂): 34.0, 32.7, 31.4, 29.8, 29.2, 28.6, 28.1, 27.5
 49 (n = 9)	7.44-7.16 (m, 4H), 6.82-6.80 (m, 1H), 6.57-6.54 (m, 1H), 3.49-3.45 (m, 1H), 3.41 (t, 2H) [6.8], 1.91-1.29 (m, 16H)	(C _q): 147.9, 144.2 (CH): 139.4, 130.7, 126.3, 124.6, 122.8, 120.9, 50.4 (CH ₂): 34.0, 32.8, 31.4, 29.9, 29.6, 28.7, 28.1, 28.0, 27.5
 50 (n = 10)	7.41-7.08 (m, 4H), 6.74-6.71 (m, 1H), 6.49-6.45 (m, 1H), 3.41-3.31 (m, 1H), 3.41 (t, 2H) [6.8], 1.83-1.21 (m, 18H)	(C _q): 148.0, 144.3 (CH): 139.5, 130.8, 126.4, 124.5, 122.9, 121.0, 50.5 (CH ₂): 34.1, 32.9, 31.6, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 28.8, 28.2, 27.7
51	n.b.	n.b.

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>52 (n = 12)</p>	7.43-7.15 (m, 4H), 6.80-6.77 (m, 1H), 6.56-6.53 (m, 1H), 3.45-3.42 (m, 1H), 3.40 (t, 2H) [6.9], 1.89-1.26 (m, 22H)	(C _q): 148.0, 144.2 (CH): 139.4, 130.7, 126.3, 124.6, 122.8, 120.9, 50.4 (CH ₂): 34.0, 32.8, 31.4, 29.9, 29.6, 29.5, 28.7, 28.1, 27.5
 <p>53</p>	7.38-7.11 (m, 9H), 6.45 (s, 1H), 3.88-3.61 (m, 1H), 3.42-3.36 (m, 2H), 3.31-3.21 (m, 2H), 2.17-2.03 (m, 2H), 1.58-1.37 (m, 2H)	(C _q): 151.7, 146.5, 144.4, 139.5 (CH): 129.0, 128.4, 128.2, 126.6, 126.2, 124.1, 122.6, 120.3, 49.3 (CH ₂): 36.1, 34.3, 27.8, 27.1
 <p>54a,b (n = 2)</p>	7.77-7.52 (m, 4H), 6.84-6.75 (m), 6.58-6.41 (m), 3.61-3.59 (m), 3.29-3.23 (m), 3.11 (s)	(C _q): 149.5, 147.1, 145.8, 145.7, 144.7, 144.5 (CH): 135.1, 134.1, 132.8, 131.4, 127.9, 127.0, 126.4, 124.9, 124.1, 119.2 (CH ₂): 43.7, 41.6, 38.0, 29.5, 28.7, 28.2, 27.5
 <p>55a,b (n = 3)</p>	7.52-7.24 (m, 4H), 6.52-6.47 (m), 6.33-6.20 (m), 6.12-6.09 (m), 3.38-3.36 (m), 3.02-2.94 (m), 2.70-2.45 (m), 2.07-1.90 (m)	(C _q): 149.4, 146.9, 144.5 (CH): 134.7, 133.7, 132.4, 130.5, 127.8, 126.5, 126.1, 125.9, 124.4, 123.7, 118.9 (CH ₂): 43.2, 41.2, 37.7, 30.6, 29.7, 27.9, 27.5, 27.4, 27.0
 <p>56a,b (n = 4)</p>	7.58-7.31 (m, 4H), 6.58-6.54 (m), 6.31-6.28 (m), 6.15-6.13 (m), 3.43-3.41 (m), 3.08-2.99 (m), 2.70-2.52 (m), 1.87-1.79 (m)	(C _q): 147.2, 146.1, 145.6, 144.6 (CH): 134.8, 133.7, 132.5, 130.5, 127.7, 126.4, 126.0, 124.4, 123.7, 119.0 (CH ₂): 43.3, 41.3, 37.7, 30.7, 29.8, 28.9, 27.8, 27.7
 <p>57a,b (n = 5)</p>	7.39-7.15 (m, 4H), 6.41-6.38 (m), 6.15-6.11 (m), 5.98-5.95 (m), 3.27-3.25 (m), 2.92-2.83 (m), 2.54-2.31 (m), 1.71-1.36 (m)	(C _q): 150.5, 145.6, 144.7, 144.6 (CH): 134.8, 133.3, 132.5, 130.5, 127.7, 126.3, 126.0, 125.9, 124.5, 123.8, 119.0 (CH ₂): 43.3, 41.3, 37.7, 30.8, 29.9, 29.7, 29.6, 29.5, 28.8, 28.0, 27.9

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 58a,b (n = 6)	7.45-7.15 (m, 4H), 6.44-6.41 (m), 6.26-6.14 (m), 6.02-5.98 (m), 3.31-3.29 (m), 2.95-2.85 (m), 2.57-2.33 (m) (m)	(C_q): 150.2, 147.4, 145.7, 144.7, 144.6 (CH): 134.9, 133.7, 132.5, 130.4, 127.6, 126.3, 126.0, 125.8, 124.5, 123.8, 119.0 (CH_2): 43.3, 41.3, 37.7, 30.8, 30.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 28.9, 28.0, 27.8
 59a,b (n = 8)	7.53-7.25 (m, 4H), 6.51-6.48 (m), 6.32-6.25 (m), 6.07-6.05 (m), 3.38-3.36 (m), 3.02-2.94 (m), 2.64-2.42 (m) (m)	(C_q): 150.0, 147.1, 146.7, 144.6, 144.5 (CH): 134.8, 133.6, 132.4, 130.4, 127.6, 126.2, 125.9, 125.7, 124.4, 123.7, 118.9 (CH_2): 43.2, 41.2, 37.6, 30.6, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 28.7, 27.8, 27.7
 60a,b (n = 9)	7.46-7.18 (m, 4H), 6.46-6.43 (m), 6.27-6.16 (m), 6.02-6.00 (m), 3.34-3.31 (m), 2.97-2.88 (m), 2.59-2.33 (m) (m)	(C_q): 149.9, 146.7, 144.6, 144.5 (CH): 134.8, 133.5, 132.4, 130.3, 127.5, 126.1, 125.9, 125.6, 124.3, 123.7, 118.9 (CH_2): 43.2, 41.2, 37.6, 30.7, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 28.9, 28.0, 27.7
 61a,b (n = 10)	7.60-7.31 (m, 4H), 6.63-6.56 (m), 6.41-6.32 (m), 6.17-6.15 (m), 3.45-3.43 (m), 3.10-3.00 (m), 2.73-2.50 (m) (m)	(C_q): 149.8, 147.6, 145.9, 145.0, 144.7 (CH): 135.1, 133.7, 132.8, 130.5, 127.6, 126.5, 126.2, 125.9, 124.7, 123.9, 119.2 (CH_2): 43.5, 41.4, 37.9, 31.1, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.2, 28.3, 28.1
 62a,b (n = 11)	7.57-7.26 (m, 4H), 6.58-6.50 (m), 6.36-6.25 (m), 6.12-6.09 (m), 3.42-3.40 (m), 3.06-2.96 (m), 2.68-2.43 (m) (m)	(C_q): 149.9, 147.5, 145.7, 144.8, 144.6 (CH): 134.9, 133.6, 132.5, 130.4, 127.6, 126.2, 126.0, 125.7, 124.5, 123.8, 119.0 (CH_2): 43.3, 41.3, 37.7, 30.8, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.0, 28.1, 27.9
63a,b	n.b.	n.b.
64a,b	n.b.	n.b.

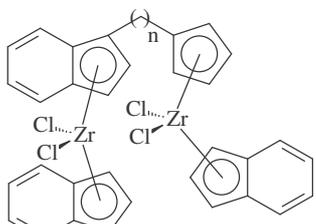
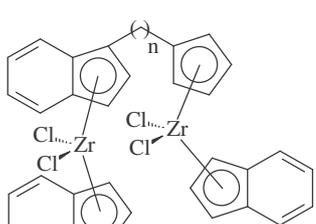
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">65a,b,c</p>	7.42-7.21 (m, 4H), 6.82-6.81 (m), 6.58-6.44 (m), 6.26-6.23 (m), 6.14-6.08 (m), 3.51-3.47 (m), 3.36-3.31 (m), 3.03-2.91 (m), 2.61-2.44 (m), 2.00-1.93 (m), 1.65-1.50 (m), 0.16 (s), -0.15 (s), -0.23(s)	(C_q): 144.7, 144.6, 144.3 (CH): 141.7, 139.3, 139.2, 133.9, 132.1, 130.9, 130.7, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 126.3, 125.9, 124.6, 124.4, 123.7, 122.8, 120.9, 118.9, 50.9, 50.3 (CH_2): 46.6, 46.5, 37.7, 31.3, 31.2, 31.1, 31.0, 30.7, 29.9, 29.7, 28.1, 27.9, 27.8, 27.5 (CH_3): -0.7, -2.0 (Si): 2.7, -10.0, -10.3

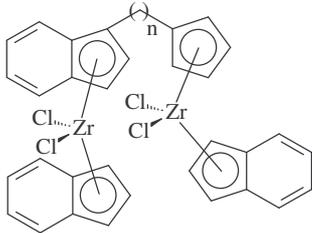
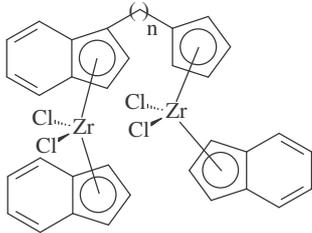
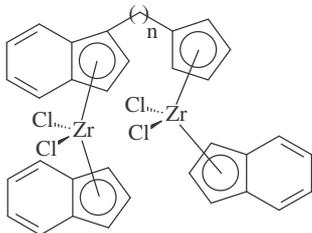
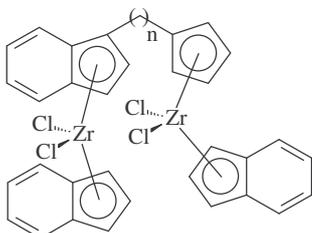
a) 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

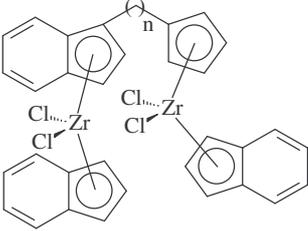
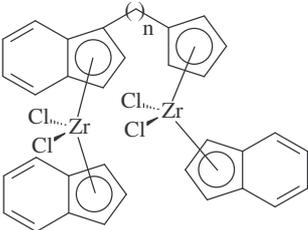
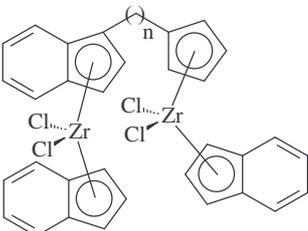
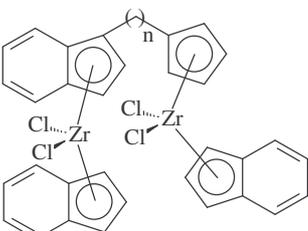
b) 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. Chloroform- d_1 (77.0);

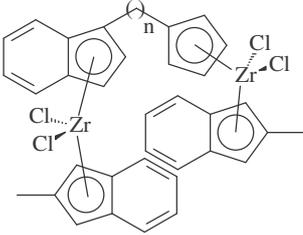
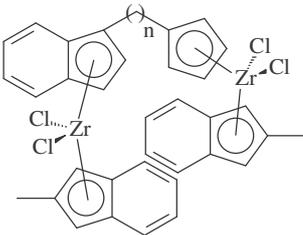
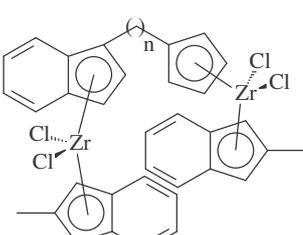
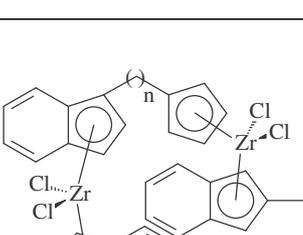
c) 25°C, in Chloroform- d_1 , δ [ppm] rel. TMS_{ext} . (0.0).

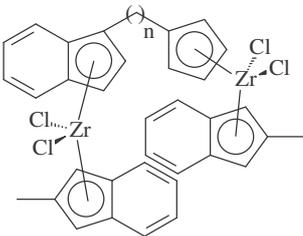
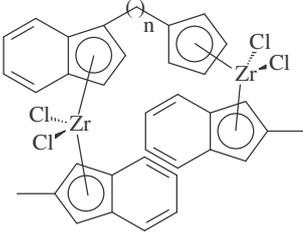
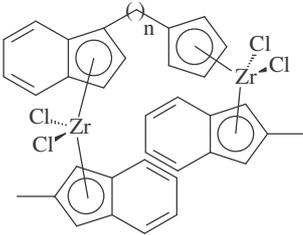
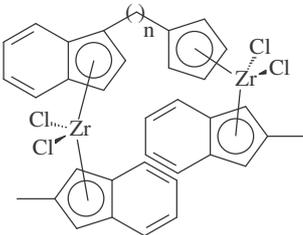
Tab. A9: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Metallocenkomplexe **66-119**.

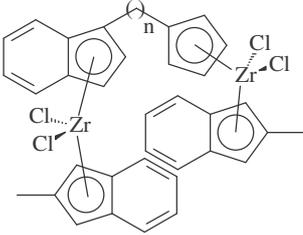
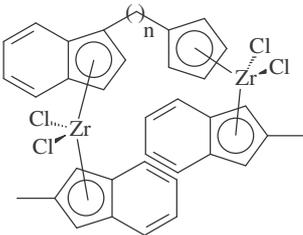
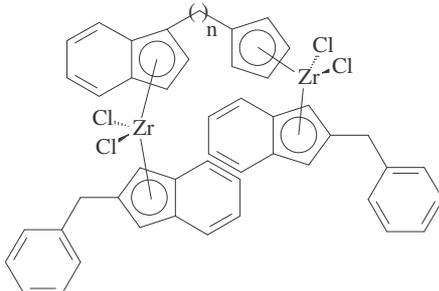
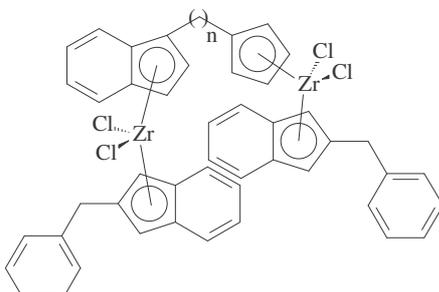
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">66 (n = 2)</p>	7.68-7.46 (m, 5H), 7.31-7.21 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.4], 6.44 (t, 1H) [3.4], 6.20-6.18 (m, 1H), 6.09 (d, 1H) [3.2], 6.04-6.01 (m, 1H), 5.88-5.81 (m, 4H), 5.78 (d, 1H) [3.2], 3.15-2.57 (m, 4H)	(C_q): 134.3, 127.0, 126.7, 121.9 (CH): 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 125.7, 125.6, 125.4, 124.3, 123.7, 121.8, 121.5, 117.2, 117.0, 113.9, 113.7, 104.3, 103.9, 102.9, 102.8, 99.3 (CH_2): 30.3, 28.6
 <p style="text-align: center;">67 (n = 3)</p>	7.67-7.50 (m, 5H), 7.31-7.18 (m, 7H), 6.89 (t, 1H) [3.4], 6.49 (d, 2H) [3.3], 6.43 (t, 1H) [3.3], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.20-6.18 (m, 1H), 5.98-5.81 (m, 5H), 5.78 (d, 1H) [3.2], 2.90-2.75 (m, 2H), 2.68-2.48 (m, 2H), 1.87-1.70 (m, 2H)	(C_q): 134.8, 127.0, 125.8, 122.8 (CH): 126.5, 126.4, 126.1, 125.9, 125.6, 125.5, 125.4, 124.1, 123.8, 121.7, 121.5, 117.2, 117.1, 113.7, 113.5, 104.1, 104.0, 102.7, 99.2 (CH_2): 30.3, 29.9, 29.4, 29.2, 29.1, 27.9

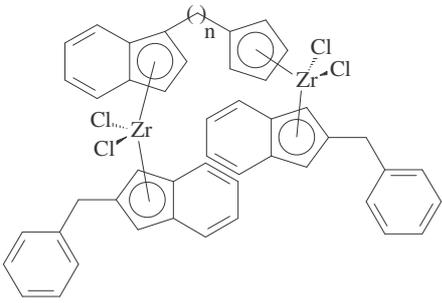
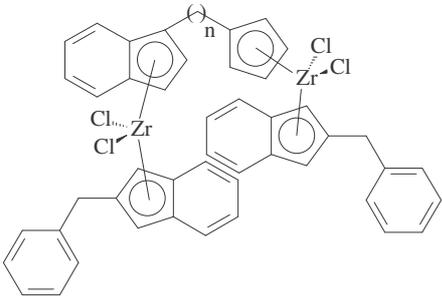
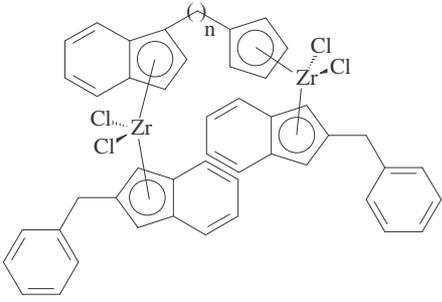
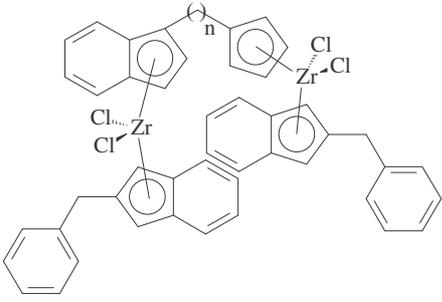
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>68 (n = 4)</p>	7.69-7.55 (m, 5H), 7.32-7.22 (m, 7H), 6.89 (t, 1H) [3.4], 6.49 (d, 2H) [3.3], 6.45 (t, 1H) [3.3], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.21-6.18 (m, 1H), 5.98-5.78 (m, 6H), 2.96-2.87 (m, 1H), 2.78-2.69 (m, 1H), 2.62-2.54 (m, 2H), 1.61-1.49 (m, 4H)	(C_q): 135.1, 127.1, 126.6, 123.2 (CH): 126.5, 126.3, 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.7, 121.7, 121.6, 117.3, 117.2, 113.9, 113.7, 104.1, 103.8, 102.7, 102.6, 99.0 (CH_2): 29.9, 29.6, 29.3, 27.6
 <p>69 (n = 5)</p>	7.59-7.43 (m, 5H), 7.20-7.08 (m, 7H), 6.78 (t, 1H) [3.4], 6.38 (d, 2H) [3.4], 6.34 (t, 1H) [3.4], 6.11 (d, 1H) [3.2], 6.09-6.05 (m, 1H), 5.88-5.82 (m, 1H), 5.82 (vt, 2H), 5.76-5.68 (m, 3H), 2.85-2.73 (m, 1H), 2.68-2.55 (m, 1H), 2.39 (t, 2H), 1.60-1.15 (m, 6H)	(C_q): 135.4, 127.2, 126.7, 126.3, 126.2, 123.2 (CH): 126.5, 126.4, 126.2, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.9, 121.8, 121.6, 117.4, 117.3, 114.0, 113.5, 104.2, 104.0, 102.8, 102.7, 99.1 (CH_2): 29.9, 29.7, 29.4, 28.9, 27.8
 <p>70 (n = 6)</p>	7.56-7.37 (m, 5H), 7.20-7.02 (m, 7H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.37 (d, 2H) [3.4], 6.30 (t, 1H) [3.4], 6.09 (d, 1H) [3.2], 6.07-6.03 (m, 1H), 5.87-5.84 (m, 1H), 5.80 (vt, 2H) [2.6], 5.71 (vt, 2H) [2.7], 5.66 (d, 1H) [3.2], 2.81-2.71 (m, 1H), 2.63-2.51 (m, 1H), 2.38 (t, 2H) [7.8], 1.54-1.08 (m, 8H)	(C_q): 135.6, 127.1, 126.6, 123.7 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.0, 123.8, 121.8, 121.5, 117.2, 113.7, 113.6, 104.0, 103.9, 102.6, 99.1 (CH_2): 30.1, 29.8, 29.7, 29.0, 28.9, 27.8
 <p>71 (n = 8)</p>	7.65-7.54 (m, 5H), 7.31-7.23 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.4], 6.43 (t, 1H) [3.4], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.20-6.18 (m, 1H), 6.00-5.98 (m, 1H), 5.95 (vt, 2H) [2.7], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 2.94-2.85 (m, 1H), 2.76-2.64 (m, 1H), 2.49 (t, 2H) [7.7], 1.59-1.21 (m, 12H)	(C_q): 135.7, 127.1, 123.7 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.6, 125.4, 125.3, 124.0, 123.8, 121.8, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.7, 99.2 (CH_2): 30.3, 29.9, 29.4, 29.2, 29.1, 27.9

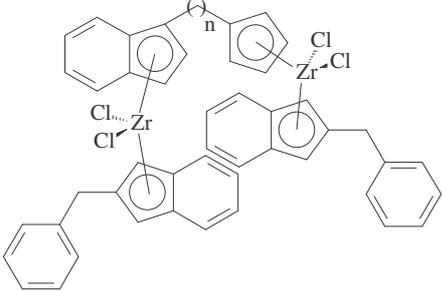
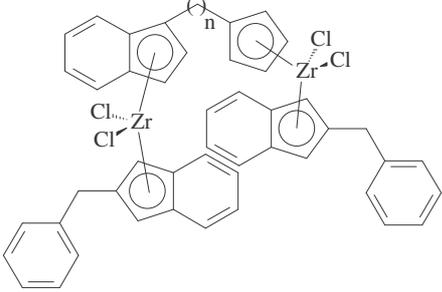
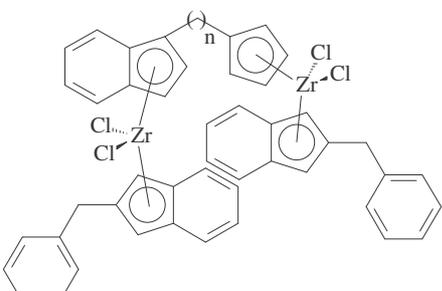
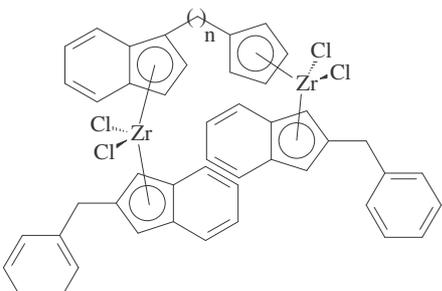
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>72 (n = 9)</p>	7.66-7.54 (m, 5H), 7.30-7.23 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.4], 6.43 (t, 1H) [3.4], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.20-6.17 (m, 1H), 6.01-5.98 (m, 1H), 5.95 (vt, 2H) [2.7], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 2.97-2.85 (m, 1H), 2.76-2.64 (m, 1H), 2.49 (t, 2H) [7.7], 1.64-1.20 (m, 14H)	(C _q): 135.6, 126.1, 123.7 (CH): 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.1, 123.9, 121.9, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.7, 99.2 (CH ₂): 30.4, 30.1, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.0
 <p>73 (n = 10)</p>	7.60-7.43 (m, 5H), 7.20-7.08 (m, 7H), 6.78 (t, 1H) [3.3], 6.39 (d, 2H) [3.2], 6.33 (t, 1H) [3.3], 6.13 (d, 1H) [3.1], 6.10-6.06 (m, 1H), 5.89-5.87 (m, 1H), 5.85 (vt, 2H) [2.7], 5.75 (vt, 2H) [2.6], 5.72 (dd, 1H) [3.2; 0.6], 2.84-2.76 (m, 1H), 2.67-2.58 (m, 1H), 2.39 (t, 2H) [7.6], 1.54-1.08 (m, 16H)	(C _q): 135.8, 127.2, 126.6, 126.2, 123.8 (CH): 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 125.7, 125.5, 125.4, 123.9, 121.8, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.7, 99.3 (CH ₂): 30.5, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.0
 <p>74 (n = 11)</p>	7.69-7.54 (m, 5H), 7.31-7.20 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.3], 6.43 (t, 1H) [3.4], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.20-6.17 (m, 1H), 6.02-5.98 (m, 1H), 5.96 (vt, 2H) [2.7], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 2.99-2.87 (m, 1H), 2.77-2.65 (m, 1H), 2.50 (t, 2H) [7.7], 1.62-1.19 (m, 18H)	(C _q): 135.8, 127.1, 126.5, 123.8 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.6, 125.4, 125.3, 124.0, 123.9, 121.9, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.7, 99.2 (CH ₂): 30.4, 30.1, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.0
 <p>75 (n = 12)</p>	7.68-7.54 (m, 5H), 7.30-7.21 (m, 7H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.50 (d, 2H) [3.3], 6.43 (t, 1H) [3.4], 6.23 (d, 1H) [3.2], 6.19-6.17 (m, 1H), 6.01-5.98 (m, 1H), 5.96 (vt, 2H) [2.7], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 2.99-2.87 (m, 1H), 2.77-2.65 (m, 1H), 2.50 (t, 2H) [7.7], 1.62-1.19 (m, 20H)	(C _q): 135.8, 127.1, 126.5, 123.7 (CH): 126.5, 126.3, 126.2, 126.1, 125.6, 125.4, 125.3, 124.0, 123.8, 121.9, 121.5, 117.3, 113.7, 104.1, 103.9, 102.6, 99.2 (CH ₂): 30.4, 30.1, 30.0, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 28.0

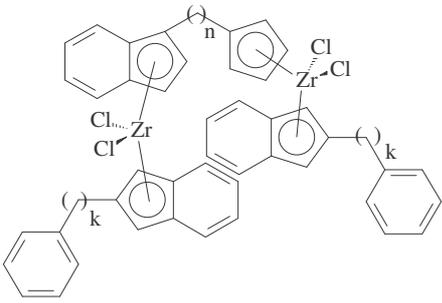
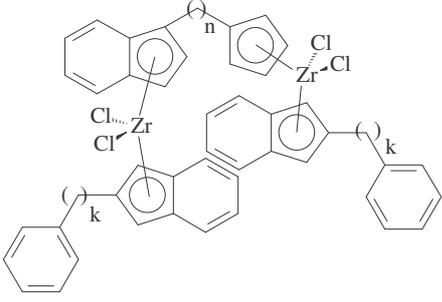
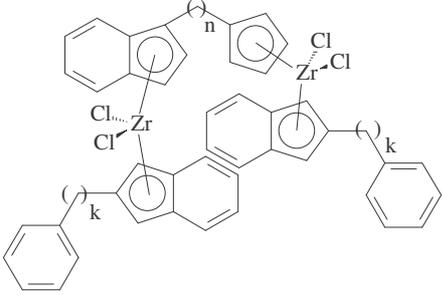
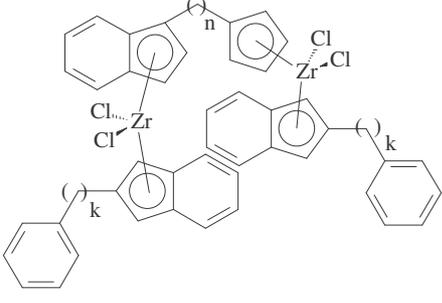
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>76 (n = 2)</p>	7.69-7.11 (m, 12H), 6.27 (s, 2H), 6.18 (d, 1H) [2.1], 5.96 (d, 1H) [2.0], 5.77-5.70 (m, 2H), 5.68 (d, 1H) [3.1], 5.61-5.58 (m, 2H), 5.22 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 3.05-2.58 (m, 4H), 2.35 (s, 3H), 2.19 (s, 3H)	(C _q): 140.2, 139.3, 134.4, 128.1, 126.9, 126.0, 123.3 (CH): 126.6, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.5, 118.9, 117.1, 117.0, 114.3, 114.0, 105.1, 104.8, 104.2, 104.1, 99.8 (CH ₂): 30.3, 28.7 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>77 (n = 3)</p>	7.65-7.08 (m, 12H), 6.25-6.23 (m, 2H), 6.15 (d, 1H) [2.2], 5.94 (d, 1H) [2.2], 5.87-5.78 (m, 2H), 5.81 (d, 1H) [3.1], 5.61-5.56 (m, 2H), 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.8], 2.90-2.82 (m, 1H), 2.74-2.60 (m, 1H), 2.55 (t, 2H) [7.6], 2.31 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.79-1.60 (m, 2H)	(C _q): 140.6, 139.2, 134.8, 128.1, 127.1, 126.1, 125.6, 123.9 (CH): 126.5, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 119.1, 117.3, 117.2, 114.0, 113.9, 105.9, 104.9, 104.1, 104.0, 99.7 (CH ₂): 29.9, 29.6, 27.6 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>78 (n = 4)</p>	7.60-7.01 (m, 12H), 6.13-6.11 (m, 2H), 6.03 (d, 1H) [2.2], 5.85 (d, 1H) [2.2], 5.74-5.68 (m, 3H), 5.52-5.49 (m, 1H), 5.45-5.42 (m, 1H), 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.82-2.72 (m, 1H), 2.61-2.50 (m, 1H), 2.48-2.36 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.43-1.27 (m, 4H)	(C _q): 140.4, 139.0, 135.0, 128.1, 127.0, 125.9, 125.5, 124.3 (CH): 126.4, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.5, 118.9, 117.2, 117.1, 114.2, 113.8, 104.9, 104.7, 104.0, 103.9, 99.5 (CH ₂): 29.9, 29.5, 29.3, 27.6 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>79 (n = 5)</p>	7.64-7.03 (m, 12H), 6.15 (s, 2H), 6.06 (d, 1H) [2.0], 5.86 (d, 1H) [2.0], 5.73-5.69 (m, 2H), 5.70 (d, 1H) [3.0], 5.54-5.50 (m, 1H), 5.48-5.45 (m, 1H), 5.12 (d, 1H) [2.9], 2.79-2.70 (m, 1H), 2.60-2.51 (m, 1H), 2.38 (t, 2H) [7.7], 2.22 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.47-1.13 (m, 6H)	(C _q): 140.4, 138.7, 135.1, 128.0, 126.8, 125.8, 125.5, 125.4, 124.5 (CH): 126.3, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 123.5, 118.8, 117.1, 114.0, 113.7, 104.8, 104.6, 103.9, 99.5 (CH ₂): 29.7, 29.5, 29.2, 28.8, 27.7 (CH ₃): 17.3, 17.2

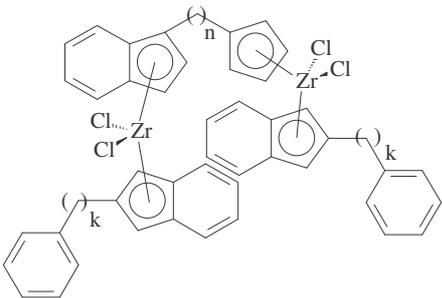
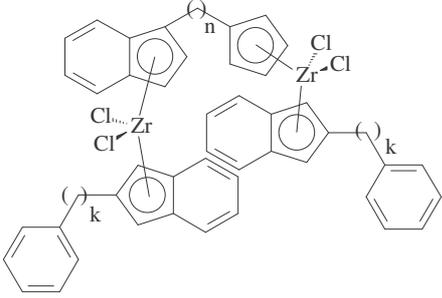
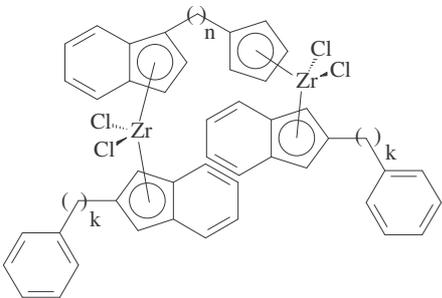
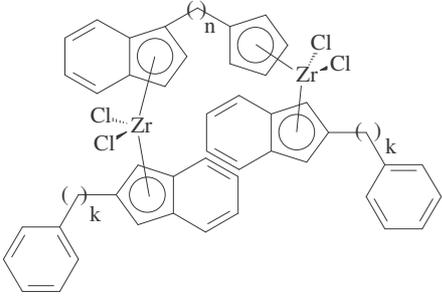
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>80 (n = 6)</p>	7.62-7.02 (m, 12H), 6.14 (s, 2H), 6.04 (d, 1H), 5.84 (d, 1H), 5.70-5.66 (m, 3H), 5.48-5.46 (m, 2H), 5.08 (d, 1H) [2.6], 2.78-2.70 (m, 1H), 2.59-2.51 (m, 1H), 2.35 (t, 2H) [7.5], 2.22 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.47-1.13 (m, 8H)	(C _q): 140.4, 139.0, 135.5, 128.0, 127.0, 126.0, 125.4, 124.8 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 123.6, 118.9, 117.1, 114.0, 113.9, 104.8, 104.7, 103.9, 99.5 (CH ₂): 30.1, 29.8, 29.7, 29.0, 28.8, 27.9 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>81 (n = 8)</p>	7.69-7.12 (m, 12H), 6.25 (s, 2H), 6.16 (d, 1H) [2.2], 5.84 (d, 1H) [2.2], 5.83 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (d, 1H) [3.1], 5.59 (vt, 2H) [2.7], 5.20 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.93-2.83 (m, 1H), 2.69-2.56 (m, 1H), 2.47 (t, 2H) [7.7], 2.33 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.52-1.21 (m, 12H)	(C _q): 140.2, 139.1, 135.7, 128.1, 127.1, 126.0, 125.3, 124.1 (CH): 126.4, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH ₂): 30.4, 29.9, 29.4, 29.2, 29.1, 28.1 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>82 (n = 9)</p>	7.71-7.18 (m, 12H), 6.26 (s, 2H), 6.17 (d, 1H) [1.8], 5.97 (d, 1H) [1.8], 5.85 (vt, 2H) [2.6], 5.81 (d, 1H) [3.1], 5.60 (vt, 2H) [2.7], 5.22 (d, 1H) [3.1], 2.94-2.85 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 1H), 2.48 (t, 2H) [7.7], 2.34 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.53-1.20 (m, 14H)	(C _q): 140.4, 140.0, 135.7, 128.0, 127.1, 126.0, 125.3, 124.9 (CH): 126.4, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH ₂): 30.4, 29.9, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.1 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>83 (n = 10)</p>	7.60-7.03 (m, 12H), 6.14 (s, 2H), 6.04 (d, 1H) [2.1], 5.84 (d, 1H) [2.1], 5.72 (vt, 2H) [2.7], 5.68 (d, 1H) [3.1], 5.47 (vt, 2H) [2.7], 5.09 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.81-2.72 (m, 1H), 2.62-2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 2H) [7.7], 2.21 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.48-1.08 (m, 16H)	(C _q): 140.4, 139.0, 135.7, 128.0, 127.2, 125.9, 125.4, 125.0 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.0, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH ₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.1 (CH ₃): 17.4, 17.3

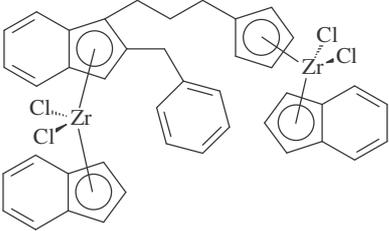
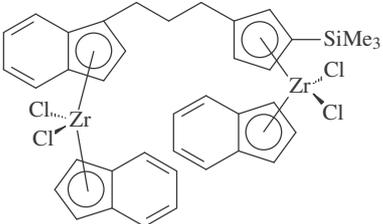
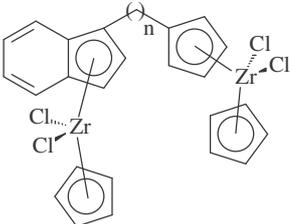
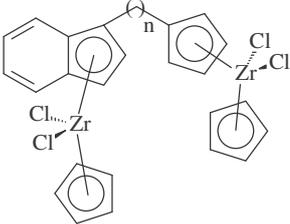
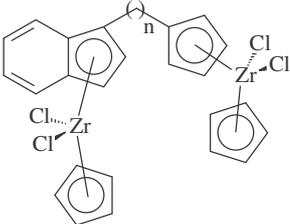
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>84 (n = 11)</p>	7.69-7.18 (m, 12H), 6.26 (s, 2H), 6.16 (d, 1H) [2.1], 5.97 (d, 1H) [2.1], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (d, 1H) [2.9], 5.60 (vt, 2H) [2.7], 5.21 (d, 1H) [2.9], 2.97-2.85 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 1H), 2.49 (t, 2H) [7.6], 2.34 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.56-1.20 (m, 18H)	(C _q): 140.3, 139.0, 135.8, 128.1, 127.2, 125.9 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.0, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH ₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.1 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>85 (n = 12)</p>	7.63-7.17 (m, 12H), 6.26 (s, 2H), 6.17 (d, 1H) [2.2], 5.97 [2.7], 5.81 (d, 1H) [3.1], 5.60 (vt, 2H) [2.7], 5.22 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.96-2.85 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 1H), 2.49 (t, 2H) [7.6], 2.35 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.58-1.20 (m, 20H)	(C _q): 140.4, 139.0, 135.8, 128.1, 127.1, 125.9 (CH): 126.4, 125.5, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 123.7, 119.0, 117.2, 114.1, 104.9, 104.8, 104.0, 99.6 (CH ₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.1 (CH ₃): 17.4, 17.3
 <p>86 (n = 2)</p>	7.68-7.06 (m, 22H), 6.35 (s, 2H), 6.27 (d, 1H) [2.0], 6.01 (d, 1H) [2.0], 5.78-5.70 (m, 2H), 5.67 (d, 1H) [3.1], 5.61-5.585 (m, 2H), 5.20 (d, 1H) [3.1], 4.05 (s, 2H), 3.92 (d, 1H) [15.5], 3.80 (d, 1H) [15.4], 3.08-2.61 (m, 4H)	(C _q): 142.9, 141.9, 139.7, 139.6, 134.5, 128.1, 127.1, 126.2, 125.2, 123.5 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 126.3, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.5, 119.1, 117.4, 117.3, 114.3, 114.0, 104.4, 104.1, 103.6, 99.8 (CH ₂): 37.9, 37.8, 30.3, 28.7
 <p>87 (n = 3)</p>	7.71-7.04 (m, 22H), 6.33 (s, 2H), 6.24 (d, 1H) [2.0], 6.00 (d, 1H) [2.0], 5.87-5.78 (m, 3H), 5.61-5.55 (m, 2H), 5.17 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 4.03 (s, 2H), 3.91 (d, 1H) [15.6], 3.79 (d, 1H) [15.5], 2.94-2.84 (m, 1H), 2.75-2.64 (m, 1H), 2.59 (t, 2H) [7.7], 1.85-1.61 (m, 2H)	(C _q): 142.8, 141.8, 139.7, 139.6, 134.8, 128.2, 127.1, 126.2, 125.1, 124.1 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 126.3, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.6, 119.1, 117.3, 114.0, 113.9, 104.3, 104.2, 103.5, 99.8 (CH ₂): 37.8, 37.7, 29.9, 29.6, 27.6

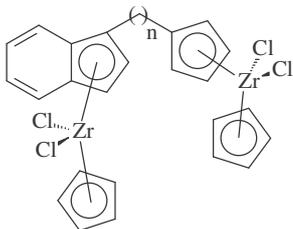
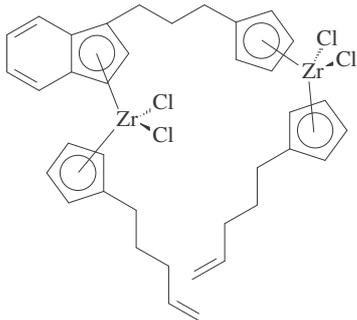
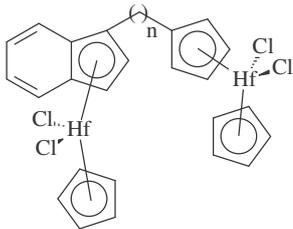
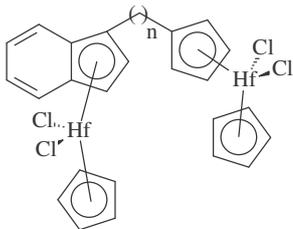
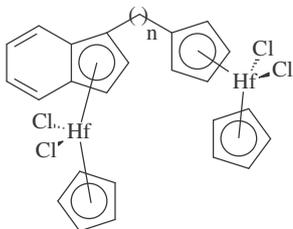
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}}$
 <p>88 (n = 4)</p>	7.58-6.98 (m, 22H), 6.24 (s, 2H), 6.14 (d, 1H) [2.0], 5.94 (d, 1H) [2.0], 5.78-5.71 (m, 3H), 5.53-5.44 (m, 2H), 5.23 (d, 1H) [3.0], 3.96 (s, 2H), 3.84 (d, 1H) [15.6], 3.72 (d, 1H) [15.6], 2.85-2.73 (m, 1H), 2.62-2.50 (m, 1H), 2.45 (t, 2H) [7.7], 1.61-1.30 (m, 4H)	(C _q): 142.8, 141.7, 139.8, 139.7, 135.3, 128.2, 127.2, 126.2, 125.1, 124.6 (CH): 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 126.6, 126.5, 126.4, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 123.6, 119.1, 117.3, 114.1, 113.8, 104.3, 104.2, 103.5, 99.8 (CH ₂): 37.9, 37.8, 30.0, 29.6, 29.4, 27.7
 <p>89 (n = 5)</p>	7.73-7.11 (m, 22H), 6.37 (s, 2H), 6.29 (d, 1H) [2.1], 6.06 (d, 1H) [2.0], 5.88-5.83 (m, 2H), 5.84 (d, 1H) [3.2], 5.65-5.58 (m, 2H), 5.23 (d, 1H) [3.1], 4.09 (s, 2H), 3.97 (d, 1H) [15.6], 3.85 (d, 1H) [15.7], 3.01-2.87 (m, 1H), 2.76-2.62 (m, 1H), 2.53 (t, 2H) [7.7], 1.62-1.26 (m, 6H)	(C _q): 142.7, 141.6, 139.7, 139.6, 135.4, 128.0, 127.0, 125.9, 125.0, 124.2 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 126.3, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 119.0, 117.3, 114.1, 113.8, 104.2, 104.1, 103.5, 99.7 (CH ₂): 37.8, 37.7, 29.8, 29.6, 29.4, 28.8, 27.8
 <p>90 (n = 6)</p>	7.74-6.94 (m, 22H), 6.21 (s, 2H), 6.12 (dd, 1H) [2.2; 0.7], 5.90 (dd, 1H) [2.2; 0.7], 5.73-5.68 (m, 2H), 5.67 (d, 1H) [3.1], 5.47-5.43 (m, 2H), 5.07 (dd, 1H) [3.1; 0.8], 3.93 (s, 2H), 3.81 (d, 1H) [15.5], 3.69 (d, 1H) [15.3], 2.82-2.72 (m, 1H), 2.56-2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 2H) [7.8], 1.52-1.15 (m, 8H)	(C _q): 142.8, 141.7, 139.8, 139.7, 135.8, 128.1, 127.0, 125.9, 125.0, 124.3 (CH): 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 114.0, 104.2, 104.1, 103.5, 99.8 (CH ₂): 37.9, 37.8, 30.2, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0
 <p>91 (n = 8)</p>	7.66-7.04 (m, 22H), 6.32 (s, 2H), 6.23 (d, 1H) [1.9], 6.01 (d, 1H) [1.9], 5.83 (vt, 2H) [2.7], 5.79 (d, 1H) [3.1], 5.57 (vt, 2H) [2.7], 5.18 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 4.04 (s, 2H), 3.92 (d, 1H) [15.5], 3.80 (d, 1H) [15.4], 2.97-2.85 (m, 1H), 2.67-2.56 (m, 1H), 2.47 (t, 2H) [7.7], 1.52-1.15 (m, 12H)	(C _q): 142.7, 141.7, 139.8, 139.7, 135.8, 128.1, 127.0, 125.9, 125.1, 124.2 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.4, 126.3, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.1, 117.3, 114.0, 104.3, 104.2, 103.5, 99.7 (CH ₂): 37.8, 37.7, 30.3, 30.0, 29.9, 29.4, 29.2, 29.1, 28.0

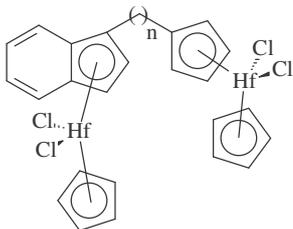
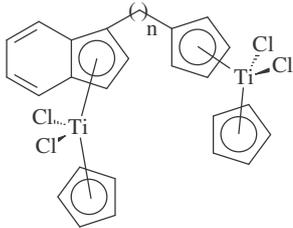
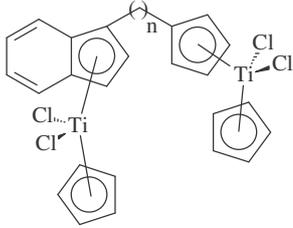
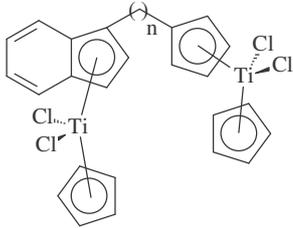
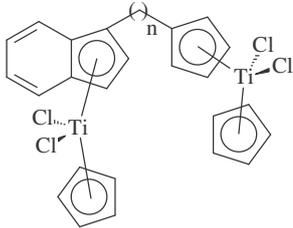
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>92 (n = 9)</p>	7.69-7.06 (m, 22H), 6.34 (s, 2H), 6.23 (d, 1H) [2.1], 6.02 (d, 1H) [2.1], 5.84 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (d, 1H) [3.1], 5.58 (vt, 2H) [2.7], 5.19 (d, 1H) [3.1], 4.05 (s, 2H), 3.93 (d, 1H) [15.4], 3.81 (d, 1H) [15.1], 2.98-2.86 (m, 1H), 2.69-2.57 (m, 1H), 2.48 (t, 2H) [7.7], 1.53-1.19 (m, 14H)	(C _q): 142.9, 141.8, 139.7, 135.8, 128.0, 127.0, 126.0, 124.3 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.4, 126.3, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.1, 117.3, 114.0, 114.0, 104.2, 104.1, 103.5, 99.8 (CH ₂): 37.8, 37.7, 30.4, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 28.1
 <p>93 (n = 10)</p>	7.64-6.97 (m, 22H), 6.24 (s, 2H), 6.15 (d, 1H) [2.0], 5.94 (d, 1H) [2.0], 5.76 (vt, 2H) [2.6], 5.72 (d, 1H) [3.0], 5.50 (vt, 2H) [2.6], 5.11 (d, 1H) [2.9], 3.97 (s, 2H), 3.85 (d, 1H) [15.3], 3.73 (d, 1H) [15.7], 2.88-2.76 (m, 1H), 2.69-2.48 (m, 1H), 2.41 (t, 2H) [7.6], 1.61-1.07 (m, 16H)	(C _q): 142.6, 141.5, 139.7, 139.6, 135.8, 128.0, 127.1, 126.0, 125.4, 125.1 (CH): 128.8, 128.7, 128.4, 128.3, 126.4, 126.3, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.6, 119.0, 117.2, 114.0, 104.1, 103.4, 99.7 (CH ₂): 37.8, 37.7, 30.3, 29.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 28.0, 27.7
 <p>94 (n = 11)</p>	7.71-7.07 (m, 22H), 6.34 (s, 2H), 6.24 (d, 1H) [2.2], 6.03 (d, 1H) [2.2], 5.85 (vt, 2H) [2.7], 5.80 (d, 1H) [3.1], 5.59 (vt, 2H) [2.6], 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 4.06 (s, 2H), 3.94 (d, 1H) [15.5], 3.82 (d, 1H) [15.3], 2.99-2.87 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 1H), 2.49 (t, 2H) [7.6], 1.60-1.17 (m, 18H)	(C _q): 142.8, 141.7, 139.8, 139.7, 135.9, 128.1, 127.1, 126.0, 125.4, 125.1 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 126.3, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 104.2, 103.5, 99.8 (CH ₂): 37.8, 37.7, 30.5, 30.1, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.1
 <p>95 (n = 12)</p>	7.72-7.06 (m, 22H), 6.34 (s, 2H), 6.24 (d, 1H) [2.0], 6.03 (d, 1H) [2.2], 5.85 (vt, 2H) [2.7], 5.81 (d, 1H) [3.1], 5.59 (vt, 2H) [2.7], 5.19 (dd, 1H) [3.1; 0.5], 4.06 (s, 2H), 3.94 (d, 1H) [15.5], 3.82 (d, 1H) [15.5], 2.97-2.87 (m, 1H), 2.71-2.58 (m, 1H), 2.50 (t, 2H) [7.7], 1.61-1.18 (m, 20H)	(C _q): 142.8, 141.7, 139.8, 139.7, 135.9, 128.1, 127.1, 126.0, 125.5, 125.0 (CH): 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 126.5, 126.4, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 104.2, 103.5, 99.7 (CH ₂): 37.8, 37.7, 30.5, 30.1, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.1

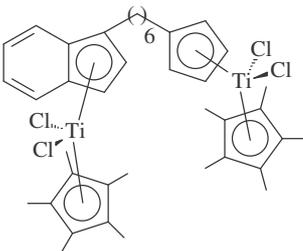
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>96 (n = 4, k = 2)</p>	7.58-6.95 (m, 22H), 6.13 (s, 2H), 6.02 (d, 1H) [2.2], 5.84 (d, 1H) [2.2], 5.74-5.67 (m, 2H), 5.66 (d, 1H) [3.1], 5.51-5.38 (m, 2H), 5.05 (dd, 1H) [3.1, 0.7], 2.95-2.48 (m, 10H), 2.52 (t, 2H) [7.0], 1.56-1.31 (m, 4H)	(C _q): 143.8, 142.7, 141.1, 135.2, 127.1, 124.5 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.5, 126.0, 125.9, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.6, 119.5, 117.8, 117.7, 114.6, 114.4, 104.4, 104.2, 103.6, 100.2 (CH ₂): 37.0, 36.8, 34.2, 34.1, 30.4, 30.1, 29.8, 28.1
 <p>97 (n = 5, k = 2)</p>	7.74-7.08 (m, 22H), 6.30 (s, 2H), 6.21 (d, 1H) [2.1], 5.99 (d, 1H) [2.1], 5.88-5.84 (m, 2H), 5.82 (d, 1H) [3.1], 5.64-5.57 (m, 2H), 5.22 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 3.10-2.59 (m, 10H), 2.52 (t, 2H) [7.7], 1.57-1.25 (m, 6H)	(C _q): 143.8, 142.6, 141.1, 135.4, 128.1, 127.0, 125.8, 125.0, 124.9 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.4, 126.0, 125.9, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.6, 119.1, 117.3, 117.2, 114.1, 113.8, 103.8, 103.7, 103.0, 99.7 (CH ₂): 36.5, 36.3, 33.7, 33.5, 29.7, 29.6, 29.3, 28.2, 27.7
 <p>98 (n = 6, k = 2)</p>	7.61-6.92 (m, 22H), 6.13 (s, 2H), 6.03 (d, 1H) [2.0], 5.82 (d, 1H) [2.0], 5.69-5.66 (m, 2H), 5.64 (d, 1H) [2.9], 5.47-5.43 (m, 2H), 5.06 (d, 1H) [2.9], 2.92-2.39 (m, 10H), 2.34 (t, 2H) [7.7], 1.51-1.11 (m, 8H)	(C _q): 143.8, 142.7, 141.1, 135.7, 128.1, 126.9, 125.8, 125.0 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.5, 126.1, 126.0, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.3, 114.1, 114.0, 103.8, 103.1, 99.7 (CH ₂): 36.5, 36.3, 33.7, 33.6, 30.1, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0
 <p>99 (n = 10, k = 2)</p>	7.70-6.92 (m, 22H), 6.12 (s, 2H), 6.02 (d, 1H) [2.2], 5.81 (d, 1H) [2.2], 5.70 (vt, 2H) [2.7], 5.65 (d, 1H) [3.1], 5.45 (vt, 2H) [2.7], 5.05 (dd, 1H) [3.1; 0.7], 2.91-2.39 (m, 10H), 2.35 (t, 2H) [7.7], 1.54-1.05 (m, 16H)	(C _q): 143.8, 142.7, 141.1, 135.8, 128.1, 127.2, 126.0, 125.0 (CH): 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 126.1, 126.0, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 103.8, 103.7, 103.1, 99.7 (CH ₂): 36.5, 36.3, 33.7, 33.6, 30.4, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.2

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>100 (n = 4, k = 3)</p>	7.54-6.98 (m, 22H), 6.16 (s, 2H), 6.04 (d, 1H) [2.1], 5.87 (d, 1H) [2.1], 5.72-5.66 (m, 3H), 5.50-5.41 (m, 2H), 5.09 (d, 1H) [3.1], 2.81-2.20 (m, 12H), 1.78-1.30 (m, 8H)	(C _q): 144.6, 143.3, 141.8, 135.2, 128.0, 127.1, 126.0 (CH): 128.4, 128.3, 126.5, 125.8, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.6, 119.2, 117.3, 114.2, 114.1, 103.9, 103.2, 99.6 (CH ₂): 35.6, 35.5, 32.1, 32.0, 31.4, 31.2, 29.9, 29.6, 29.4, 27.6
 <p>101 (n = 5, k = 3)</p>	7.79-7.17 (m, 22H), 6.38 (s, 2H), 6.29 (d, 1H) [2.1], 6.08 (d, 1H) [2.1], 5.92-5.84 (m, 3H), 5.71-5.62 (m, 2H), 5.32 (d, 1H) [3.0], 3.01-2.51 (m, 12H), 2.02-1.80 (m, 4H), 1.65-1.31 (m, 6H)	(C _q): 144.4, 143.1, 141.7, 135.2, 128.0, 127.0, 125.8, 125.0, 124.8 (CH): 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 126.3, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 123.5, 119.1, 117.2, 117.1, 114.1, 113.8, 103.9, 103.8, 103.0, 99.5 (CH ₂): 35.5, 35.4, 32.0, 31.9, 31.3, 31.1, 29.7, 29.6, 29.3, 28.8, 27.7
 <p>102 (n = 6, k = 3)</p>	7.60-6.97 (m, 22H), 6.18 (s, 2H), 6.06 (d, 1H) [2.0], 5.87 (d, 1H) [2.0], 5.71-5.68 (m, 2H), 5.67 (d, 1H) [3.1], 5.49-5.46 (m, 2H), 5.12 (d, 1H) [2.9], 2.81-2.30 (m, 12H), 1.80-1.62 (m, 4H), 1.48-1.11 (m, 8H)	(C _q): 144.5, 143.2, 141.8, 135.7, 128.0, 127.1, 125.9, 124.9 (CH): 128.4, 128.3, 126.4, 125.8, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.1, 117.2, 114.1, 114.0, 104.0, 103.9, 103.2, 99.6 (CH ₂): 35.6, 35.5, 32.2, 32.1, 31.4, 31.2, 30.2, 29.9, 29.8, 29.1, 28.9, 28.0
 <p>103 (n = 10, k = 3)</p>	7.56-6.98 (m, 22H), 6.19 (s, 2H), 6.07 (d, 1H) [2.0], 5.88 (d, 1H) [2.0], 5.73-5.70 (m, 2H), 5.68 (d, 1H) [3.0], 5.49-5.47 (m, 2H), 5.11 (d, 1H) [3.0], 2.90-2.33 (m, 12H), 1.86-1.13 (m, 20H)	(C _q): 144.5, 143.2, 141.8, 135.9, 128.0, 125.9, 125.4 (CH): 128.4, 128.3, 128.2, 126.4, 125.8, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 123.7, 119.0, 117.2, 114.0, 103.9, 103.8, 103.1, 99.6 (CH ₂): 35.6, 35.5, 32.1, 32.0, 31.4, 31.2, 30.7, 30.6, 30.0, 29.5, 29.4, 29.3, 28.0, 27.9

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">104</p>	7.61-6.94 (m, 17H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.38-6.36 (m, 2H), 6.07 (t, 1H) [3.3], 5.87-5.68 (m, 7H), 3.73 (d, 1H) [16.1], 3.65 (d, 1H) [16.1], 2.81-2.72 (m, 1H), 2.64-2.52 (m, 1H), 2.41 (t, 2H) [7.7], 1.52-1.14 (m, 2H)	(C _q): 139.2, 138.7, 134.8, 128.4, 127.4, 126.5, 122.0, 120.2 (CH): 128.9, 128.5, 126.4, 126.1, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.7, 124.2, 124.0, 120.2, 119.1, 117.0, 116.7, 114.2, 113.5, 105.5, 103.5, 102.8, 102.5, 101.0 (CH ₂): 35.3, 30.1, 29.9, 25.7
 <p style="text-align: center;">105</p>	7.60-7.45 (m, 5H), 7.27-7.09 (m, 7H), 6.68 (t, 1H) [3.3], 6.43-6.36 (m, 3H), 6.28-6.25 (m, 1H), 6.22-6.14 (m, 2H), 5.94-5.91 (m, 1H), 5.75 (d, 1H) [3.1], 5.66-5.60 (m, 2H), 2.92-2.66 (m, 2H), 2.53-2.39 (m, 2H), 1.80-1.59 (m, 2H), 0.21 (s, 3H)	(C _q): 138.5, 128.1, 127.5, 127.3, 122.7 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 124.1, 123.7, 121.7, 121.5, 117.5, 117.4, 104.1, 103.9, 103.1, 102.5, 99.1 (CH ₂): 30.0, 29.8, 27.6 (CH ₃): 0.1 (Si): -5.8
 <p style="text-align: center;">106 (n = 4)</p>	7.62-7.57 (m, 2H), 7.27-7.23 (m, 2H), 6.63 (d, 1H) [3.2], 6.43 (s, 5H), 6.31-6.27 (m, 2H), 6.29 (dd, 1H) [3.1; 0.4], 6.18 (vt, 2H) [2.6], 6.10 (s, 5H), 3.01-2.87 (m, 2H), 2.68-2.62 (m, 2H), 1.73-1.61 (m, 4H)	(C _q): 135.0, 126.1, 125.2, 122.2 (CH): 126.0, 125.5, 125.4, 124.1, 124.0, 117.1, 117.0, 116.2, 115.6, 112.7, 112.3, 97.3 (CH ₂): 30.3, 29.8, 29.5, 27.6
 <p style="text-align: center;">107 (n = 5)</p>	7.64-7.59 (m, 2H), 7.28-7.21 (m, 2H), 6.60 (d, 1H) [3.2], 6.44 (s, 5H), 6.31-6.28 (m, 3H), 6.17 (vt, 2H) [2.6], 6.12 (s, 5H), 3.02-2.84 (m, 2H), 2.61 (vt, 2H) [7.6], 1.73-1.35 (m, 6H)	(C _q): 135.1, 126.1, 125.1, 122.5 (CH): 125.9, 125.5, 125.3, 124.0, 117.1, 117.0, 116.1, 115.6, 112.7, 112.3, 97.3 (CH ₂): 30.1, 29.8, 29.5, 28.9, 27.6
 <p style="text-align: center;">108 (n = 6)</p>	7.64-7.58 (m, 2H), 7.29-7.23 (m, 2H), 6.63 (d, 1H) [3.1], 6.44 (s, 5H), 6.31-6.28 (m, 3H), 6.17 (vt, 2H) [2.3], 6.11 (s, 5H), 3.04-2.81 (m, 2H), 2.60 (vt, 2H) [7.6], 1.67-1.33 (m, 8H)	(C _q): 135.1, 126.2, 125.2, 122.5 (CH): 125.9, 125.5, 125.3, 124.1, 124.0, 117.0, 116.2, 115.6, 112.6, 112.5, 97.4 (CH ₂): 30.4, 30.0, 29.9, 29.1, 28.9, 27.8

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>109 (n = 10)</p>	7.64-7.59 (m, 2H), 7.31-7.21 (m, 2H), 6.64 (d, 1H) [3.2], 6.44 (s, 5H), 6.31-6.28 (m, 3H), 6.21 (vt, 2H) [2.6], 6.12 (s, 5H), 3.03-2.84 (m, 2H), 2.61 (vt, 2H) [7.6], 1.70-1.23 (m, 16H)	(C _q): 135.5, 126.3, 125.1, 122.7 (CH): 125.9, 125.5, 125.3, 124.1, 124.0, 117.0, 116.1, 115.6, 112.6, 97.5 (CH ₂): 30.6, 30.1, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 27.9, 27.7
 <p>110</p>	7.70-7.52 (m, 2H), 7.30-7.21 (m, 2H), 6.66 (d, 1H) [3.2], 6.40 (dd, 1H) [3.3; 0.3], 6.29-6.18 (m, 8H), 6.05-6.00 (m, 1H), 5.85-5.73 (m, 5H), 5.04-4.94 (m, 4H), 3.05-2.47 (m, 8H), 2.09-2.01 (m, 4H), 2.00-1.44 (m, 6H)	(C _q): 134.8, 134.6, 134.3, 125.2, 121.3 (CH): 138.1, 125.8, 125.5, 125.2, 123.8, 123.7, 117.6, 116.7, 116.5, 116.4, 116.3, 113.8, 113.1, 112.4, 112.3, 112.2, 97.1 (CH ₂): 114.9, 114.8, 33.2, 33.1, 30.3, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 27.5
 <p>111 (n = 4)</p>	7.63-7.55 (m, 2H), 7.27-7.16 (m, 2H), 6.59 (d, 1H) [3.3], 6.33 (s, 5H), 6.26 (d, 1H) [3.2], 6.19 (vt, 2H) [2.6], 6.08 (vt, 2H) [2.6], 6.01 (s, 5H), 3.05-2.81 (m, 2H), 2.64 (t, 2H) [7.6], 1.69-1.55 (m, 4H)	(C _q): 133.3, 124.8, 119.0 (CH): 125.9, 125.5, 125.1, 124.0, 123.9, 115.6, 115.5, 114.7, 114.2, 111.4, 111.2, 94.7 (CH ₂): 30.5, 29.8, 29.7, 27.4
 <p>112 (n = 5)</p>	7.64-7.55 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 2H), 6.59 (d, 1H) [3.2], 6.35 (s, 5H), 6.26 (d, 1H) [3.2], 6.18 (vt, 2H) [2.7], 6.07 (vt, 2H) [2.6], 6.01 (s, 5H), 3.06-2.80 (m, 2H), 2.64 (t, 2H) [7.6], 1.72-1.31 (m, 6H)	(C _q): 133.2, 124.9, 124.7, 119.3 (CH): 125.8, 125.5, 125.1, 124.1, 124.0, 115.6, 115.5, 114.7, 114.2, 111.3, 111.2, 94.9 (CH ₂): 30.6, 30.0, 29.9, 29.2, 29.0, 27.7
 <p>113 (n = 6)</p>	7.62-7.54 (m, 2H), 7.25-7.16 (m, 2H), 6.59 (d, 1H) [3.2], 6.35 (s, 5H), 6.25 (dd, 1H) [3.2; 0.7], 6.19 (vt, 2H) [2.6], 6.07 (vt, 2H) [2.6], 6.00 (s, 5H), 3.00-2.84 (m, 2H), 2.62 (t, 2H) [7.6], 1.65-1.23 (m, 8H)	(C _q): 132.9, 125.0, 124.7, 119.2 (CH): 125.8, 125.5, 125.2, 124.0, 123.9, 115.6, 115.5, 114.7, 114.2, 111.4, 111.2, 94.8 (CH ₂): 30.3, 29.7, 29.6, 29.0, 27.6

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p>114 (n = 10)</p>	7.52-7.44 (m, 2H), 7.24-7.15 (m, 2H), 6.62 (d, 1H) [3.2], 6.36 (s, 5H), 6.27 (d, 1H) [3.3], 6.21-6.19 (m, 2H), 6.11 (vt, 2H) [2.3], 6.03 (s, 5H), 3.04-2.83 (m, 2H), 2.66 (t, 2H) [7.5], 1.71-1.07 (m, 16H)	(C _q): 133.6, 125.0, 119.2 (CH): 125.9, 125.6, 125.3, 124.0, 123.9, 115.8, 114.9, 114.5, 111.5, 95.2 (CH ₂): 31.1, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 28.2, 28.0
 <p>115 (n = 3)</p>	7.60-7.48 (m, 2H), 7.28-7.19 (m, 2H), 6.55-6.49 (m, 2H), 6.45 (s, 5H), 6.33-6.27 (m, 4H), 6.08 (s, 5H), 3.07-2.96 (m, 1H), 2.87-2.75 (m, 1H), 2.51 (t, 2H) [7.7], 1.70-1.49 (m, 2H)	(C _q): 138.7, 130.2, 129.2, 127.4 (CH): 127.9, 127.3, 126.3, 126.0, 124.5, 122.8, 122.7, 120.5, 119.6, 115.8, 115.7, 104.6 (CH ₂): 30.7, 29.2, 28.5
 <p>116 (n = 8)</p>	7.60-7.47 (m, 2H), 7.28-7.21 (m, 2H), 6.53-6.48 (m, 2H), 6.45 (s, 5H), 6.33 (vt, 2H) [2.6], 6.25 (vt, 2H) [2.6], 6.08 (s, 5H), 3.07-2.95 (m, 1H), 2.89-2.77 (m, 1H), 2.60 (t, 2H) [7.7], 1.60-1.18 (m, 12H)	(C _q): 139.6, 131.1, 129.4, 127.7 (CH): 127.8, 127.2, 126.3, 126.0, 124.5, 122.8, 120.4, 119.6, 115.9, 105.2 (CH ₂): 30.9, 30.2, 29.8, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0
 <p>117 (n = 9)</p>	7.60-7.48 (m, 2H), 7.28-7.19 (m, 2H), 6.52-6.49 (m, 2H), 6.45 (s, 5H), 6.34-6.31 (m, 2H), 6.26-6.23 (m, 2H), 6.09 (s, 5H), 3.08-2.96 (m, 1H), 2.89-2.77 (m, 1H), 2.60 (t, 2H) [7.7], 1.61-1.12 (m, 14H)	(C _q): 139.6, 131.1, 129.5, 127.6 (CH): 127.8, 127.2, 126.3, 126.0, 124.5, 122.8, 122.7, 120.4, 119.6, 116.0, 115.9, 105.2 (CH ₂): 30.9, 30.2, 29.8, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0
 <p>118 (n = 10)</p>	7.61-7.48 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 2H), 6.54-6.48 (m, 2H), 6.45 (s, 5H), 6.33 (vt, 2H) [2.6], 6.25 (vt, 2H) [2.6], 6.08 (s, 5H), 3.08-2.96 (m, 1H), 2.89-2.77 (m, 1H), 2.61 (t, 2H) [7.7], 1.61-1.13 (m, 16H)	(C _q): 139.6, 131.1, 129.5, 127.7 (CH): 127.8, 127.2, 126.3, 126.0, 124.5, 122.8, 120.4, 119.6, 115.9, 105.2 (CH ₂): 31.0, 30.3, 29.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1

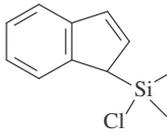
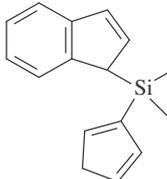
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">119</p>	7.57-7.52 (m, 1H), 7.19-6.94 (m, 3H), 5.90-5.86 (m, 3H), 5.82 (vt, 2H) [2.8], 5.58 (d, 1H) [2.7], 3.03-2.80 (m, 2H), 2.49 (t, 2H) [7.6], 1.88 (s, 15 H), 1.87 (s, 15H), 1.45-1.08 (m, 8H)	(C _q): 138.9, 129.5, 129.4 (CH): 128.9, 126.5, 125.5, 123.8, 122.4, 115.3, 113.7, 103.8 (CH ₂): 30.5, 30.2, 30.0, 29.3, 29.1 (CH ₃): 13.6, 13.4

a) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

b) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

c) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0).

Tab. A10: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Ligandvorstufen **120** und **121a,b**.

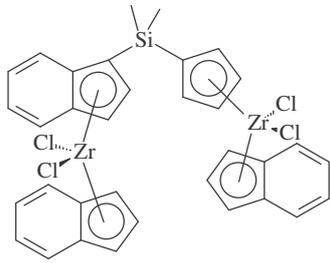
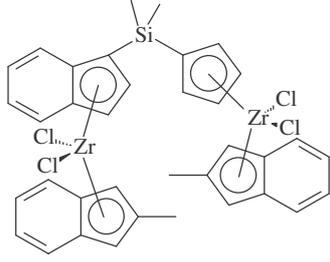
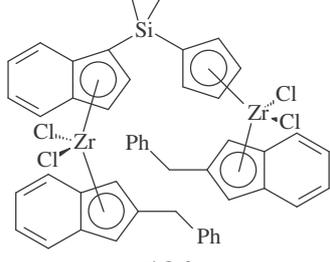
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}$ $^{29}\text{Si-NMR}^{\text{c)}$
 <p style="text-align: center;">120</p>	7.64-7.21 (m, 4H), 7.01-6.98 (m, 1H), 6.02-5.98 (m, 1H), 3.99 (s, 1H), 0.16 (s, 6H)	(C _q): 145.2, 144.9 (CH): 135.5, 129.8, 125.5, 124.1, 123.2, 121.6, 46.6 (CH ₃): 0.1 (Si): 28.0
 <p style="text-align: center;">121a,b</p>	7.77-7.46 (m), 7.23-7.01 (m), 6.94- 6.51 (m), 3.90-3.80 (m), 3.66-3.61 (m), 3.21-3.07 (m), 0.18-0.15 (m), 0.03-0.00 (m)	(C _q): 145.1, 144.5 (CH): 145.5, 143.7, 138.7, 136.0, 135.5, 133.1, 131.2, 129.9, 129.4, 125.5, 125.2, 124.3, 123.9, 123.2, 121.6, 121.3, 46.6 (CH ₂): 45.9, 41.1 (CH ₃): - 3.6, -3.8, -4.5, -5.8 (Si): 5.0, -6.8

a) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

b) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

c) 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0).

Tab. A11: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Metallocenkomplexe **122-124**.

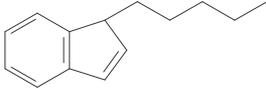
	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)} ^{29}Si -NMR ^{c)}
 <p style="text-align: center;">122</p>	7.67-7.48 (m, 5H), 7.32-7.17 (m, 7H), 6.75-6.71 (m, 2H), 6.62-6.58 (m, 1H), 6.47-6.31 (m, 4H), 6.10-5.96 (m, 4H), 5.87-5.82 (m, 1H), 0.79 (s, 3H), 0.73 (s, 3H)	(C _q): 132.4, 127.9, 127.8, 126.7, 125.5, 114.9 (CH): 130.7, 126.9, 126.8, 126.4, 126.2, 125.9, 125.5, 125.2, 123.3, 119.6, 118.3, 117.9, 109.1, 105.3, 104.4, 103.2, 103.0 (CH ₃): -0.1, -0.5 (Si): -13.1
 <p style="text-align: center;">123</p>	7.63-7.48 (m, 5H), 7.28-7.16 (m, 7H), 6.51-6.49 (m, 1H), 6.35 (d, 1H) [3.2], 6.30-6.28 (m, 1H), 6.13 (d, 1H) [1.6], 6.09 (d, 1H) [1.6], 6.01 (d, 1H) [1.6], 5.93 (d, 1H) [1.6], 5.66-5.64 (m, 1H), 5.57-5.55 (m, 1H), 5.38 (dd, 1H) [3.2; 0.9], 2.26 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 0.73 (s, 3H)	(C _q): 141.3, 138.6, 135.3, 129.2, 125.5, 125.4, 115.1 (CH): 128.0, 126.8, 126.3, 125.8, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 125.0, 124.9, 119.2, 118.8, 106.3, 106.0, 104.8, 104.7, 103.9 (CH ₃): 17.4, 17.3, 0.2, -0.5 (Si): -13.2
 <p style="text-align: center;">124</p>	7.65-7.07 (m, 22H), 6.54-6.51 (m, 1H), 6.37 (d, 1H) [3.2], 6.32-6.29 (m, 1H), 6.26 (d, 1H) [2.0], 6.20 (d, 1H) [2.0], 6.09 (d, 1H) [1.9], 6.03 (d, 1H) [1.9], 5.70-5.67 (m, 1H), 5.55-5.52 (m, 1H), 5.39 (d, 1H) [3.1], 3.98 (s, 2H), 3.82 (s, 2H), 0.82 (s, 3H), 0.80 (s, 3H)	(C _q): 143.4, 141.1, 139.8, 139.7, 134.1, 129.5, 126.8, 126.7, 125.7, 125.0, 115.5 (CH): 129.0, 128.7, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 126.9, 126.4, 125.9, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.0, 119.1, 118.4, 106.4, 105.4, 104.5, 104.3, 103.4 (CH ₂): 37.9, 37.7 (CH ₃): 0.3, -0.6 (Si): -13.0

^{a)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0);

^{c)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0).

Tab. A12: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ligandvorstufen **125** und **126a,b**.

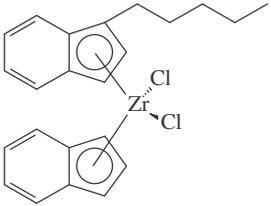
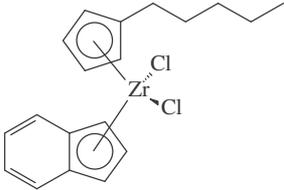
	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)}
 <p style="text-align: center;">125</p>	7.53-7.45 (m, 2H), 7.32-7.25 (m, 2H), 6.95-6.91 (m, 1H), 6.60-6.55 (m, 1H), 3.57-3.54 (m, 1H), 2.13-2.09 (m, 1H), 1.57-1.26 (m, 7H), 1.12 (t, 3H)	(C _q): 148.1, 144.0 (CH): 139.1, 130.5, 126.1, 124.0, 122.6, 121.8, 50.2 (CH ₂): 31.9, 31.1, 25.6, 22.9 (CH ₃): 14.8

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}}$
126a,b	n.b.	n.b.

^{a)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

^{b)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

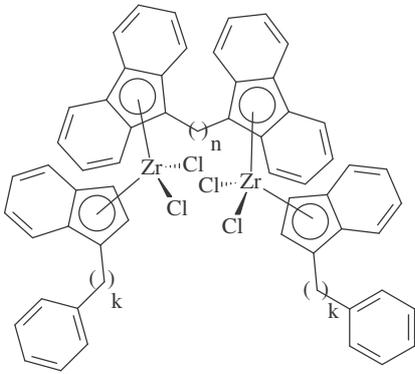
Tab. A13: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Metallocenkomplexe **127** und **128**.

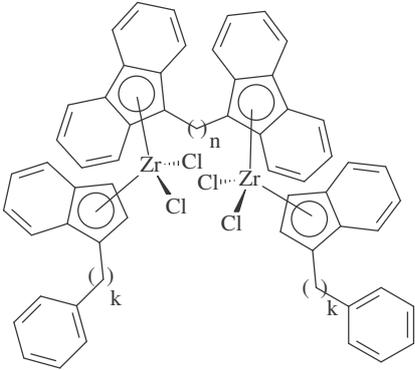
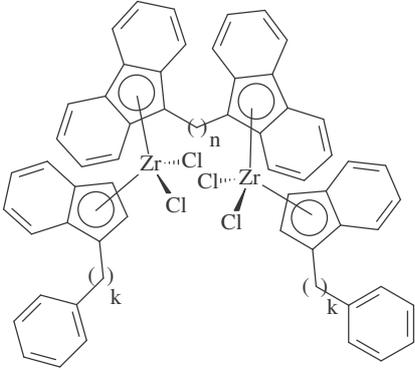
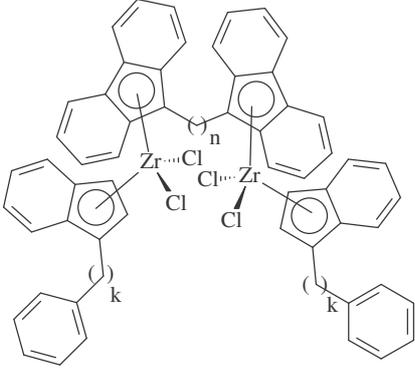
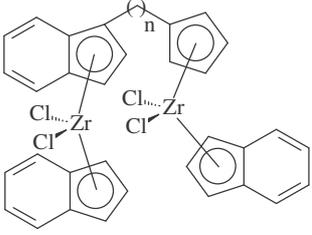
	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}}$ [J(H,H) in Hz]	$^{13}\text{C-NMR}^{\text{b)}}$
 <p>127</p>	7.59-7.42 (m, 4H), 7.25-7.08 (m, 4H), 6.35 (t, 1H) [3.4], 6.15 (d, 1H) [3.2], 6.12-6.10 (m, 1H), 5.93-5.91 (m, 1H), 5.73 (dd, 1H) [3.2; 0.8], 2.91-2.79 (m, 1H), 2.70-2.58 (m, 1H), 1.58-1.17 (m, 6H), 0.78 (t, 3H) [6.7]	(C _q): 127.0, 126.7, 126.5, 124.3 (CH): 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 123.8, 121.8, 121.5, 104.0, 103.8, 99.2 (CH ₂): 31.6, 29.7, 27.9, 22.4 (CH ₃): 13.9
 <p>128</p>	7.60-7.56 (m, 2H), 7.22-7.17 (m, 2H), 6.82 (t, 1H) [3.4], 6.42 (d, 2H) [3.3], 5.87 (vt, 2H) [2.7], 5.77 (vt, 2H) [2.7], 2.42 (t, 2H) [7.7], 1.43-1.31 (m, 2H), 1.25-1.11 (m, 4H), 0.76 (t, 3H) [6.7]	(C _q): 135.8 (CH): 126.0, 125.4, 123.9, 117.2, 113.6, 102.6 (CH ₂): 31.4, 30.1, 29.9, 22.3 (CH ₃): 13.9

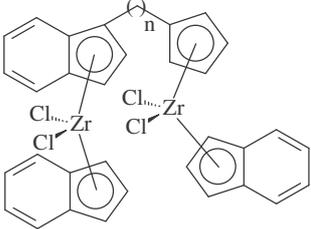
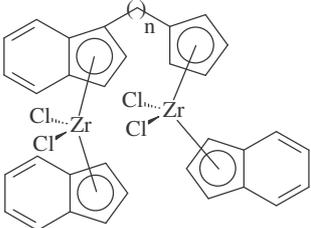
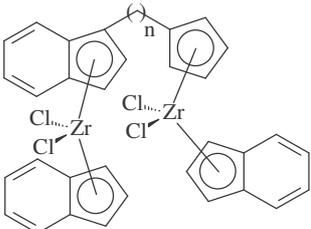
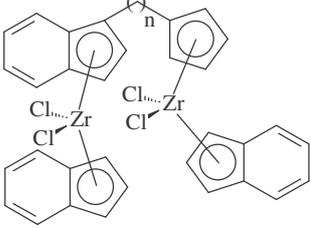
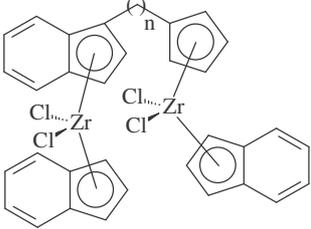
^{a)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform (7.24);

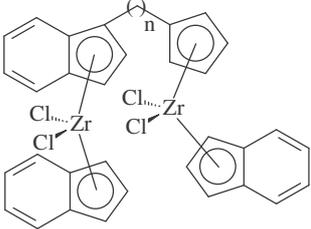
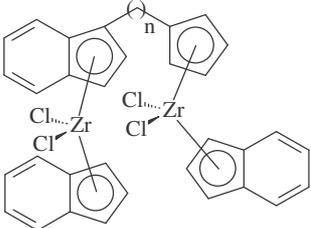
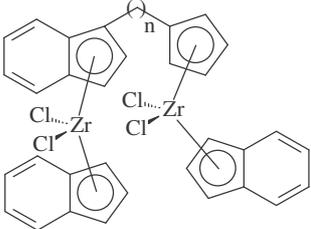
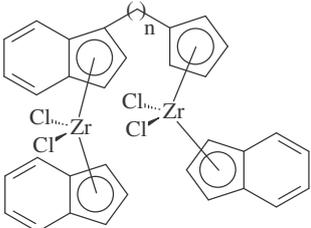
^{b)} 25°C, in Chloroform-*d*₁, δ [ppm] rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

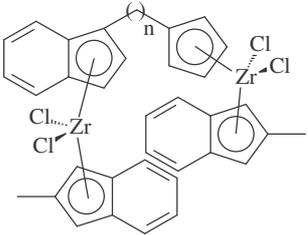
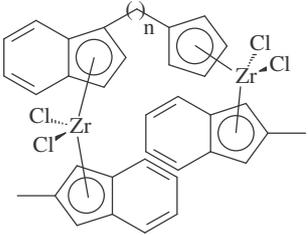
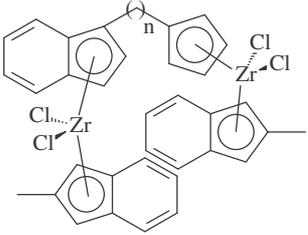
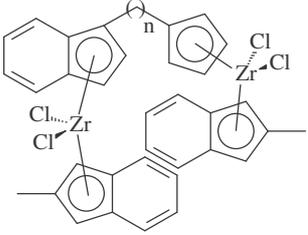
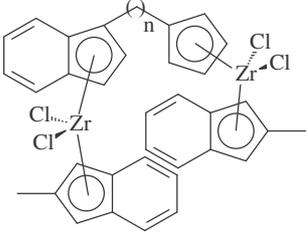
Tab. A14: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen^{a)} und der polymeranalytischen Ergebnisse (HT-GPC).

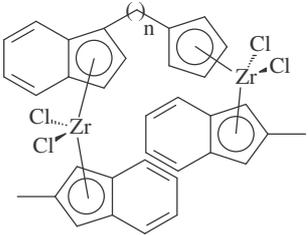
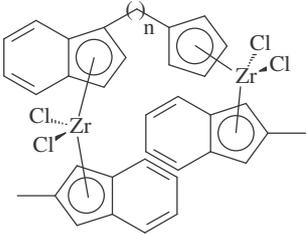
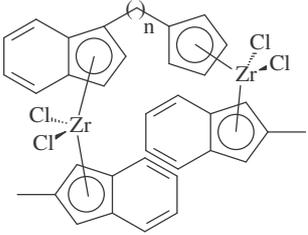
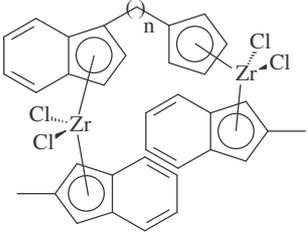
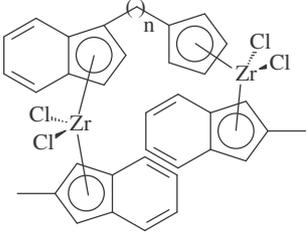
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>29 (n = 3, k = 2)</p>	177.9	253 5540 21.9

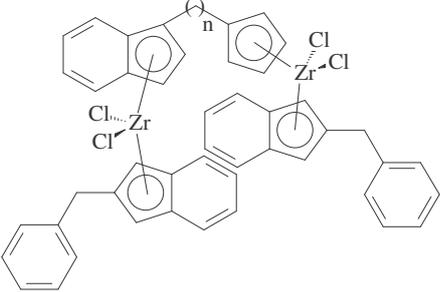
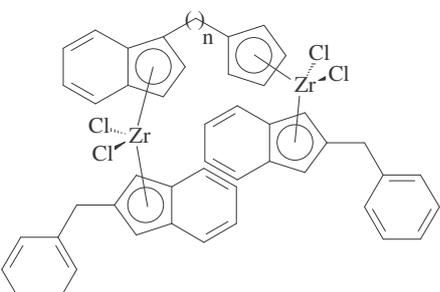
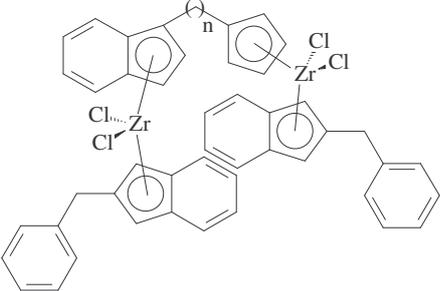
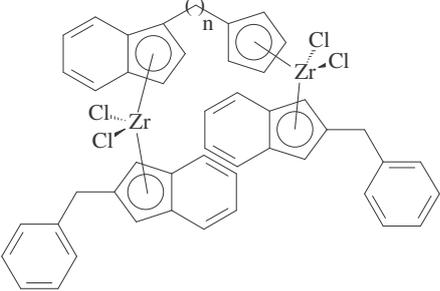
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>30 (n = 6, k = 2)</p>	134.8	150 1630 10.9
 <p>31 (n = 10, k = 3)</p>	166.4	316 3096 9.8
 <p>32 (n = 11, k = 2)</p>	238.6	178 3150 17.7
 <p>66 (n = 2)</p>	285.1	190 4690 24.7

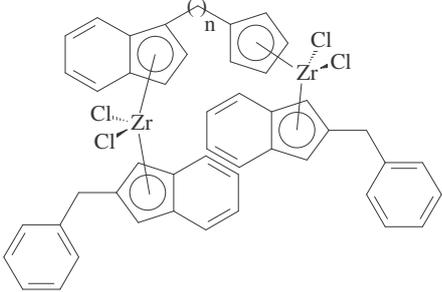
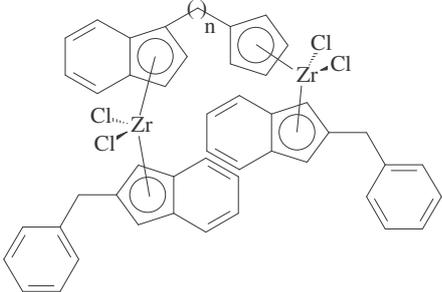
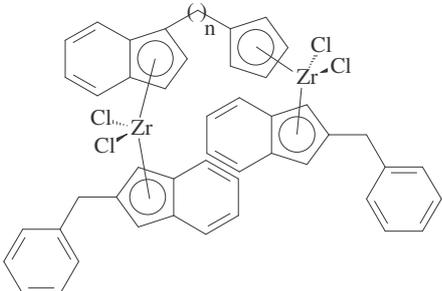
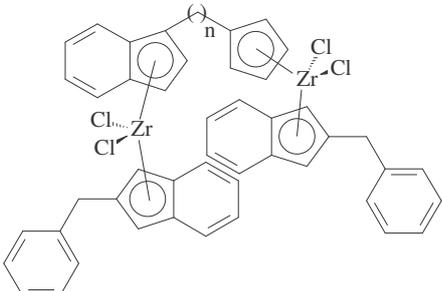
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>67 (n = 3)</p>	383.5	96 3950 41.4
 <p>68 (n = 4)</p>	390.0	331 1398 4.2
 <p>69 (n = 5)</p>	630.8	508 2386 4.7
 <p>70 (n = 6)</p>	1390.0	349 1224 3.5
 <p>71 (n = 8)</p>	501.7	266 2400 9.0

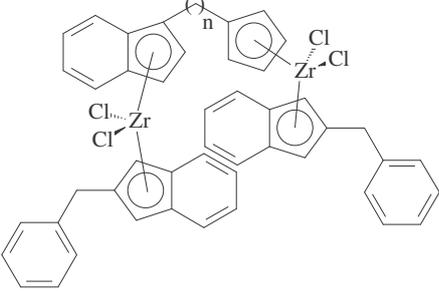
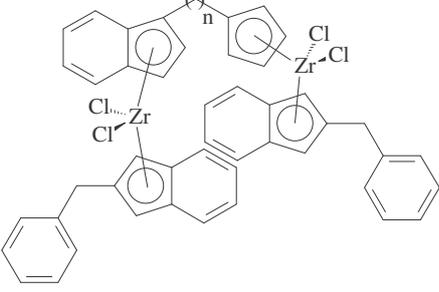
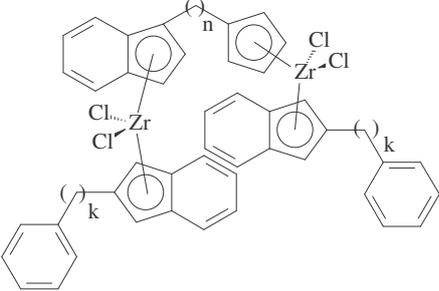
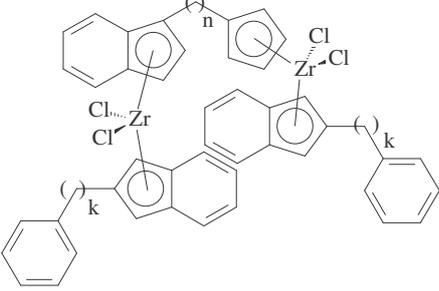
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>72 (n = 9)</p>	816.3	261 2170 8.3
 <p>73 (n = 10)^b</p>	449.0	443 11950 26.9
<p>73 (n = 10)</p>	2100.0	225 3600 16.0
<p>73 (n = 10)^c</p>	2215.0	140 1186 8.5
<p>73 (n = 10)^d</p>	476.6	199 6678 33.5
 <p>74 (n = 11)</p>	915.3	268 2110 7.9
 <p>75 (n = 12)</p>	759.8	217 2230 10.3

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>76 (n = 2)</p>	155.9	137 4450 32.5
 <p>77 (n = 3)</p>	703.4	239 4010 16.8
 <p>78 (n = 4)</p>	384.3	159 3216 20.3
 <p>79 (n = 5)</p>	321.9	238 2847 12.0
 <p>80 (n = 6)</p>	201.3	523 3150 6.0

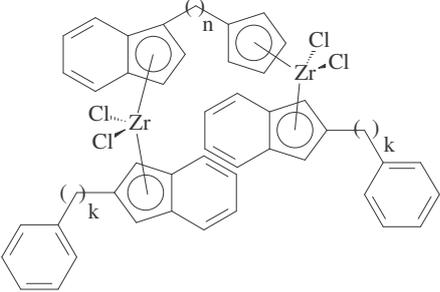
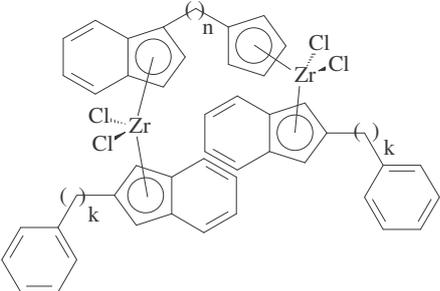
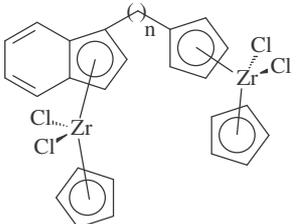
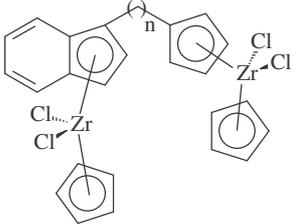
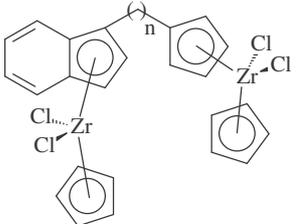
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>81 (n = 8)</p>	464.7	219 2500 11.4
 <p>82 (n = 9)</p>	595.3	177 1930 10.9
 <p>83 (n = 10)</p>	486.4	179 3134 17.5
 <p>84 (n = 11)</p>	437.4	132 1920 14.5
 <p>85 (n = 12)</p>	502.3	255 1930 7.6

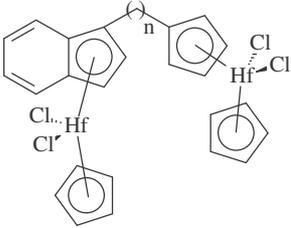
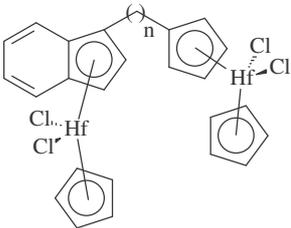
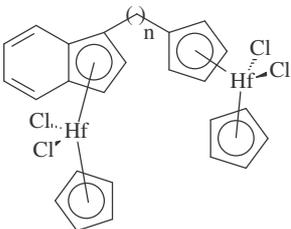
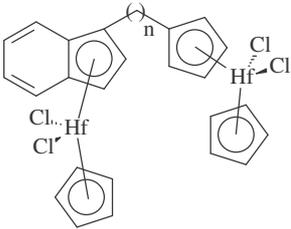
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>86 (n = 2)</p>	120.1	234 2790 11.9
 <p>87 (n = 3)</p>	422.7	158 2500 15.8
 <p>88 (n = 4)</p>	421.6	299 1591 5.3
 <p>89 (n = 5)</p>	266.0	129 2627 20.4

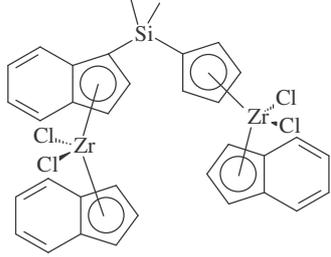
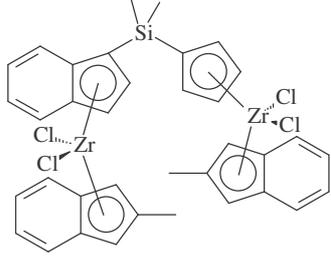
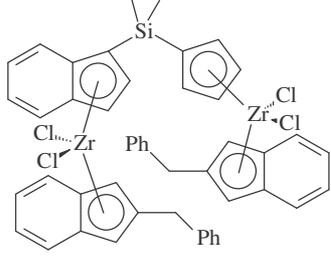
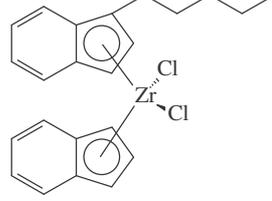
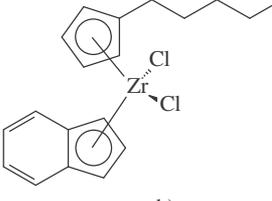
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>90 (n = 6)</p>	517.5	217 855 4.0
 <p>91 (n = 8)</p>	399.0	206 1500 7.3
 <p>92 (n = 9)</p>	285.6	170 2150 12.6
 <p>93 (n = 10)</p>	549.6	86 2046 23.8

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>94 (n = 11)</p>	384.6	213 2290 10.8
 <p>95 (n = 12)</p>	394.7	256 2600 10.2
 <p>96 (n = 4, k = 2)</p>	336.0	273 992 3.6
 <p>97 (n = 5, k = 2)</p>	171.2	71 1485 21.0

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
<p>98 (n = 6, k = 2)</p>	556.0	530 2171 4.1
<p>99 (n = 10, k = 2)</p>	609.9	202 2418 12.0
<p>100 (n = 4, k = 3)</p>	250.1	489 2552 5.2
<p>101 (n = 5, k = 3)</p>	137.4	75 1409 18.8

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p>102 (n = 6, k = 3)</p>	266.0	472 1769 3.7
 <p>103 (n = 10, k = 3)</p>	340.0	263 1884 7.2
 <p>106 (n = 4)</p>	1007.5	150 1026 6.8
 <p>107 (n = 5)</p>	997.7	98 1369 13.9
 <p>108 (n = 6)^{b)}</p>	203.8	190 3754 19.8
<p>108 (n = 6)</p>	854.7	211 2464 11.7

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
108 (n = 6) ^{c)}	957.7	120 647 5.4
 111 (n = 4)	32.1	504 6142 12.2
 112 (n = 5)	47.3	335 5589 16.7
 113 (n = 6) ^{b)}	13.4	236 5698 24.1
113 (n = 6)	46.1	n.b.
113 (n = 6) ^{c)}	84.0	520 3957 7.6
 114 (n = 10)	48.0	118 8868 75.2

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
 <p style="text-align: center;">122</p>	198.5	322 5320 16.5
 <p style="text-align: center;">123</p>	86.6	275 4680 17.0
 <p style="text-align: center;">124</p>	67.9	139 4060 29.2
 <p style="text-align: center;">127^{b)}</p>	460.7	246 2871 11.7
127	921.5	187 1262 6.8
127^{c)}	1262.8	225 913 4.0
 <p style="text-align: center;">128^{b)}</p>	571.7	242 2992 12.3

Katalysatorvorstufe	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}} \right]$	\bar{M}_n [kg/mol] \bar{M}_w [kg/mol] D
128	1283.5	229 1661 7.3
128^{c)}	1511.1	164 1163 7.1
127 + 128^{b)}	610.5	238 2374 10.0
127 + 128	737.8	200 1281 6.4
127 + 128^{c)}	1383.6	186 1331 7.1
127 + 128^{d)}	584.2	181 1653 9.1

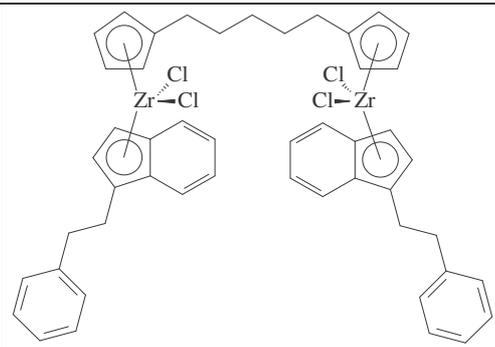
a) $T_P = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethyldruck; $[M]/[Al] = 1:3000$; $t_P = 1\text{h}$.

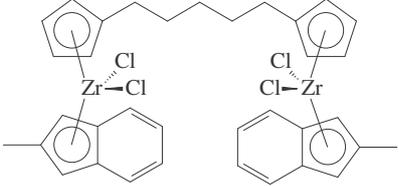
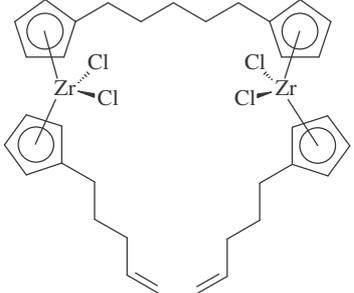
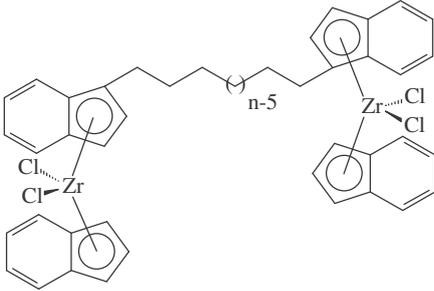
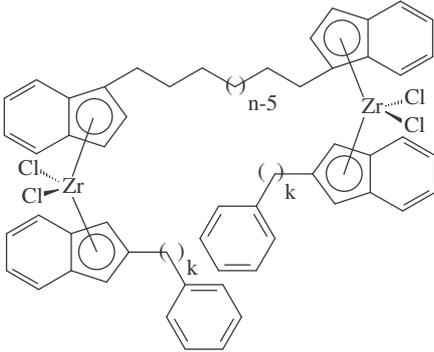
b) $T_P = 20^\circ\text{C}$.

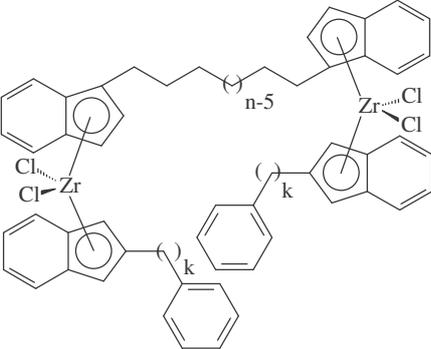
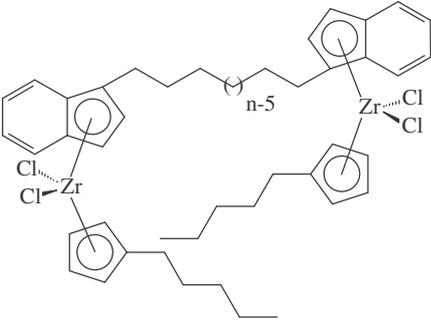
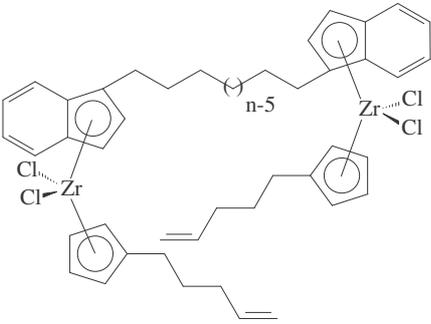
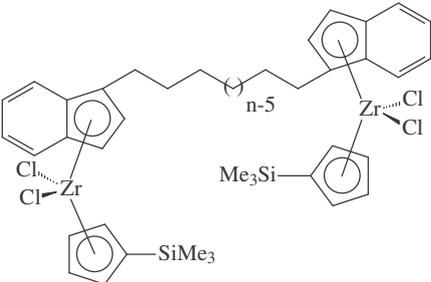
c) $T_P = 80^\circ\text{C}$.

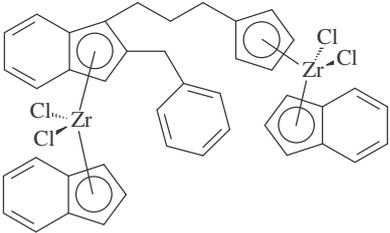
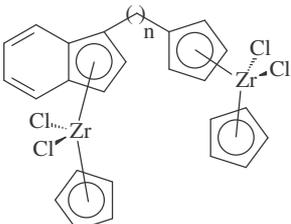
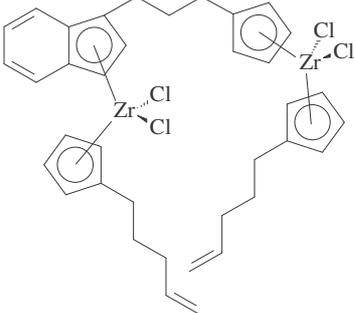
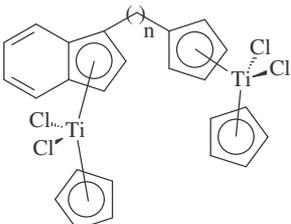
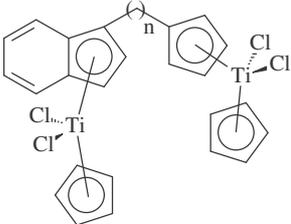
d) $T_P = 20^\circ\text{C}$ für die ersten 45 min der Polymerisation und anschließender Erhöhung auf $T_P = 80^\circ\text{C}$; $t_{P(\text{ges})} = 1\text{h}$.

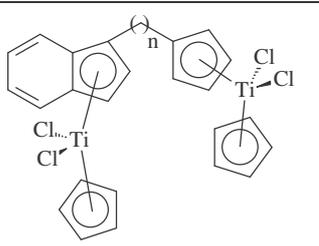
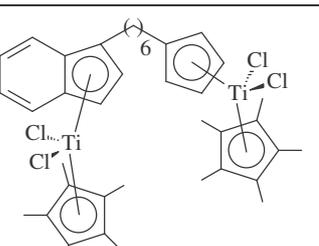
Tab. A15: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen^{a)} und der polymeranalytischen Ergebnisse (Viskosimetrie).

Katalysatorvorstufe	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}} \right]$	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p style="text-align: center;">34</p>	437.8	360

Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p style="text-align: center;">35</p>	320.0	440
 <p style="text-align: center;">36</p>	401.0	340
 <p style="text-align: center;">37 (n = 10)</p>	620.7	510
 <p style="text-align: center;">38 (n = 10, k = 2)</p>	282.8	490

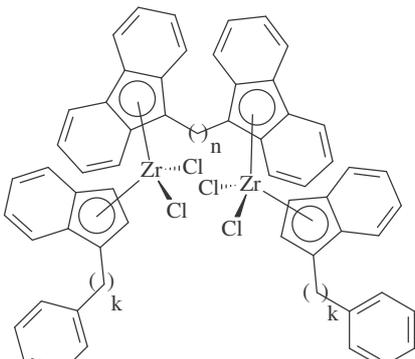
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p>39 (n = 10, k = 3)</p>	169.6	535
 <p>40 (n = 10)</p>	995.6	450
 <p>41 (n = 10)</p>	568.4	455
 <p>42 (n = 10)</p>	223.8	560

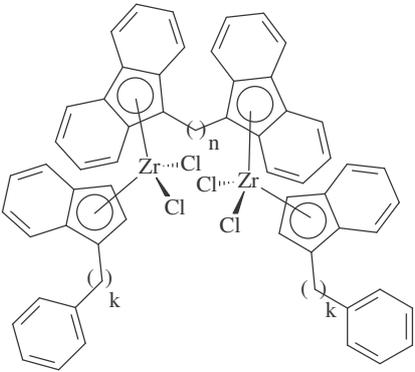
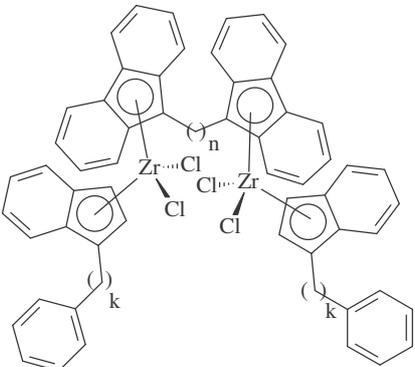
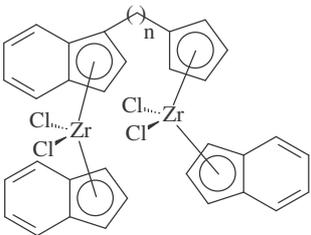
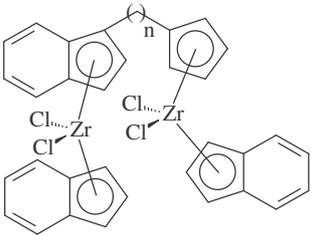
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p style="text-align: center;">104</p>	160.6	480
 <p style="text-align: center;">109 (n = 10)</p>	1393.9	405
 <p style="text-align: center;">110</p>	424.2	420
 <p style="text-align: center;">116 (n = 8)</p>	28.5	370
 <p style="text-align: center;">117 (n = 9)</p>	20.5	390

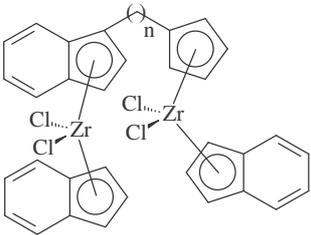
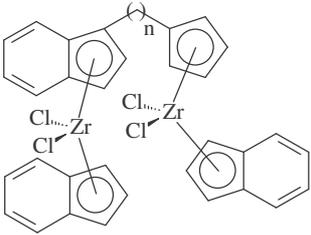
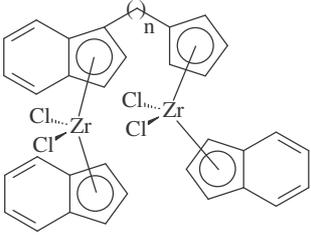
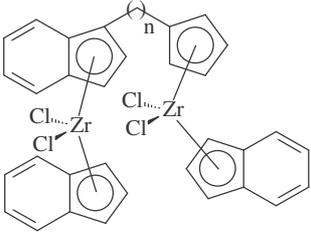
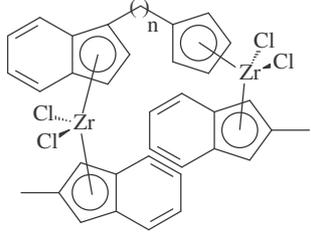
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (M)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p>118 (n = 10)</p>	18.0	370
 <p>119</p>	< 5	n.b.

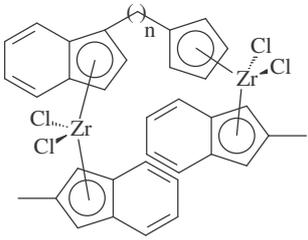
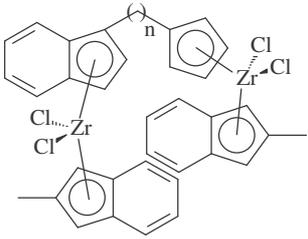
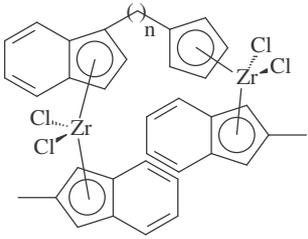
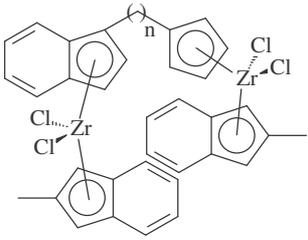
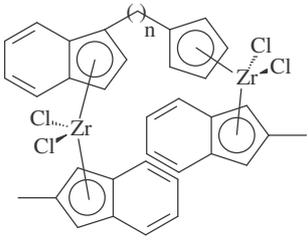
^{a)} $T_P = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethyldruck; $[M]/[Al] = 1:3000$; $t_P = 1\text{h}$.

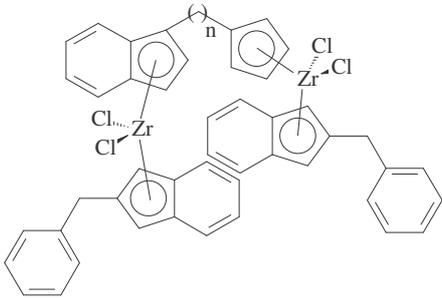
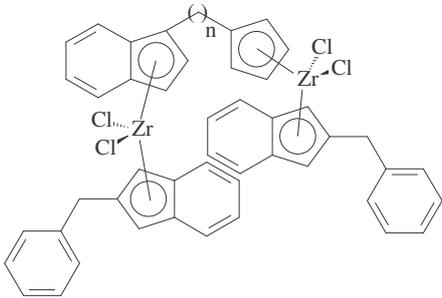
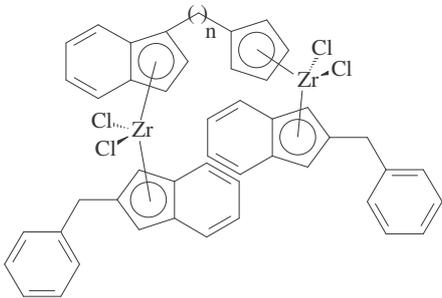
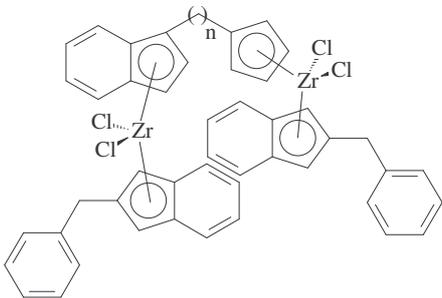
Tab. A16: Übersicht der DSC-Daten ausgewählter Polyethylene der homogenen Ethylenpolymerisation^{a)}.

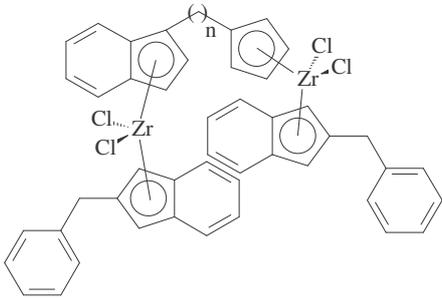
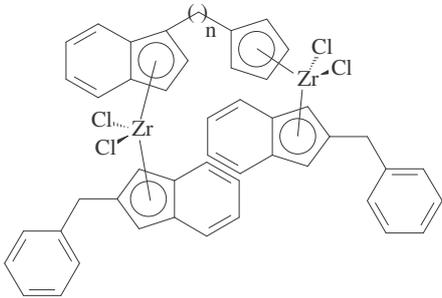
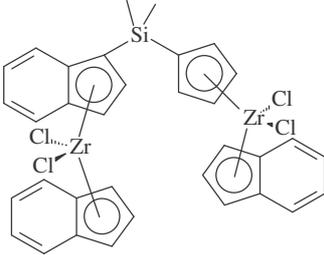
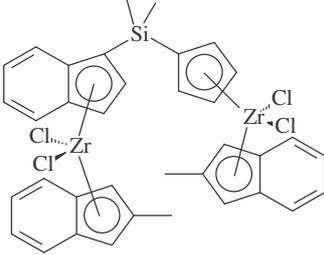
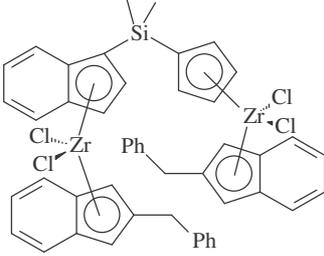
Katalysatorvorstufe	DSC T_m [$^\circ\text{C}$] ΔH_m [J/g] α [%] ^{b)}
 <p>29 (n = 3, k = 2)</p>	138.7 142.9 49.3

Katalysatorvorstufe	DSC T _m [°C] ΔH _m [J/g] α[%] ^{b)}
 <p>30 (n = 6, k = 2)</p>	139.6 133.2 45.9
 <p>32 (n = 11, k = 2)</p>	138.4 143.2 49.4
 <p>66 (n = 2)</p>	136.9 127.7 44.0
 <p>67 (n = 3)</p>	138.7 144.4 49.8

Katalysatorvorstufe	DSC T _m [°C] ΔH _m [J/g] α[%] ^{b)}
 <p>71 (n = 8)</p>	138.7 139.3 48.0
 <p>72 (n = 9)</p>	138.4 145.5 50.2
 <p>74 (n = 11)</p>	138.7 132.8 45.8
 <p>75 (n = 12)</p>	137.8 138.8 47.9
 <p>76 (n = 2)</p>	138.7 137.1 47.3

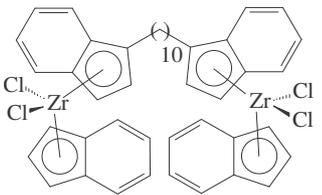
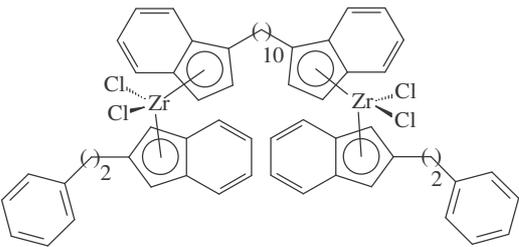
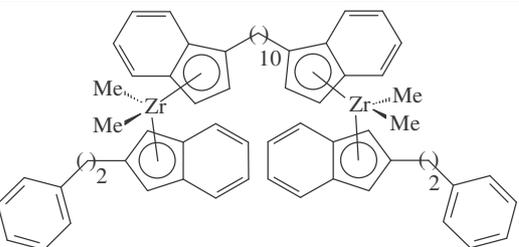
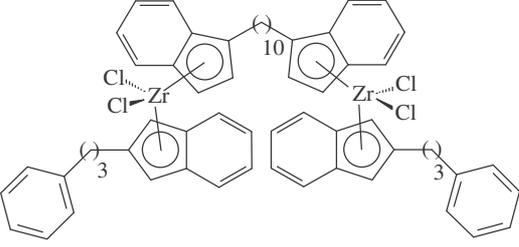
Katalysatorvorstufe	DSC T _m [°C] ΔH _m [J/g] α[%] ^{b)}
 <p>77 (n = 3)</p>	138.1 147.4 50.8
 <p>81 (n = 8)</p>	138.4 138.9 47.9
 <p>82 (n = 9)</p>	137.8 128.1 44.2
 <p>84 (n = 11)</p>	138.7 131.3 45.3
 <p>85 (n = 12)</p>	139.0 145.9 50.3

Katalysatorvorstufe	DSC T _m [°C] ΔH _m [J/g] α[%] ^{b)}
 <p style="text-align: center;">86 (n = 2)</p>	<p style="text-align: center;">137.8 135.0 46.6</p>
 <p style="text-align: center;">87 (n = 3)</p>	<p style="text-align: center;">137.8 121.8 42.0</p>
 <p style="text-align: center;">91 (n = 8)</p>	<p style="text-align: center;">136.3 123.5 42.6</p>
 <p style="text-align: center;">92 (n = 9)</p>	<p style="text-align: center;">138.1 138.3 47.7</p>

Katalysatorvorstufe	DSC T _m [°C] ΔH _m [J/g] α[%] ^{b)}
 <p style="text-align: center;">94 (n = 11)</p>	<p style="text-align: center;">137.8 141.1 48.7</p>
 <p style="text-align: center;">95 (n = 12)</p>	<p style="text-align: center;">136.9 116.2 40.1</p>
 <p style="text-align: center;">122</p>	<p style="text-align: center;">138.7 141.4 48.8</p>
 <p style="text-align: center;">123</p>	<p style="text-align: center;">141.1 147.5 50.9</p>
 <p style="text-align: center;">124</p>	<p style="text-align: center;">140.5 141.6 48.8</p>

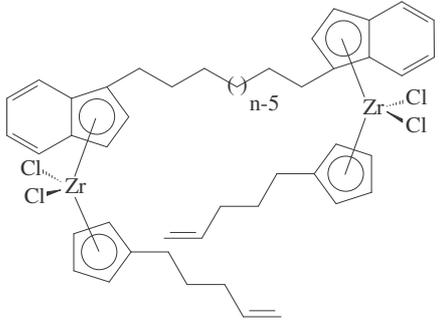
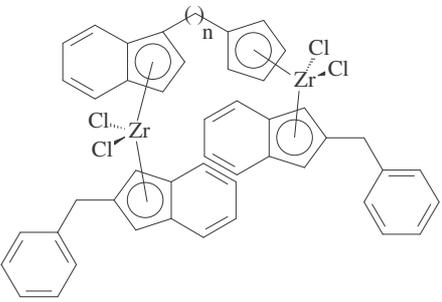
- a) $T_p = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylendruck; $[M]/[Al] = 1:3000$; $t_p = 1\text{h}$.
 b) Kristallinitätsgrad bzgl. der Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem Polyethylen.

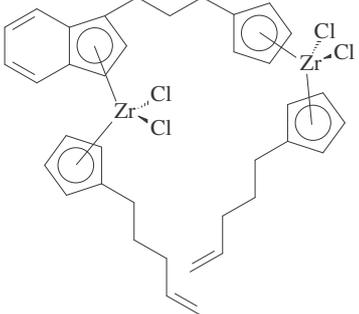
Tab. A17: Übersicht der homogenen Propylenpolymerisationen^{a)} und der polymeranalytischen Ergebnisse.

Katalysatorvorstufe	Cokatalysator	isotaktischer Anteil [%]	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PP)}}{\text{g (Zr)} \cdot \text{h}} \right]$	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p style="text-align: center;">37</p>	MAO	9.4	5.0	380
 <p style="text-align: center;">38</p>	MAO	13.7	24.3	470
 <p style="text-align: center;">39</p>	$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	17.0	9.9	400
 <p style="text-align: center;">39</p>	MAO	11.3	10.3	420

- a) $T_p = 0^\circ\text{C}$; $t_p = 1\text{h}$; bulk polymerization; 500 ml Propen; $[Zr]/[Al] = 1:3000$ bzw. $[Zr]/[\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] = 1:3$.

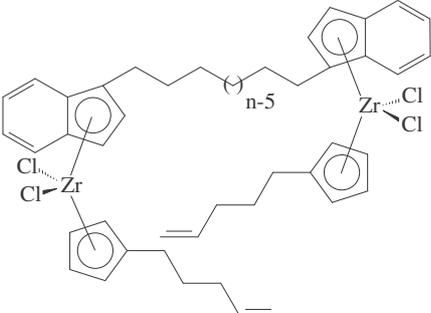
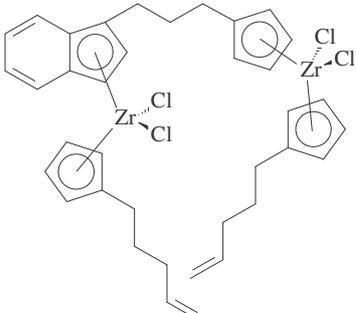
Tab. A18: Übersicht der heterogenen Ethylenpolymerisationen^{a)} mit PHT-Cokatalysatoren und der polymeranalytischen Ergebnisse.

Katalysatorvorstufe	Art des Trägers H ₂ O/Al- Verhältnis	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr) \cdot h}} \right]$	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p>41 (n = 10)</p>	Braunkohle 1.1	58.4	465
41	Kieselgel 1.0	12.3	320
41	Microgel 1.0	96.2	245
 <p>90 (n = 6)</p>	Braunkohle 0.8	8.0	300
90	Braunkohle 0.9	103.1	305
90	Braunkohle 1.0	118.7	335
90	Braunkohle 1.1	146.7	305
90	Braunkohle 1.15	127.8	310

Katalysatorvorstufe	Art des Trägers H ₂ O/Al- Verhältnis	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr) \cdot h}} \right]$	\overline{M}_n [kg/mol]
90	Braunkohle 1.2	79.0	300
90	Kieselgel 0.9	68.2	325
90	Kieselgel 1.0	71.5	335
90	Kieselgel 1.1	60.0	300
90	Microgel 0.8	36.4	325
90	Microgel 0.9	122.0	300
90	Microgel 1.0	190.0	305
90	Microgel 1.1	90.9	335
 110	Braunkohle 1.1	25.1	320
110	Kieselgel 1.0	17.2	460
110	Microgel 1.0	41.1	325

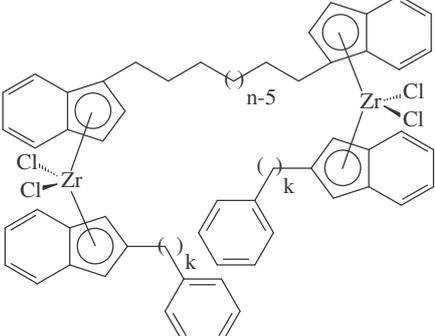
^{a)} T_P = 60°C; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylendruck; [Zr]/[Al] = 1:250; t_P = 1h.

Tab. A19: Übersicht der heterogenen Ethylenpolymerisationen^{a)} mit vorpolymerisierten Katalysatoren und der polymeranalytischen Ergebnisse.

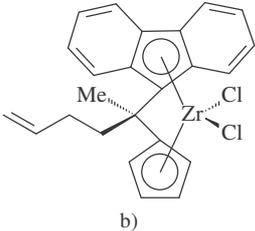
Katalysatorvorstufe	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p>41 (n = 10)</p>	81.4	225
 <p>110</p>	93.5	285

^{a)} $T_p = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylen druck; $[\text{Zr}]/[\text{Al}] = 1:250$; $t_p = 1\text{h}$.

Tab. A20: Übersicht der Ethylenpolymerisationen mit oder ohne Braunkohle als Additiv und der polymeranalytischen Ergebnisse.

Katalysatorvorstufe	Additiv	Aktivität [$\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr)} \cdot \text{h}}$]	\bar{M}_n [kg/mol]
 <p>38 (n = 10, k = 2)^{a)}</p>	-	282.8	490

Katalysatorvorstufe	Additiv	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr)} \cdot \text{h}} \right]$	\bar{M}_n $[\text{kg/mol}]$
38^{a)}	0.1 g Braunkohle	332.9	470
 a)	-	301.6	460
 a)	0.1 g Braunkohle	386.2	360
 a)	1.0 g Braunkohle	334.9	340
 a)	-	39.0	205
 a)	0.1 g Braunkohle	50.1	380
 b)	-	65.6	240

Katalysatorvorstufe	Additiv	Aktivität $\left[\frac{\text{kg (PE)}}{\text{g (Zr)} \cdot \text{h}} \right]$	\bar{M}_n $[\text{kg/mol}]$
 <p style="text-align: center;">b)</p>	0.1 g Braun- kohle	101.8	205

- a) homogen; $T_P = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylendruck; $[\text{Zr}]/[\text{Al}] = 1:3000$; $t_P = 1\text{h}$.
- b) vorpolymerisiert; $T_P = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylendruck; $[\text{Zr}]/[\text{Al}] = 1:250$; $t_P = 1\text{h}$.

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

(Matthias Deppner)