

Allylzirconiumkomplexe als Reaktionsteilnehmer bei der Zirconocen-katalysierten α -Olefinpolymerisation**

Dmitrii E. Babushkin,* Valentina N. Panchenko und Hans-Herbert Brintzinger*

Abstract: Bei der Suche nach bisher unerkannten Ruhezuständen von Zirconocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation ergaben kombinierte UV/Vis- und NMR-spektrometrische Methoden, dass kationische, kettentragende Zr-Allyl-Komplexe etwa 90 % der Katalysatorkonzentration ausmachen. Andere am Katalyseprozess beteiligte Katalysatorspezies müssen daher aus dem Allylreservoir regeneriert werden, in das sie offenbar häufig zurückfallen.

Wegen ihrer praktischen Verwendbarkeit sind *ansa*-Zirconocenkatalysatoren eingehend untersucht und die Reaktionsmechanismen, die dem stereoselektiven Kettenwachstum und den hiermit konkurrierenden Isomerisierungs- und Kettenabbruchreaktionen zugrunde liegen, weitgehend aufgeklärt worden.^[1] Überraschend unsicher ist jedoch, welche Komplexspezies während der eigentlichen Polymerisationskatalyse vorherrschen.

Im Verlauf von Zirconocen-katalysierten Olefinpolymerisationen beobachtet oder vermutet wurde das Auftreten von Zirconocenkationen mit σ -gebundenen,^[2,3] agostischen,^[4] regio-irregulären,^[5] oder allylischen Kettenenden.^[6,7] Zirconocen-Allyl-Kationen wurden hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität eingehend untersucht.^[8] Weder diese noch andere der oben genannten Teilchen wurden jedoch bisher unter praxisnahen Bedingungen – d. h. bei oder über Raumtemperatur und in Gegenwart von überschüssigem Olefin – als vorherrschende Katalysatorspezies nachgewiesen.

Hier berichten wir über experimentelle Befunde, die belegen, dass kationische Komplexe mit Zr-gebundenen allylischen Kettenenden bei der Polymerisation von 1-Hexen mit einem Tritylium-aktivierten *ansa*-Zirconocenkatalysatorsystem^[9] die vorherrschende Spezies sind.

Beim Studium von Katalysatorsystemen, die durch Aktivierung von *rac*-[Me₂Si(1-indenyl)₂ZrMe₂] ([SBI]ZrMe₂]⁺ mit Tritylium-Perfluorotetraphenylborat in Gegenwart von Trimethylaluminium erhalten werden, bemerkten wir, dass sich die hellrote Färbung des heterodinuklearen Kations [(SBI)Zr(μ -Me)₂AlMe₂]⁺ (**1**)^[10] der Hauptkomponente eines solchen Reaktionssystems^[11] bei Zugabe von 1-Hexen bei Raumtemperatur zu einem tiefen Violett verändert. Im UV/Vis-Spektrum einer 0.4 mM Lösung von Kation **1** verschwindet dessen ursprüngliche Absorptionsbande bei 498 nm sofort bei Zugabe von 800 Äquiv. 1-Hexen,^[12] während eine neue Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm erscheint,^[13] die nach 4–6 min kulminiert und sich danach teilweise wieder zurückbildet (Abbildung 1).

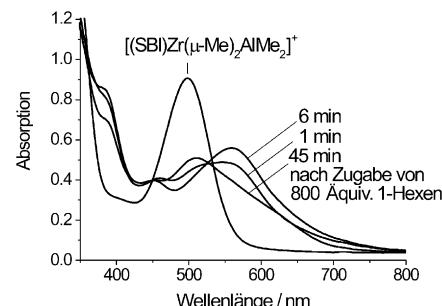


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren einer 0.4 mM Lösung von [(SBI)Zr(μ -Me)₂AlMe₂]⁺ (**1**) in Toluol bei 25 °C, vor und nach Zugabe von 100 μ L 1-Hexen.^[12]

Ein erster Hinweis, dass die Absorptionsbande bei 560 nm mit dem Auftreten von Zr-Allyl-Komplexen zusammenhängt, ergab sich aus der Beobachtung, dass nach Reaktion mit 1-¹³C-markiertem 1-Hexen ein ¹³C-Signal bei $\delta = 84.6$ ppm mit $J_{\text{C},\text{H}} = 149$ Hz auftritt,^[12] das früher beobachteten Signalen von Zr-Allyl-Komplexen sehr ähnlich ist.^[3,7,8] Die zeitliche Auflösung solcher ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen reicht jedoch nicht aus, um das rasche Auftreten der Komplexe mit $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm zu verfolgen. ¹H-NMR-Signale dieser Komplexspezies hingegen sind unter den Signalen von Monomer und Polymerprodukten nur schwer zu erkennen. In zwei relativ freien Spektralbereichen zwischen $\delta = 2.5$ und 6.5 ppm konnten wir mehrere ¹H-NMR-Signale beobachten, die innerhalb weniger Minuten nach Zugabe von 1-Hexen – synchron mit der Absorption bei $\lambda = 560$ nm – auftreten^[12] und daher vermutlich von diesen Komplexen herrühren. Eine Bestimmung der Struktur dieser Spezies mit NMR-spektroskopischen Methoden wird jedoch durch die geringe Zahl, die unvollständige Auflösung und die zeitliche Instabilität der Signale praktisch unmöglich gemacht.^[12]

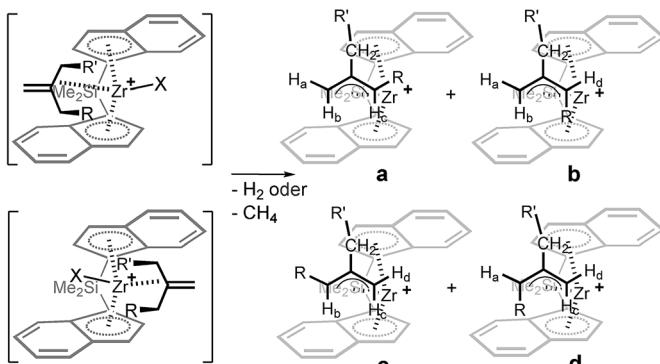
[*] Dr. D. E. Babushkin, Dr. V. N. Panchenko
Boreskov Institute of Catalysis, Russian Academy of Science
Pr. Lavrentieva 5, RU 630090 Novosibirsk (Russische Föderation)
E-Mail: dimi@catalysis.ru

Prof. Dr. H.-H. Brintzinger
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: hans.brintzinger@uni-konstanz.de

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me1388/9-1) und der Russian Foundation of Basic Research (grant 14-03-91344). Wir danken Dr. T. Huhn (Universität Konstanz) für eine Probe von 2-Butyl-1-hexen, Dr. M. Ringwald (MCAT Konstanz) für die Überlassung von [(SBI)ZrMe₂]⁺ sowie Profs. Stefan Mecking und Heiko Möller (Universität Konstanz) und Profs. K. P. Bryliakov, E. P. Talsi und V. A. Zakharov (Boreskov Institute of Catalysis) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403673> zu finden.

Außer durch den Mangel an NMR-spektroskopischen Daten wird eine Strukturbestimmung von Zr-Allyl-Komplexen in diesen Katalysatorsystemen auch durch das Auftreten einer Vielzahl von Zr-Allyl-Isomeren erschwert. Bei der Bildung von Zr-Allyl-Komplexen, z.B. aus einem intermedien (SBI)Zr-Hydrid-Polyolefin-Kation **2** (Schema 1),



[2]: X = H oder CH₃

3 : R = ⁿPr, R' = CH(ⁿBu)-Polyhexyl

3' : R = CH(ⁿBu)-Polyhexyl, R' = ⁿPr

4 : R = R' = ⁿPr 5 : R = R' = Me 6 : R = R' = H

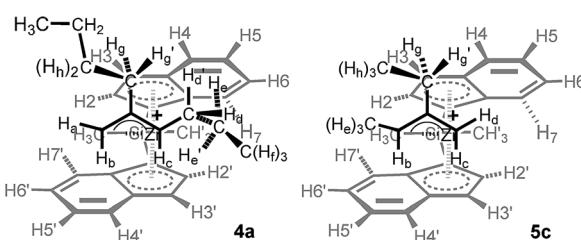
Schema 1. Kationische (SBI)Zr-Allyl-Komplexe, die aus ungesättigten Polyhexenkettendenen (**3a-d**, **3'a-d**) oder aus symmetrisch substituierten Dialkylolefinen (**4a-d**, **5a-d** und **6**) entstehen können. Diastereomere Zr-Allyl-Produkte sind mit *si*-koordinierten Indenyl-Liganden dargestellt.

können vier Diastereomere sowie zusätzliche Stellungsisomere entstehen, bei denen die zentrale Allylposition entweder durch die Polymerkette (**3a-d**) oder durch eine Alkylseitenkette (**3'a-d**) besetzt ist.^[7] Auch wenn sterische Faktoren die Bildung nicht all dieser Isomere zuließen, wäre eine Strukturbestimmung dieser Produktmischungen mit NMR-spektroskopischen Methoden wohl kaum durchführbar.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir die Natur der Spezies mit $\lambda_{\max} = 560$ nm durch Vergleich ihrer UV/Vis-Spektren mit denen von Zr-Allyl-Modellkomplexen zu klären versucht, deren Strukturen mit NMR-spektroskopischen Methoden leichter zu charakterisieren sind. Geeignete (SBI)Zr-Allyl-Modellkomplexe sind zu erwarten, wenn Kation **1** mit einem symmetrischen Alken, wie 2-Butyl-1-hexen oder 2-Ethyl-1-but-1-en, unter CH₄-Abspaltung reagiert (Schema 1).^[8a,j] Die entstehenden Kationen **4a-d** bzw. **5a-d** entsprechen in ihrer Geometrie weitgehend den polymerverknüpften Zr-Allyl-Spezies, können jedoch wegen der Symmetrie ihrer Olefinsubstrate keine Stellungsisomere bilden.

Wenn eine 1 mM C₆D₆-Lösung von Kation **1** mit 260 Äquiv. 2-Butyl-1-hexen bei Raumtemperatur 72 h lang reagiert, sind in der Produktmischung drei ¹H-NMR-Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 4:2:1 zu beobachten, die je einem (SBI)Zr-Allyl-Isomer zuzuordnen sind.^[14] Das häufigste Produkt wurde mit zweidimensionalen NMR-Spektroskopiemethoden als Isomer **4a** identifiziert. Intra-Ligand-Anordnungen wurden durch NOESY- und Doppel-Quanten-gefilterte COSY-Beziehungen gesichert,

während die gegenseitige Anordnung von Allyl- und Bisindenyl-Liganden bestimmt wurde durch NOESY-Kreuzsignale zwischen Allylproton H_c und Indenylproton H3' und zwischen 2-*n*-Butylproton H_g und Indenylproton H3 sowie durch signifikante aromatische Hochfeldverschiebungen von Allylproton H_b und 1-*n*-Propylproton H_e aufgrund ihrer Lage über oder unter Indenyl-C₆-Ringen (Schema 2).^[12]



Schema 2. Strukturen der vorwiegend entstehenden Isomere der Zr-Allyl-Modellkationen **4** und **5**, bestimmt durch zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden.^[12]

Für das häufigere der beiden untergeordneten Diastereomere wird durch Spinpolarisationstransfer zwischen entsprechenden ¹H-NMR-Signalen ein Austausch mit Isomer **4a** nahegelegt, vermutlich über eine $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Allylumlagerung.^[8j] Die Signale der weniger häufigen Diastereomere waren nicht groß genug für eine Strukturbestimmung mithilfe zweidimensionaler NMR-spektroskopischer Methoden; vermutlich sind sie den Strukturen **4b** und **4c** zuzuordnen, da Diastereomer **4d** sterisch am ungünstigsten zu sein scheint. Signale von Kation **1** sind in diesen Reaktionssystemen nicht mehr zu beobachten. Die Reaktion mit 2-Butyl-1-hexen zu den Zr-Allyl-Kationen **4a-c** läuft daher – wenn auch langsam – offensichtlich vollständig ab.

Eine analoge Reaktion von Kation **1** mit 2-Ethyl-1-but-1-en ergab ein Produktgemisch, das wiederum mehrere, je einem Zr-Allyl-Isomer zuzuordnende ¹H-NMR-Signalsätze aufweist. Das häufigste dieser Isomere, mit etwa 40 % des Gesamt-Zr-Gehalts, ist Komplex **5c** (Schema 2).^[12] Die kleineren Alkylsubstituenten begünstigen hier offenbar eine Platzierung auf der gleichen Seite des (SBI)-Ligandgerüsts. Komplex **5a**, ein Homologes zu **4a**, repräsentiert ca. 30 % des gesamten Zr-Gehalts. Ein drittes Isomer, **5e**, mit ca. 25 % des Gesamt-Zr-Gehalts, enthält einen dreifach substituierten Allyl-Liganden. Dieser entsteht vermutlich durch Isomerisierung des Olefins noch vor dessen Einbau in das Zr-Allyl-Produkt.^[12] Kation **1** ist, wie zuvor, in der Reaktionsmischung nicht mehr zu beobachten; die Reaktion mit 2-Ethyl-1-but-1-en führt offenbar vollständig zu Zr-Allyl-Kationen des Typs **5**.

UV/Vis-Spektren einer Toluollösung von Zr-Allyl-Kationen des Typs **4** sind in Abbildung 2 zusammen mit dem Spektrum von Kation **1** dargestellt, aus dem sie durch Reaktion mit 2-Butyl-1-hexen erhalten wurden. Sie weisen eine charakteristische Absorptionsbande bei $\delta = 550$ nm sowie eine kleinere Bande bei $\delta = 452$ nm und eine Schulter im UV-Bereich bei $\delta = 385$ nm auf. Eine Lösung der Zr-Allyl-Kationen vom Typ **5** – aus Kation **1** durch eine analoge Reaktion mit 2-Ethyl-1-but-1-en hergestellt – ergibt ein sehr ähnliches UV/Vis-Spektrum wie die Kationen des Typs **4**, wie dies für so

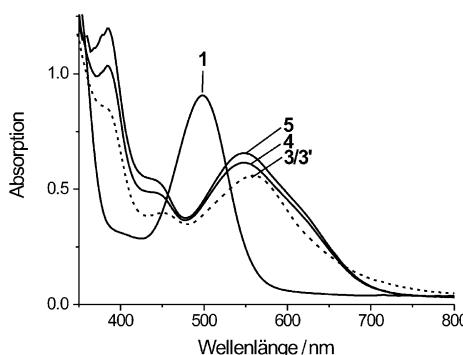


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren einer 0.4 mM Lösung von $[(SBI)Zr(\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2)]^+$ (1) in Toluol bei 25 °C, vor und nach Umwandlung zu Zr-Allyl-Kationen 4 und 5 durch Umsetzung mit einem Überschuss an 2-Butyl-1-hexen bzw. 2-Ethyl-1-buten (durchgezogene Linie) und nach Umwandlung zu polymergebundenen Zr-Allyl-Kationen 3/3' durch Reaktion mit 100 μL 1-Hexen (gestrichelte Linie; siehe Abbildung 1).^[12]

nahe verwandte Komplexe zu erwarten ist (Abbildung 2).^[15,16]

Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der Zr-Allyl-Modellkationen 4 und 5 mit den bei der Polymerisation von 1-Hexen beobachteten Spektren (siehe Abbildung 2) zeigt, dass auch letztere von Zr-Allyl-Kationen herrühren: Die hohe Ähnlichkeit der jeweiligen Spektren – hinsichtlich ihrer Hauptbanden bei $\delta = 550\text{--}560\text{ nm}$ wie auch ihrer Nebenbanden bei $\delta \approx 450\text{ nm}$ und ihrer kurzweligen Schultern bei $\delta = 385\text{ nm}$ – lassen kaum einen Zweifel, dass (SBI)Zr-Allyl-Kationen des Typs 3/3' in diesen Katalysatorsystemen auftreten. Geringe Unterschiede hinsichtlich der λ_{max} -Werte gehen höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen Substituenten an den jeweiligen Allyl-Liganden zurück,^[15] speziell auf die Gegenwart des tertiären C-Atoms der Polyhexylkette in unmittelbarer Nähe zur Allylgruppe.

Die UV/Vis-Spektren der Kationen 3/3' gleichen denen der Kationen 4 und 5 auch hinsichtlich der Absorptionswerte bei $\delta = 550\text{--}560\text{ nm}$. Unter der Annahme ähnlicher molarer Absorptivitätswerte für diese Zr-Allyl-Kationen lässt sich abschätzen, dass Kationen des Typs 3/3' nach einer Reaktionszeit von 4–6 min etwa 90 % des gesamten Zr-Gehalts dieser Katalysatorsysteme ausmachen.^[18] Die Spektren in Abbildung 1 zeigen zudem, dass schon eine Minute nach der Zugabe von 800 Äquiv. 1-Hexen Kation 1 zu etwa 80 % in Polymer-tragende Zr-Allyl-Kationen umgewandelt wurde.

Dass (SBI)Zr-Allyl-Kationen 3/3' schon in der Anfangsphase der Hexenpolymerisation auftreten, führt zur Frage, ob diese Allylspezies als aktive Teilnehmer an der Polymerisationskatalyse oder lediglich als Desaktivierungsprodukte zu betrachten sind. Eine aktive Rolle von Zr-Allyl-Spezies bei der katalytischen Polymerisation und einigen ihrer Nebenreaktionen war in früheren Arbeiten vermutet worden.^[1a,6] In neuerer Zeit wurden von Landis und Christianson mit Tritiumperfluorotetraphenylborat aktivierte (SBI)ZrMe₂-Katalysatorsysteme in Aluminiumalkyl-freier Toluollösung bei –40 °C untersucht.^[7] Zr-Allyl-Komplexe, die nach Verbrauch des Monomers nachgewiesen wurden, erwiesen sich unter diesen Bedingungen als inert gegen weitere Hexenzugabe und wurden daher nicht als aktive Teilnehmer an der Poly-

merisationskatalyse, sondern als Desaktivierungsprodukte angesehen.^[7] Um die Aktivität von Zr-Allyl-Spezies unter den Reaktionsbedingungen unserer Arbeit zu ermitteln, haben wir die Geschwindigkeit gemessen, mit der 1-Hexen in einer 1 mM C₆D₆-Lösung von Kation 1 in Gegenwart von 2.7 Äquiv. AlMe₃^[19] und – zum Vergleich – in einer sonst gleichen Lösung der Zr-allyl-Kationen 3/3' polymerisiert wird (Abbildung 3).

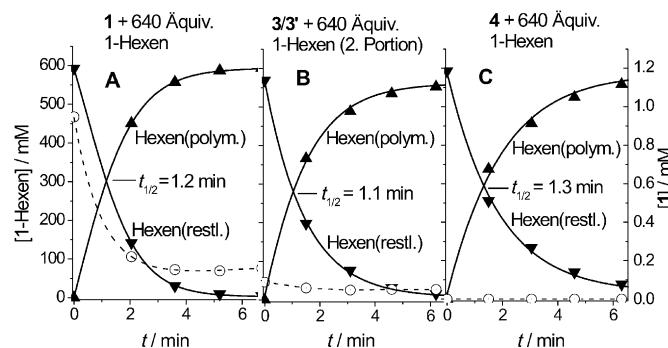


Abbildung 3. Verbrauch von 0.48 mmol 1-Hexen (schwarze Dreiecke, linke Skala) in 0.75 mL einer 1 mM Lösung von Komplex 1 (A, links); Verbrauch einer zweiten Portion von 0.48 mmol 1-Hexen in der gleichen Lösung (B, Mitte); Verbrauch von 0.48 mmol 1-Hexen in 0.75 mL einer 1 mM Lösung der Zr-Allyl-Komplexe des Typs 4 (C, rechts). Restliche Konzentrationen von Komplex 1 in jeder Reaktionslösung sind durch offene Kreise dargestellt (rechte Skala). Alle Reaktionen bei 22 °C; Konzentrationen ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.^[12]

Wird die Lösung von Kation 1 mit 640 Äquiv. 1-Hexen versetzt, wird das Monomer mit einer Halbwertszeit von ca. 1.2 min polymerisiert (Abbildung 3, links). Gleichzeitig wird Kation 1 stark vermindert; nur etwa 15 % seiner Anfangskonzentration verbleiben nach 4–6 min, in Übereinstimmung mit unseren UV/Vis-spektroskopischen Daten. Wird diese Lösung ca. 20 min später mit einer gleich großen zweiten Portion von Hexen versetzt, erfolgt dessen Polymerisation gleich schnell wie zuvor, wie eine Halbwertszeit von ca. 1.1 min zeigt (Abbildung 3, Mitte). Dies belegt, dass die Polymer-tragenden Zr-Allyl-Kationen des Typs 3/3' – die nach den obigen NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten nun in dieser Lösung vorherrschen – Katalysatorsysteme mit ähnlicher Aktivität ergeben wie die mit Kation 1 initiierten.

Um allfällige Zweifel im Hinblick auf mögliche Auswirkungen von restlichem Kation 1 oder anderer Komplexspezies auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zu beseitigen, haben wir zusätzlich Experimente durchgeführt, bei denen Kation 1 zunächst durch Reaktion mit überschüssigem 2-Butyl-1-hexen vollständig in die Zr-Allyl-Modellkomplexe des Typs 4 überführt wurde. Zugabe von 1-Hexen zu einer solchen Lösung führte wiederum zu einer Polymerisation mit praktisch gleicher Geschwindigkeit wie in den vorangegangenen Experimenten (Abbildung 3, rechts). Die NMR-Signale der anfänglichen Zr-Allyl-Kationen des Typs 4 werden hierbei, wie erwartet, vollständig durch Signale ersetzt, die den Polymer-tragenden Zr-Allyl-Spezies des Typs 3/3' zuzuordnen sind.^[12,17]

Diese Daten belegen, dass Katalysatorsysteme, die vor allem oder ausschließlich (SBI)Zr-Allyl-Kationen – entweder des Polymer-tragenden oder des Modelltyps – enthalten, Katalyseaktivitäten ergeben, die von den mit Kation **1** unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen nicht zu unterscheiden sind.^[18] Diese kationischen Zr-Allyl-Spezies, die 90 % oder mehr zur gesamten Katalysatorkonzentration beitragen, sind daher als ein Reservoir zu betrachten, aus dem andere am Polymerisationsprozess beteiligte Spezies regeneriert werden. Kationische, zu weiterem Kettenwachstum fähige Zr-Polymerl-Spezies sind nach früheren Befunden ausgehend von Zr-Allyl-Kationen durch H₂-Aufnahme, durch Allyl-Methyl-Austausch mit Al-Me-Gruppen des Cokatalysators oder durch direkte Insertion des Monomers in eine Zr-Allyl-Einheit unter Bildung von Polymerketten mit internen C=C-Bindungen zugänglich.^[1a, 6c, 8d]

Um festzustellen, welche dieser Mechanismen vor allem zum Verlassen des Zr-Allyl-Ruhezustands beitragen, sind weitere Daten, vor allem die Mikrostruktur und Molekülmassenverteilung der Polymerprodukte sowie Endgruppenbestimmung durch Isotopenmarkierung – jeweils parallel zum Bildungsgrad der Zr-Allyl-Komplexe – erforderlich. Wenn solche Daten für unterschiedliche Katalysatoren, Aktivatoren und Monomere verfügbar werden, könnte die Relevanz von Zr-Allyl-Ruhezuständen auch für andere (z. B. industrielle) Reaktionsbedingungen beurteilt werden, und es könnten Erklärungen für die ungewöhnliche Kinetik dieser Katalysatorsysteme^[20] sowie für die Abhängigkeit ihrer Aktivitäten von der Struktur der jeweiligen Zirconocen-Präkatalysatoren gefunden werden.

Experimentelles

Alle Manipulationen wurden in einer Glovebox unter Argon oder in vacuo mit Break-Seal-Technik durchgeführt. Lösungsmittel und flüssige Reagentien (Toluol, [D₆]Benzol, 1-Hexen, 2-Ethyl-1-buten, 2-Butyl-1-hexen) wurden unter Inertgasatmosphäre gesetzt und über Molekularsieb (4 Å) oder durch Destillation über Natrium getrocknet. [(SBI)ZrMe₂] wurde von MCAT Co. Konstanz, Trimethylaluminium von Aldrich Chemical Co. erhalten. Alle Glasgeräte (NMR-Röhrchen, UV/Vis-Küvetten und Probegläschen) wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit ionenfreiem Wasser gespült und zuerst bei 110°C und danach im Vakuum getrocknet.

Lösungen von [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMe₂][B(C₆F₅)₄] für NMR-Experimente wurden in einer Glovebox hergestellt, indem Mengen von 0.5–1 mg [(SBI)ZrMe₂] direkt in 5-mm-NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.4 mL einer Lösung von AlMe₃ in C₆D₆ gelöst wurden; sodann wurde die erforderliche Menge von [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] an der Glaswand des NMR-Rohrs deponiert und langsam in der Reaktionsmischnung aufgelöst. Das mit einem PTFE-beschichteten Silicongummiseptum verschlossene NMR-Rohr wurde in einem Argon-gefüllten Schlenkgefäß aus der Glovebox genommen und von diesem direkt in den N₂-gespülten NMR-Probenkopf überführt. 1-Hexen wurde durch das Septum mithilfe einer PE-Spritze zugegeben, die ebenfalls in einem Argon-gefüllten Schlenkgefäß aufbewahrt worden war. Mit 2-Ethyl-1-buten oder 2-Butyl-1-hexen wurden C₆D₆-Lösungen von [(SBI)Zr(μ-Me)₂AlMe₂][B(C₆F₅)₄] in einem Probegläschen zur Reaktion gebracht und dann in der Glovebox in ein NMR-Rohr transferiert. ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker-AV-400-Spektrometer gemessen, im Allgemeinen mit 90°-Pulsen (24 μs) mit 2.7 s Akquisitionszeit und 1 s Delay-Zeit. Chemische Verschiebungen sind relativ zum ¹H-NMR-Signal von [D₆]Benzol bei 7.16 ppm angegeben.

Lösungen für UV/Vis-Experimente wurden ähnlich in kleinen (4 mL) Probegläschen unter Verwendung einer Lösung von AlMe₃ in Toluol hergestellt und nachfolgend in eine mit einem Doppelstempelverschluss ausgestattete 1-cm-UV/Vis-Küvette transferiert. UV/Vis-Spektren wurden mit einem Shimadzu-UV-2501-PC-Spektrometer aufgenommen; danach wurden die UV/Vis-Küvetten sofort wieder zur Aufbewahrung in die Glovebox zurückgebracht.

Weitere experimentelle Details zu den einzelnen NMR- und UV/Vis-Experimenten, Daten-Analysen, NMR-Spektren und Signalzuordnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

VORSICHT: Trimethylaluminium ist selbstzündlich und muss unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden (siehe z. B. Lit. [21]).

Eingegangen am 25. März 2014
Online veröffentlicht am 7. Juli 2014

Stichwörter: Allylkomplexe · *ansa*-Zirconocene · Olefinpolymerisation · Polymerisationskatalyse · Ruhezustände

- [1] Übersichtsartikel: a) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253; b) K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457; c) M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711; d) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2994.
- [2] C. R. Landis, K. A. Rosaen, D. R. J. Sillars, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1710.
- [3] D. E. Babushkin, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 452.
- [4] C. Alonso-Moreno, D. J. Lancaster, J. A. Wright, D. L. Hughes, C. Zuccaccia, A. Correra, A. Macchioni, L. Cavallo, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 5474.
- [5] V. Busico, R. Cipullo, V. Romanelli, S. Ronca, M. Togrou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1608.
- [6] a) D. E. Richardson, N. G. Alameddin, M. F. Ryan, T. Hayes, J. R. Eyler, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11244; b) F. J. Karol, S.-C. Kao, E. P. Wasserman, R. C. Brady, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 797; c) L. Resconi, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *146*, 167; d) L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 145; e) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, J. Brand, C. Alonso-Moreno, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 859.
- [7] C. R. Landis, M. D. Christianson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15349.
- [8] a) A. D. Horton, *Organometallics* **1992**, *11*, 3271; b) D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7125; c) P. M. Margl, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 4997; d) S. Lieber, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2000**, *19*, 377; e) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309; f) J. C. Yoder, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2548; g) A. Al-Humydi, J. C. Garrison, M. Mohammed, W. J. Youngs, S. Collins, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1234; h) M. Vatamanu, G. Stojcevic, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 454; i) M. Vatamanu, *Organometallics* **2014**, *33*, DOI: 10.1021/om400972u.
- [9] Übersichtsartikel: E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [10] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- [11] Zusätzlich zu Kation **1** entstehen in diesen Reaktionssystemen kleine Anteile (2–25 %) eines Methylen- und Methyl-verbrückten zweikernigen Kations, $[(\text{SBI})\text{Zr}(\mu\text{-CH}_3)(\mu\text{-CH}_2)]^+$, besonders bei Abwesenheit von AlMe₃ (siehe Hintergrundinformationen). Diese Spezies scheint gegenüber 1-Hexen sowie 2-Butyl-1-hexen und 2-Ethyl-1-buten völlig unreaktiv zu sein.
- [12] Experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen.

- [13] Mit dem Auftreten dieser Katalysatorspezies sind auch eine kleinere Absorptionsbande bei $\delta = 452$ nm und eine Schulter bei $\delta = 385$ nm verknüpft.
- [14] Zusätzlich zu den Signalsätzen dieser Zr-Allyl-Produkte sind kleine Signalsätze zu beobachten, die von Dimerisierungsprodukten von 2-Butyl-1-hexen herrühren (siehe Hintergrundinformationen).
- [15] Das Kation $[(\text{SBI})\text{Zr}(\text{methallyl})]^+$ (**6**; Schema 1) hat sein UV/Vis-Maximum bei $\delta = 530$ nm und eine Schulter bei $\delta = 600$ nm (siehe Hintergrundinformationen). Diese Abweichung von den Spektren von Spezies **4** und **5** zeigt, dass die Substituenten der Zr-gebundenen Allylgruppe diese UV/Vis-Spektren beeinflussen.
- [16] Zr-Allyl-Komplexe des Typs **4** und **5** sind lichtempfindlich. Werden ihre Lösungen dem Licht einer Fluoreszenzlampe ausgesetzt, führt dies zum Auftreten eines EPR-Signals bei $g = 1.984$, das nach früheren Befunden von einem Zr^{III} -Ionenpaar des Typs $[(\text{SBI})\text{Zr}^{\text{III}+}] \text{BR}_4^-$ herrührt (T. N. Lenton, J. E. Bercaw, V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, D. E. Babushkin, I. E. Soshnikov, E. P. Talsi, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10710).
- [17] Die von den Kationen **3/3'** herrührenden ^1H -NMR-Signale unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung von denen der Kationen **4** (siehe Hintergrundinformationen).
- [18] Dieses Ergebnis wird gestützt durch ein UV/Vis-Experiment, bei dem zuerst Komplex **4** durch Reaktion von Kation **1** mit überschüssigem 2-Butyl-1-hexen gebildet und anschließend zur Polymerisation von 1-Hexen verwendet wird (siehe Hintergrundinformationen).
- [19] In Gegenwart von AlMe_3 kann die Geschwindigkeit der 1-Hexen-Polymerisation bei Raumtemperatur ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden, da sie durch AlMe_3 erheblich verringert wird: a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 55; b) V. Busico, R. Cipullo, R. Pellechia, G. Talarico, A. Razavi, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1789; c) F. Ghiotto, C. Patraki, J. R. Severn, N. Friederichs, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9040.
- [20] A. Fait, L. Resconi, G. Guerra, P. Corradini, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2104.
- [21] D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*; Robert E. Krieger Publishing Company; Malabar, Florida, **1982**.