



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 03 253 T2** 2006.01.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 325 924 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 03 253.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 380 001.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 11/00** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/69** (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**Repsol Quimica S.A., Madrid, ES**

(74) Vertreter:

**LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409 Nürnberg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Mendez Llatas, Luis, 28935 Mostoles, ES; Sanz Gil,  
Encarna, 28430 Alpedrete (Madrid), ES; Sancho  
Royo, Jose, 28003 Madrid, ES; Esteruelas  
Rodrigo, Miguel Angel, 50009 Zaragoza, ES; Lopez  
De Lama, Ana Margarita, 50009 Zaragoza, ES;  
Olivan Esco, Montserrat, 22004 Huesca, ES; Onate  
Rodriguez, Enrique, 26005 Logrono, ES**

(54) Bezeichnung: **Chromkatalysatoren aktiv in der Olefinpolymerisation**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft dreizählige Chrom(III)-komplexe, Olefin-Polymerisationskatalysatoren, die diese dreizähligen Chrom(III)-komplexe umfassen und ein Verfahren zur (Co)polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen.

**[0002]** Die durch Übergangsmetallkatalysatoren vermittelte industrielle Herstellung von Polyolefinen hat seit der Entdeckung der sogenannten Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren zugenommen. Diese Typen von katalytischen Systemen sind von heterogener Natur, was bedeutet, dass innerhalb eines katalytischen Systems die Polymerisationsaktivität sich an Stellen (als aktive Zentren bekannt) befindet, die von nicht-identischer Natur sind. Die aktiven Zentren für die Ziegler-Natta-Katalysatoren beruhen üblicherweise auf Titanatomen, während die Phillips-Katalysatoren Chrom verwenden. Die Fachwelt nimmt an, dass die heterogene Natur der Katalysatoren für bestimmte Heterogenitäten in den erzeugten Polymeren verantwortlich ist (z. B. breite Molekulargewichts- und Comonomer-Verteilungen), die möglicherweise bei bestimmten Anwendungen nicht erstrebenswert sind. Die Entdeckung von Kaminsky und Sinn, dass Metallocen-Komplexe von Titan und Zirkonium bei Aktivierung mit bestimmten Mitteln (üblicherweise als Cokatalysatoren bekannt) eine Polymerisation von Olefinen bewirken, führte zu katalytischen Polymerisationssystemen von homogener Natur. Da es sich bei den aktiven Zentren der Kaminsky-Sinn-Katalysatoren um Elemente der Gruppe IV des Periodensystems der Elemente handelt (Titan, Zirkonium, Hafnium), werden sie häufig im Stand der Technik begrifflich als homogene Versionen der katalytischen Ziegler-Natta-Systeme angesehen. Die homogene Natur dieser Systeme ermöglicht die Bildung von Polymeren mit engerer Verteilung des Molekulargewichts und der Comonomeren und hat zu einem besseren Verständnis der Faktoren geführt, die die Stereoregularität (Taktizität) steuern, was eine bessere Steuerung der Eigenschaften des fertigen Polymeren ermöglicht. Da die Eigenschaften der auf diese Weise gebildeten Polymeren besser gesteuert werden können, sind sie im Stand der Technik als maßgeschneiderte Polyolefine bekannt. Da sämtliche aktiven Zentren in den Katalysatoren identisch sind, sind diese Katalysatoren üblicherweise als Einzelstellen-Katalysatoren ("Single Site Catalysts") bekannt.

**[0003]** Seit der Entdeckung von Kaminsky und Sinn sind weitere homogene katalytische Systeme auf der Grundlage von Elementen vom Ziegler-Natta-Typ (Titan, Zirkonium) aufgetaucht, auch mit späten Übergangsmetallen (Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium). Die meisten dieser Systeme bestehen aus Übergangsmetallkomplexen, d. h. einem Übergangsmetall, das an ein oder mehrere organische Moleküle (im Stand der Technik üblicherweise als Liganden bezeichnet) gebunden ist. In den meisten Fällen muss der Übergangsmetallkomplex zur Erzielung von katalytischer Aktivität mit einem Cokatalysator aktiviert werden.

**[0004]** In den letzten drei Jahren wurden mehrere Patentanmeldungen eingereicht, gemäß denen Olefine unter Verwendung von späten Übergangsmetallen, die mit dreizähligen Liganden komplexiert sind, polymerisiert werden.

**[0005]** WO-98/27124 (Du Pont) und WO-99/12981 (BP) beschreiben dreizählige Iminoliganden zur Komplexbildung von Eisen oder Cobalt durch Bildung von drei Koordinationsbindungen.

**[0006]** WO-98/30612 beschreibt die Verwendung von ähnlichen Komplexen bei der Polymerisation von Propylen.

**[0007]** Trotz des Erfolgs von heterogenen Phillips-Katalysatoren sind Einzelstellen-Katalysatoren auf der Basis von Elementen der Gruppe VI oder insbesondere von Chrom weniger gebräuchlich.

**[0008]** Die Patentanmeldung in WO-00/20427 (Beispiel 11) und WO-00/69923 (Beispiele 1, 5, 6, 10 und 13) liefern Beispiele für Chromkomplexe, bei denen das Metall sich in einem zweiwertigen Oxidationszustand befindet, Cr(II), und koordinativ an einen charakteristischen dreizähligen, neutralen Liganden durch Übertragen eines einsamen Elektronenpaars von drei Stickstoffatomen in den Liganden auf das Metall und durch ionische oder kovalente Bindung an zwei Halogenatome oder Alkylatome gebunden. Von einigen dieser Komplexe wurde gezeigt, dass sie bei der Polymerisation von Ethylen (WO-00/20427, Beispiel 16.7, wo eine Aktivität von 8 kg PE/mol Cr·bar·h angegeben wird) und Propylen (WO-00/69923, Polymerisationsansatz Nr. 1 mit einer Aktivität von 1,4 E + 04 kg PP/mol Cr·mol Propylen·h) aktiv sind, wenn sie mit Methylaluminoxan (Cokatalysator) unter bestimmten Polymerisationsbedingungen aktiviert werden. Jedoch gibt der genannte Stand der Technik keinen Hinweis darauf, dass homogene katalytische Systeme mit dreizähligen Chrom eine für die Zwecke der industriellen Praxis ausreichende Aktivität bei der Polymerisation von Ethylen aufweisen. Katalytische Systeme, die Aktivitäten von 100 kg PE/mol Cr·bar·h oder mehr bei Polymerisationstemperaturen von 50°C oder darüber unter Ethylen-Polymerisationsdrücken von 1 bar oder mehr ergeben, sind für die Zwecke der industriellen

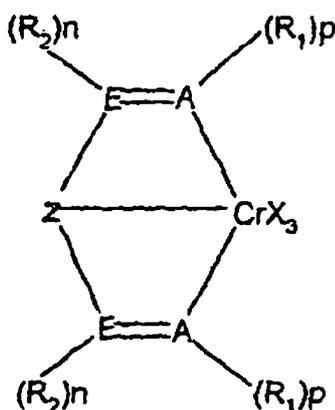
Praxis erstrebenswert.

**[0009]** Die Patentanmeldung WO-99/57159 beschreibt die Gruppe 4–9 der ersten und zweiten Reihe von Übergangsmetallkomplexen in einem reduzierten Oxidationszustand, worunter Cr(III)-Komplexe (Beispiele 3, 8 und 10) fallen, die monoanionische (somit nicht neutrale), dreizählige Hilfsliganden aufweisen. Mit Methylaluminoxan für die Polymerisation von Ethylen aktivierte Komplexe können Aktivitäten um etwa 100 kg PE/(mol Cr·bar·h) bei Temperaturen über 50°C erreichen (Beispiele 23 und 24).

**[0010]** Wir haben festgestellt, dass die Verwendung von dreizähligen Chromkomplexen und insbesondere von dreizähligen Chromkomplexen, bei denen das Metall in einem dreiwertigen Oxidationszustand, nämlich Cr(III), vorliegt, zu Katalysatoren mit einer außerordentlich hohen Aktivität für die Polymerisation von Ethylen führen können, wenn sie mit bestimmten Coaktivatoren aktiviert werden. Insbesondere haben wir festgestellt, dass Komplexe von Chrom(III) mit dreizähligen Liganden mit mindestens einer Iminogruppe bei Aktivierung mit Alkylaluminiumverbindungen und/oder Alkylaluminoxanen Aktivitäten von mehr als 100 kg PE/(mol Cr·bar·h) bei Polymerisationstemperaturen von 50°C oder mehr und bei einem Ethylenruck von 1 bar oder mehr erreichen können.

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von dreizähligen Chrom(III)-Komplexen der Formel I.

**[0012]** Einige Verbindungen der Formel (I) ergeben bei Aktivierung katalytische Systeme mit Aktivitäten von mehr als 100 kg PE/(mol Cr·bar·h) bei Polymerisationstemperaturen von 50°C oder mehr und bei einem Ethylenruck von 1 bar oder mehr. Somit betrifft die Erfindung dreizählige Chrom(III)-Komplexe der Formel I



Formel I

wobei

Z eine zumindest ein Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Gruppe ist, die an das Chromatom koordinieren kann;

jedes  $R_1$  unabhängig voneinander aus der Gruppe, die H und ein einwertiges Radikal mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und 0 bis 5 unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählten Heteroatome umfasst, ausgewählt ist; vorzugsweise aus Wasserstoff, linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und linearem oder verzweigtem  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl ausgewählt ist, die gegebenenfalls 1 bis 5 Heteroatome umfassen, die unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählt sind; und insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 2-Naphthyl, Diphenylmethyl, N-Pyrrolyl oder 5-Anthracyl bedeutet;

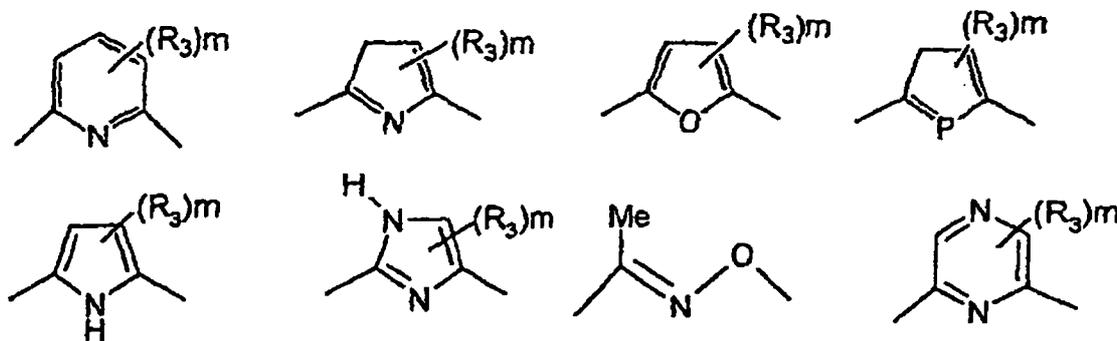
jedes  $R_2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe, die H und ein einwertiges Radikal mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und 0 bis 5 unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählten Heteroatome umfasst, ausgewählt ist; vorzugsweise aus Wasserstoff, linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cycloalkyl, Silyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und linearem oder verzweigtem  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl ausgewählt ist, die gegebenenfalls 1 bis 5 Heteroatome umfassen, die unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählt sind; und insbesondere aus der aus H, Methyl und Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

jedes  $R_2$  mit  $R_1$  oder Z binden kann, wobei ein oder mehrere aromatische oder aliphatische, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende, Ringe gebildet werden; wobei vorzugsweise jeder aromatische oder aliphatische Ring gegebenenfalls 0 bis 5 Heteroatome enthält, die unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O- und B-Atomen ausgewählt sind;

jedes A unabhängig voneinander aus Stickstoff, Phosphor, As und Sb ausgewählt ist;

jedes E unabhängig voneinander aus Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff ausgewählt ist;  
 jedes p unabhängig voneinander 1 oder 2 ist;  
 jedes n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 ist; und  
 jedes X unabhängig voneinander ein kovalent oder ionsich am Chromatom gebundenes Atom oder Gruppe ist.

**[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist Z aus der Gruppe, die aus



besteht, ausgewählt ist,  
 wobei jedes  $R_3$  unabhängig voneinander aus linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, Hydroxyl, Amino, Nitro, Tri-(lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl)-silyl, linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy, Chlor, Brom, Fluor und Trifluormethyl ausgewählt ist;  
 m 0, 1, 2 oder 3 ist;  
 A Stickstoff ist; und  
 E Kohlenstoff ist.

**[0014]** Diese Komplexe werden als Komponente eines Olefin-Polymerisationskatalysators verwendet, die bei geeigneter Aktivierung mit Cokatalysatoren (z. B. Aluminoxanen) zu katalytischen Systemen mit sehr hoher Aktivität bei der Homopolymerisation und Copolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen führt. In einer speziellen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Ethylen, gegebenenfalls in Kombination mit einem  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefin.

**[0015]** Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Verwendung von dreiwertigen Chromkomplexen anstelle von Cr(II) ergibt, besteht darin, dass Cr(II)-Komplexe bekanntlich gegenüber einer Oxidation in einer Atmosphäre, die Sauerstoff enthält, wie Luft, empfindlich sind.

**[0016]** Beispielsweise wird in "Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds", Hrsg. G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty, Bd. 3: Main Group and Early Transition Elements, (1987), angegeben, dass "Chrom(II)-Komplexe, insbesondere in Lösung, durch Luft sehr rasch oxidiert werden".

**[0017]** Somit betrifft die Erfindung Katalysator-Vorstufen, die im Vergleich zum Stand der Technik leichter handhabbar sind.

**[0018]** Die Polymerisation von Ethylen mit den hier beschriebenen Komplexen kann unter Verwendung von Aktivatoren (auch als Cokatalysatoren bekannt) oder von Gemischen davon erreicht werden. Organoaluminiumverbindungen und Hydrocarbylborverbindungen stellen die bevorzugten Aktivatoren dar.

**[0019]** Beispiele für Organoaluminiumverbindungen sind Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium sowie Aluminoxane, wie Methylaluminoxan, Ethylaluminoxan, Tetraisobutylaluminoxan, Isobutylaluminoxan und dergl. Die tatsächliche Struktur von Methylaluminoxan, das üblicherweise durch Umsetzung von Trimethylaluminium und kontrollierten Mengen an Wasser erhalten wird, ist nicht vollständig bekannt.

**[0020]** Es wurde vermutet, dass es sich tatsächlich um ein Gemisch von linearen, zyklischen und käfigartigen Strukturen handelt. Die bevorzugten Hydrocarbylbor-Aktivatoren werden üblicherweise unter Berücksichtigung der nicht-koordinierenden Fähigkeiten der nach Umsetzung mit den Chromkomplexen gebildeten Anionen gewählt. Zu Beispielen für derartige Aktivatoren gehören Tris-(pentafluorphenyl)-bor, Trityltetra-(pentafluorphenyl)-borat, Dimethylphenylammoniumtetra-(pentafluorphenyl)-borat und andere dem Fachmann geläufige Verbindungen. Wie vorstehend erwähnt, können die Aktivatoren als solche oder unter Bildung eines Gemisches

mit anderen Aktivatoren von ähnlicher oder unterschiedlicher Natur verwendet werden. Somit können Kombinationen von Alkylaluminiumverbindungen mit Alkylaluminoxanen oder Kombinationen von Alkylaluminiumverbindungen mit Hydrocarbylborverbindungen oder Kombinationen von Alkylaluminoxanen und Hydrocarbylborverbindungen oder beliebige andere Kombinationen verwendet werden.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Cr-Komplexe können als homogene Katalysatoren oder als Trägerkatalysatoren, die auf einen anorganischen oder organischen Träger aufgebracht sind, verwendet werden. Als Träger können beliebige, aus dem Stand der Technik bekannte Träger verwendet werden, vorzugsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und organische Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen und vernetztes Polystyrol.

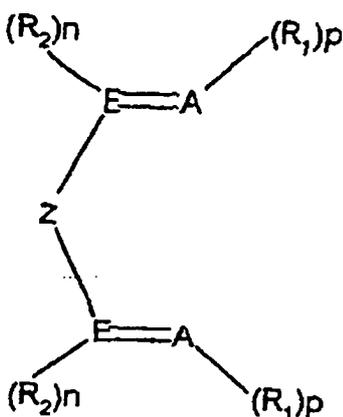
**[0022]** In einem bevorzugten, jedoch nicht-beschränkenden Beispiel wird der Trägerkatalysator erhalten, indem man den Cr-Komplex, den Träger und das Aluminoxan in einer beliebigen Reihenfolge vermischt.

**[0023]** Der Trägerkatalysator kann als solcher verwendet werden oder durch Vermischen des Trägerkatalysators, eines Cokatalysators, vorzugsweise Aluminoxan, und Ethylen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Toluol, vopolymerisiert werden.

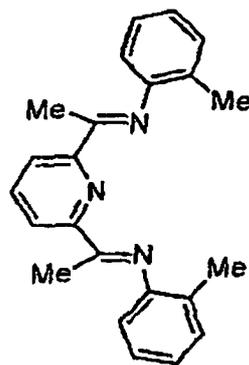
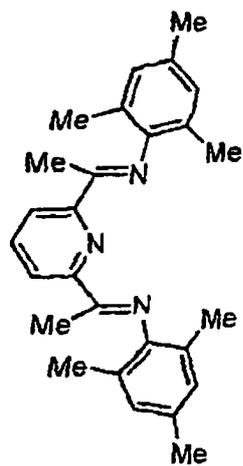
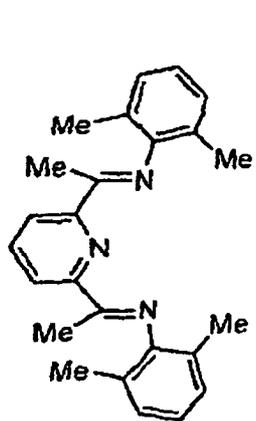
**[0024]** Das Molekulargewicht des durch die erfindungsgemäßen Cr-Komplexe erhaltenen Polyethylens kann von niedermolekularem Polyethylen (MG etwa 1000) bis zu hochmolekularem Polyethylen (mehr als 100 000) variieren, und zwar je nach der Struktur der verwendeten Liganden und je nach den anderen Parametern des Katalysatorsystems (Menge und Typ des Cokatalysators, Vorliegen und Typ des Trägers und dergl.).

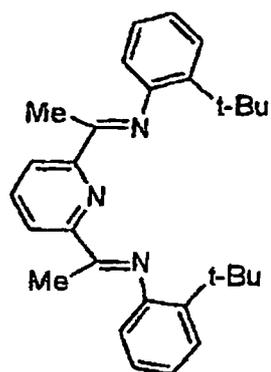
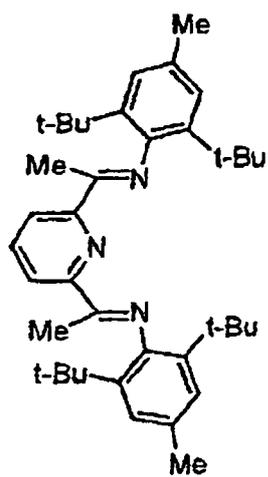
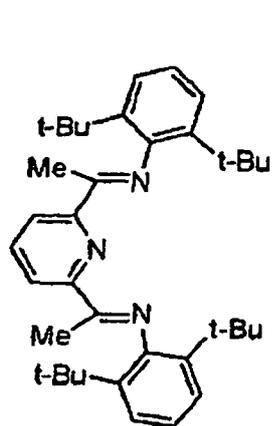
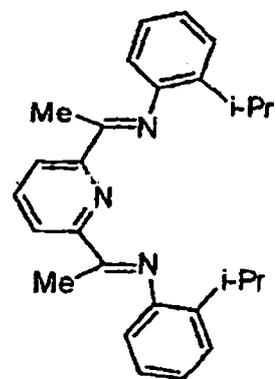
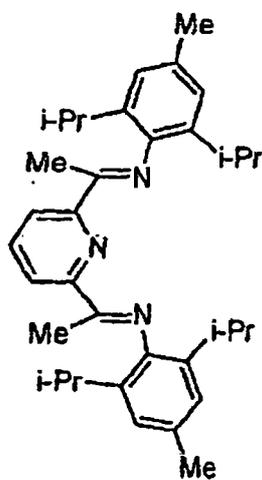
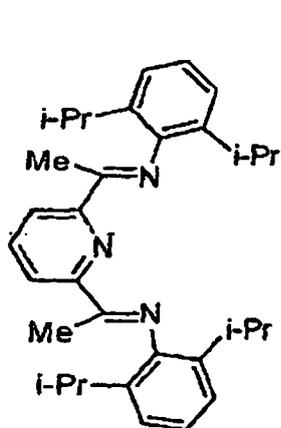
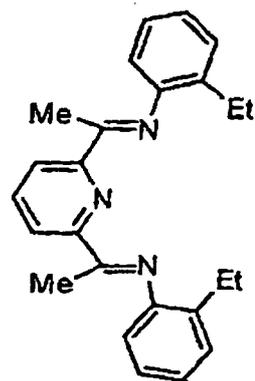
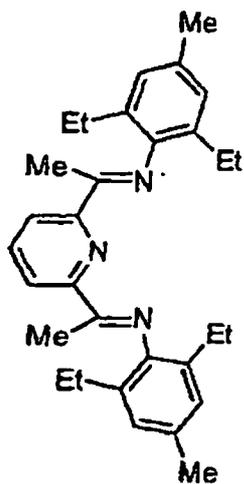
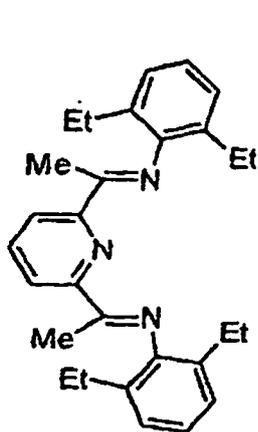
**[0025]** Die hier beschriebenen Polymerisationskatalysatoren können allein oder zusammen mit anderen Polymerisationskatalysatoren verwendet werden, um Polyethylen mit speziellen Eigenschaften zu erhalten. Die weiteren Polymerisationskatalysatoren können von heterogener oder homogener Natur sein. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Chromkatalysatoren zusammen mit heterogenen Katalysatoren verwendet werden, z. B. mit den aus dem Stand der Technik als Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Phillips-Katalysatoren bekannten Produkten oder mit homogenen Katalysatoren, z. B. mit Metallocenen, wie sie beispielsweise in EP-129 368, US-5 324 800 und EP-416 815 beschrieben sind, mit Nickel- oder Palladiumdiimino-Katalysatoren, wie sie beispielsweise in WO-96/23010 beschrieben sind, mit Eisen- oder Cobaltpyridinbisimino-Katalysatoren, wie sie beispielsweise in WO-98/27124, WO-98/30612, WO-99/12981, WO-00/15646, WO-00/47592 oder WO-01/14391 beschrieben sind, oder mit Salicylaldiminato-zirkonium- oder -titan-Katalysatoren, wie sie beispielsweise in EP-1 013 674 beschrieben sind. Die verwendeten homogenen Katalysatoren können auch auf anorganische oder organische Feststoffe als Träger aufgebracht sein.

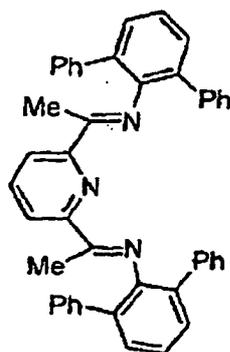
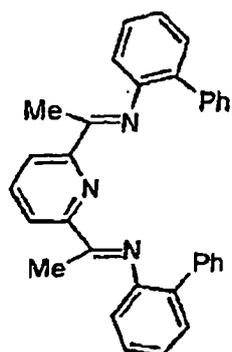
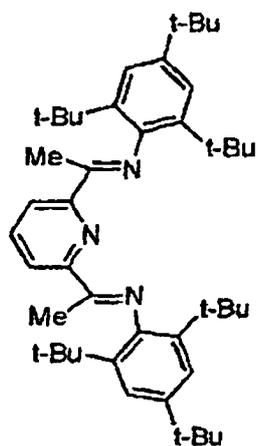
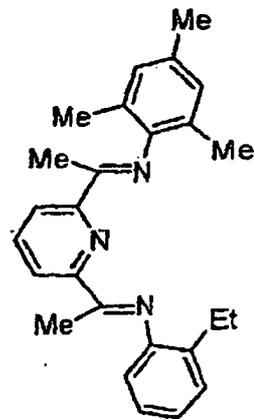
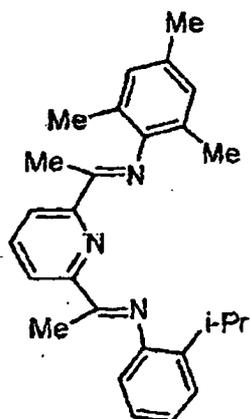
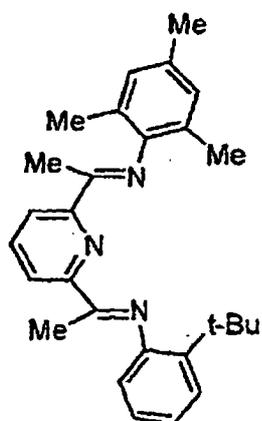
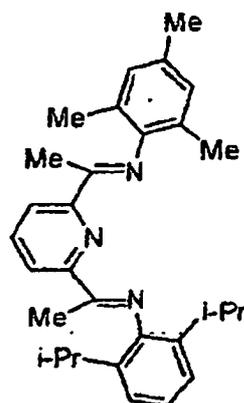
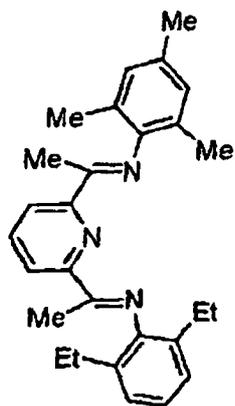
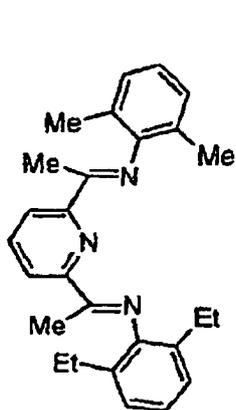
**[0026]** Bevorzugte, jedoch nicht-beschränkende Beispiele für Liganden der Formel II, die in den Komplexen mit Cr(III) verwendet werden können, sind nachstehend aufgeführt.

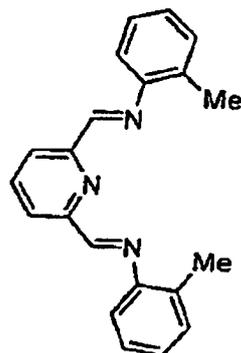
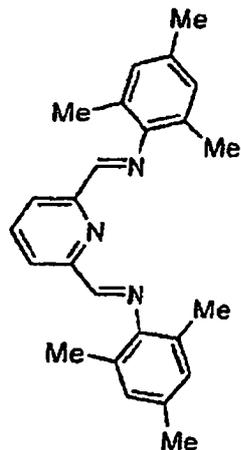
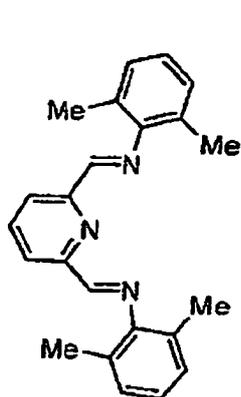
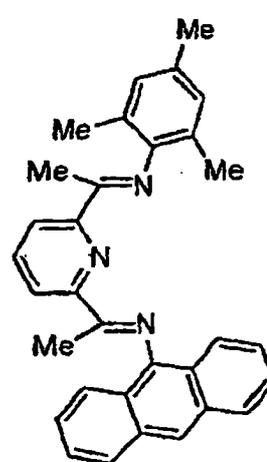
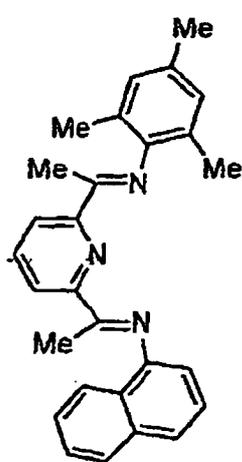
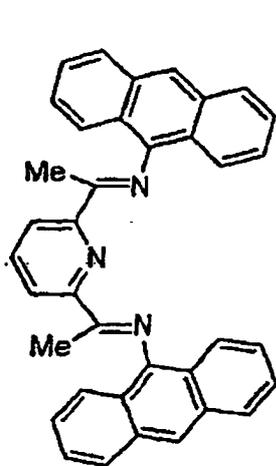
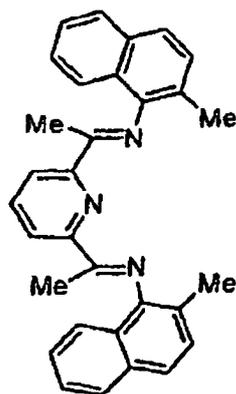
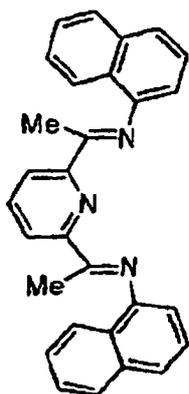
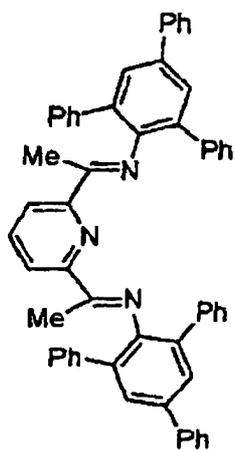


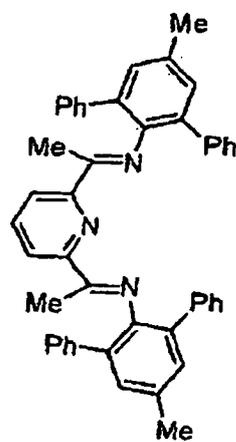
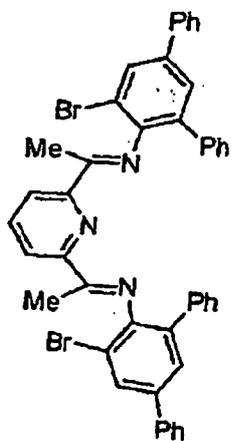
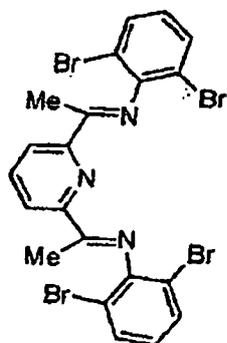
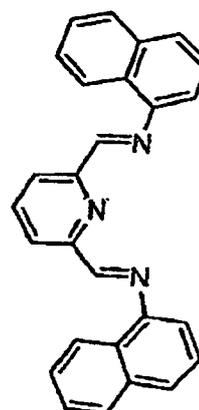
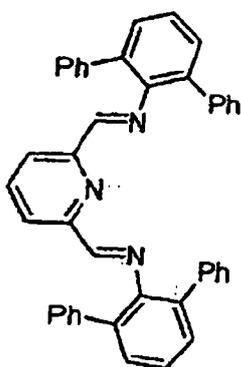
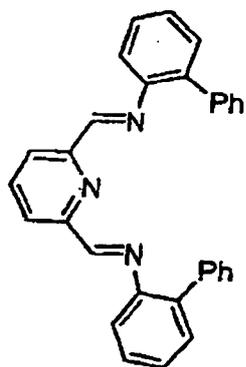
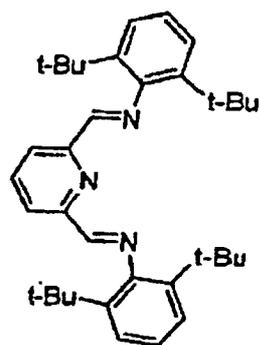
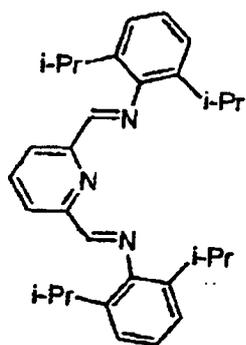
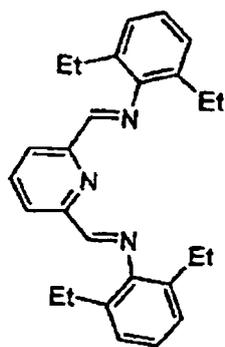
Formel II

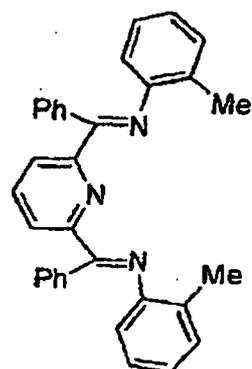
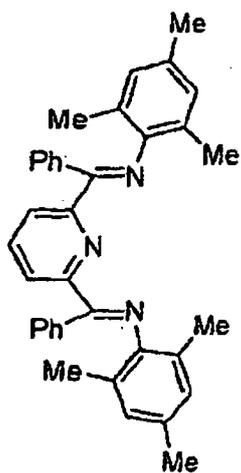
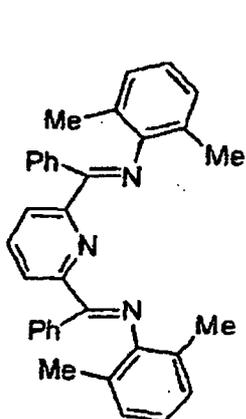
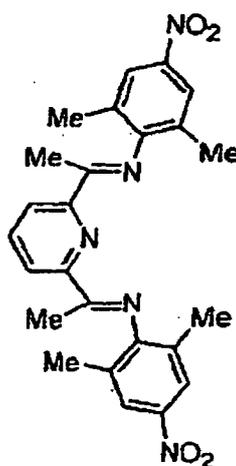
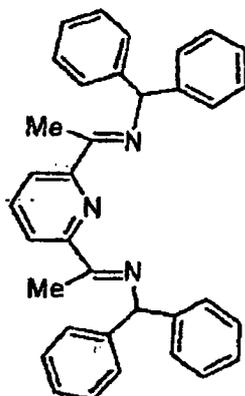
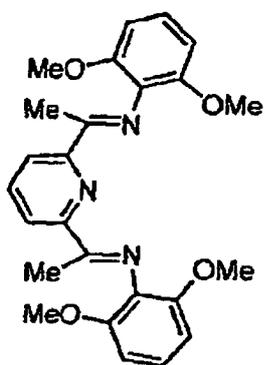
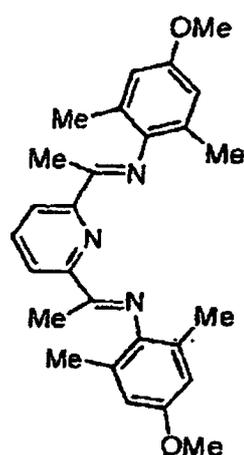
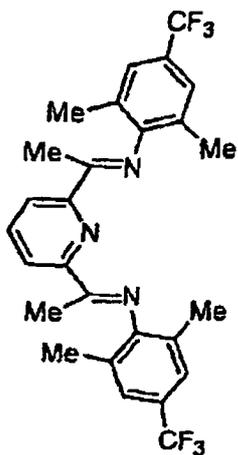
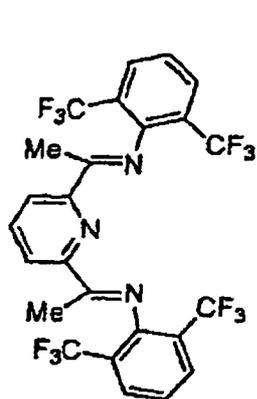


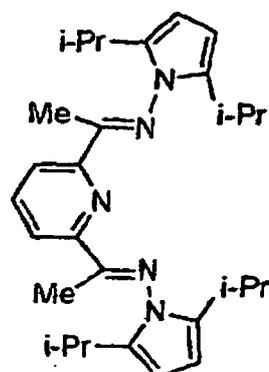
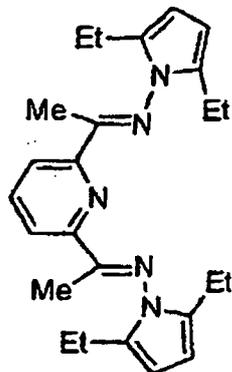
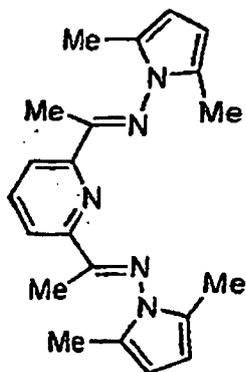
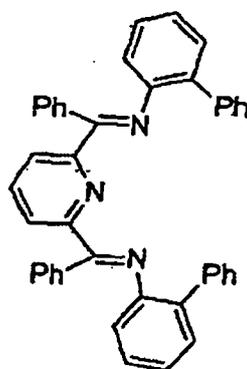
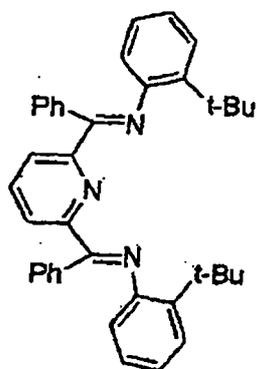
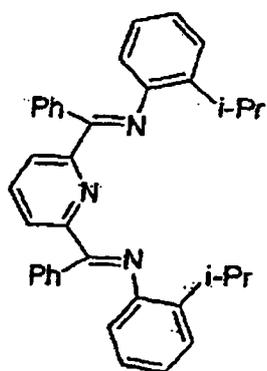
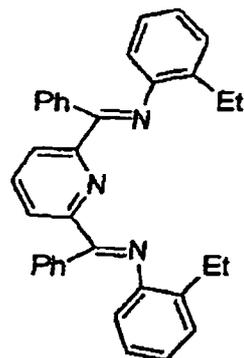
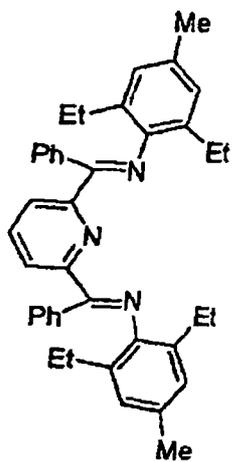
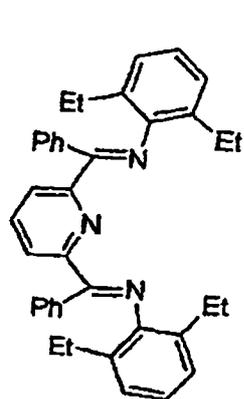


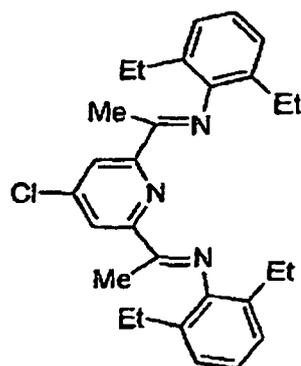
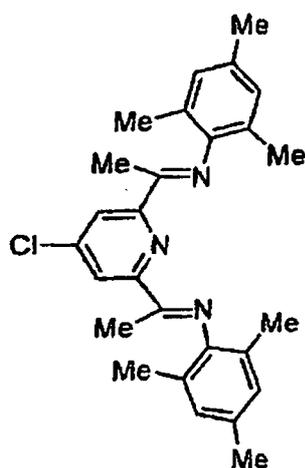
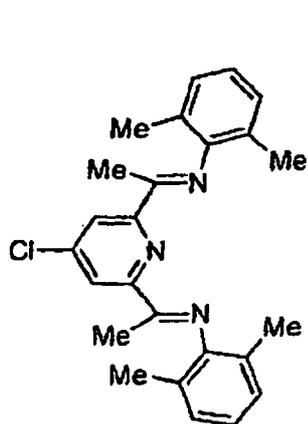
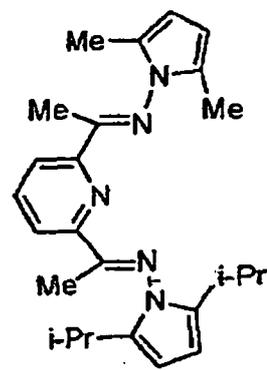
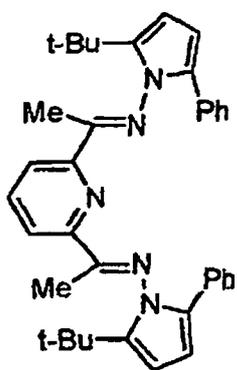
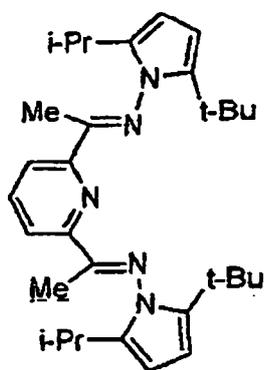
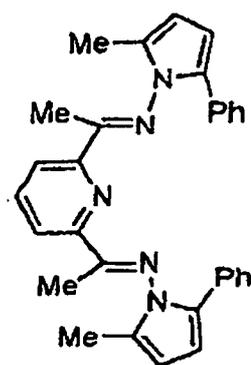
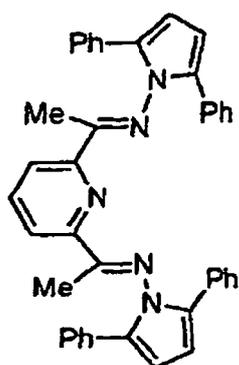
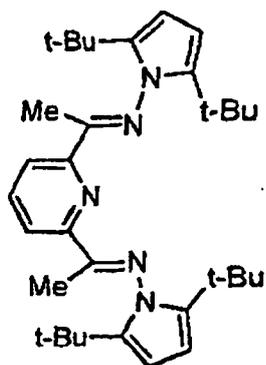


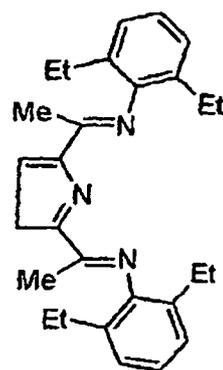
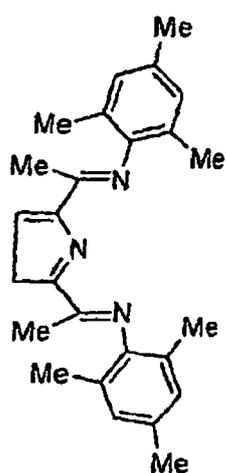
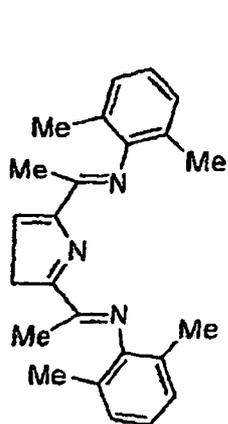
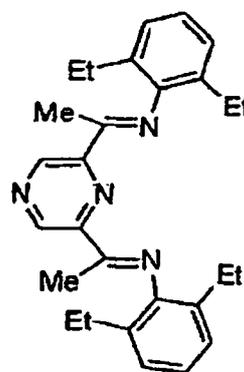
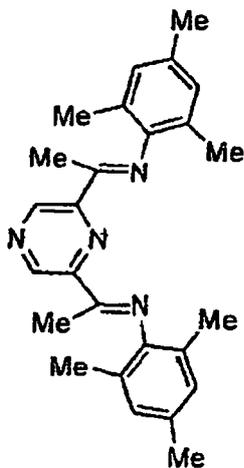
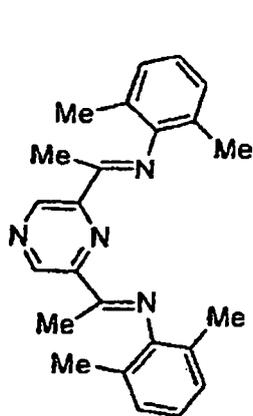
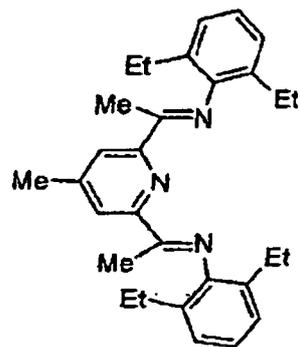
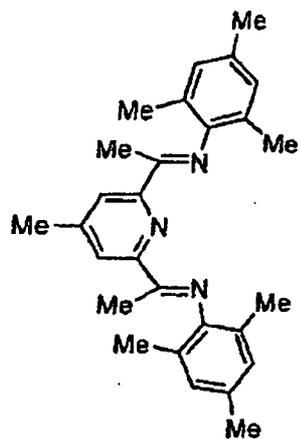
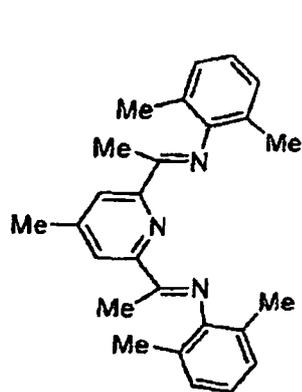


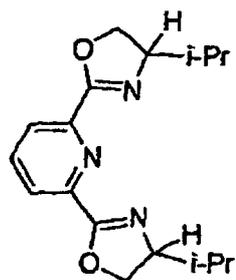
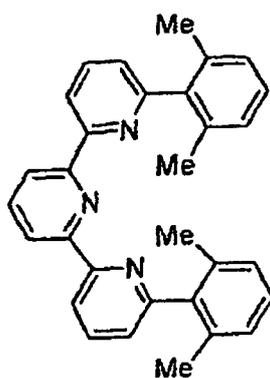
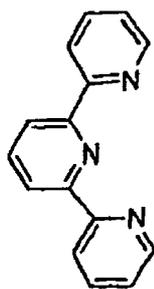
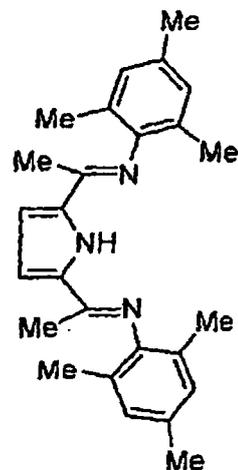
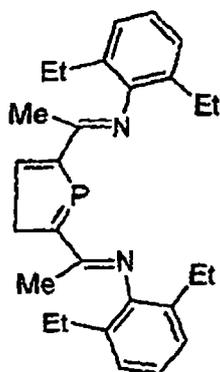
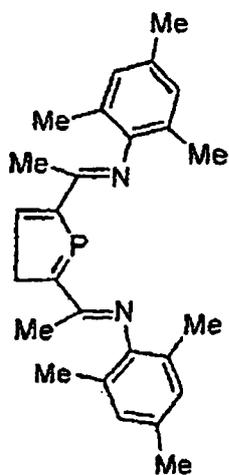
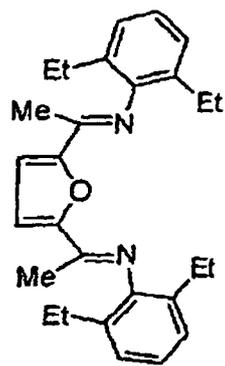
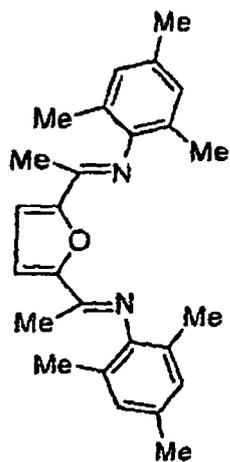
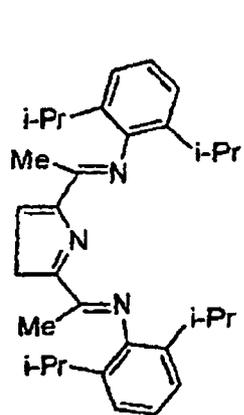


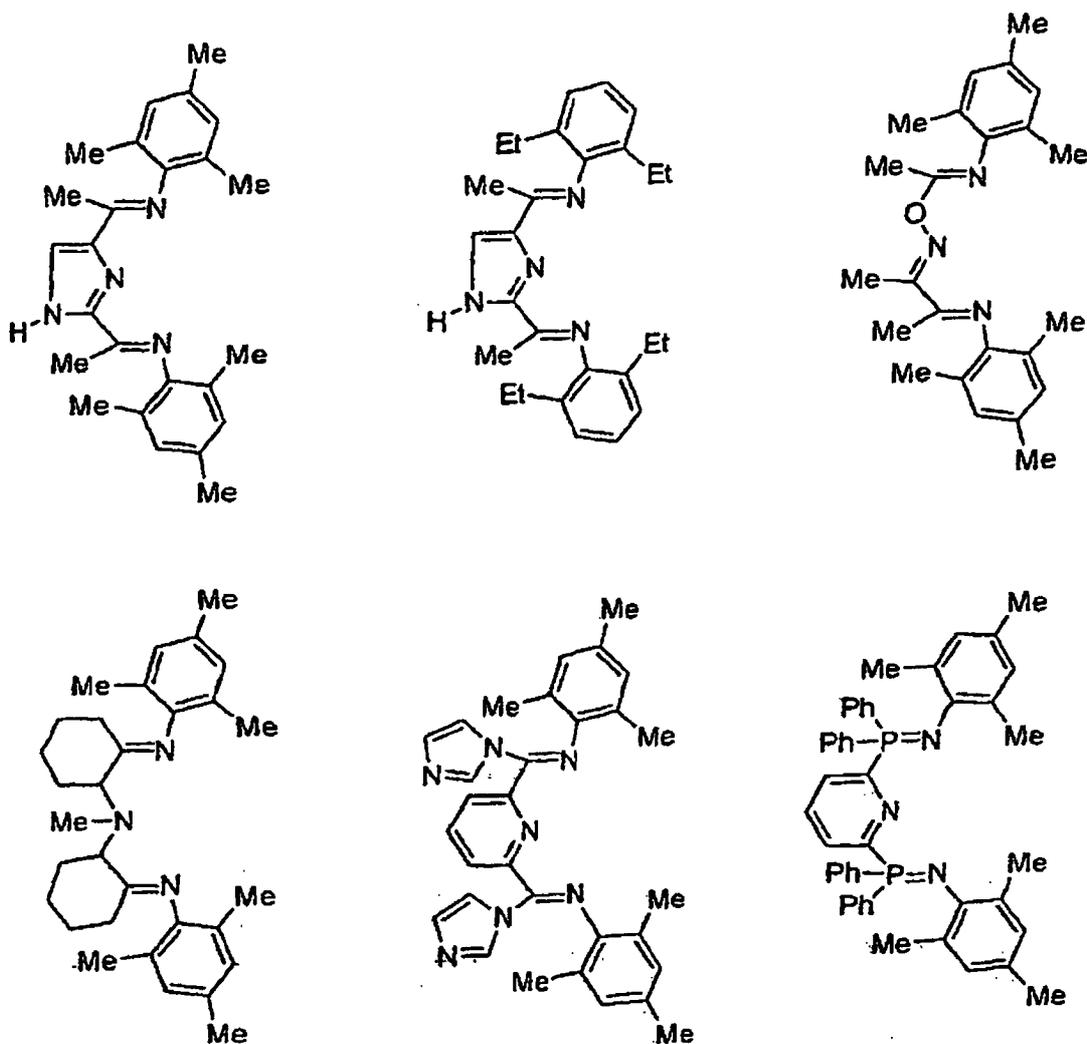












[0027] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich zur Verwendung bei beliebigen Polymerisationsverfahren, einschließlich Lösungsverfahren, Gasverfahren, Hochdruckverfahren und Aufschlämmungsverfahren.

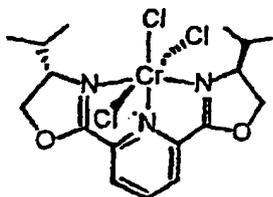
#### Beispiele für die Herstellung von Chromkomplexen

[0028] Allgemeine Verfahren. Sämtliche Manipulationen wurden unter einer Argonatmosphäre unter Anwendung der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor der Verwendung über einem geeigneten Trocknungsmittel unter Rückfluss erwärmt und destilliert. C-, H- und N-Analysen wurden an einem C. E. Instruments EA1108-Analysator durchgeführt. IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer 883-Spektrometer in fester Form (Nujol-Mull) aufgenommen.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektren wurden an einem Varian Gemini 2000-Gerät aufgenommen.

[0029] Chemische Verschiebungen werden auf restliche Lösungsmittelpeaks ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) oder externes  $\text{CFCl}_3$  bezogen. Massenspektumanalysen wurden an einem VG Auto Spec-Instrument durchgeführt. Die Ionen wurden im  $\text{FAB}^+$ -Modus mit der üblichen  $\text{Cs}^+$ -Pistole bei 30 kV erzeugt. 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) wurde als Matrix verwendet. Elektronenstoß-MS (betrieben bei 70 eV) wurde für die Liganden herangezogen. Zyklische voltametrische Experimente wurden unter Verwendung eines EG&G PARC-Modell 273-Potentiostat-Geräts durchgeführt. Ein Dreielektrodensystem wurde verwendet, das aus einer Platindraht-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Hilfselektrode und einer gesättigten Kalomel-Referenzelektrode bestand. Die Messungen wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen mit 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Trägerelektrolyt bei Raumtemperatur bei einer Abtastgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$  durchgeführt. Sämtliche voltametrischen Messungen wurden unter einer trockenen Argonatmosphäre vorgenommen. 2,6-Bis-[(4S)-isopropyl-2-oxazolin-2-yl]-pyridin wurde von der Fa. Aldrich bezogen und in der gelieferten Form eingesetzt. 2,6-Bis-{1-[2,6-(diethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin, 2,6-Bis-{1-[(2-methyl-6-isopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin, 2,6-Bis-{1-[(2-trifluormethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin und 2,6-Bis-{1-(cyclohexylimino)-ethyl}-pyridin wurden auf die nachstehend beschriebene Weise hergestellt. Sämtliche übrigen Liganden wurden gemäß veröffentlichten Verfahren hergestellt (G. J. P.

Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 121 (1999), S. 8728).  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  wurde gemäß Literaturangaben hergestellt (P. Boudjouk, J.-H. So, *Inorg. Synth.*, Bd. 29 (1992), S. 108).

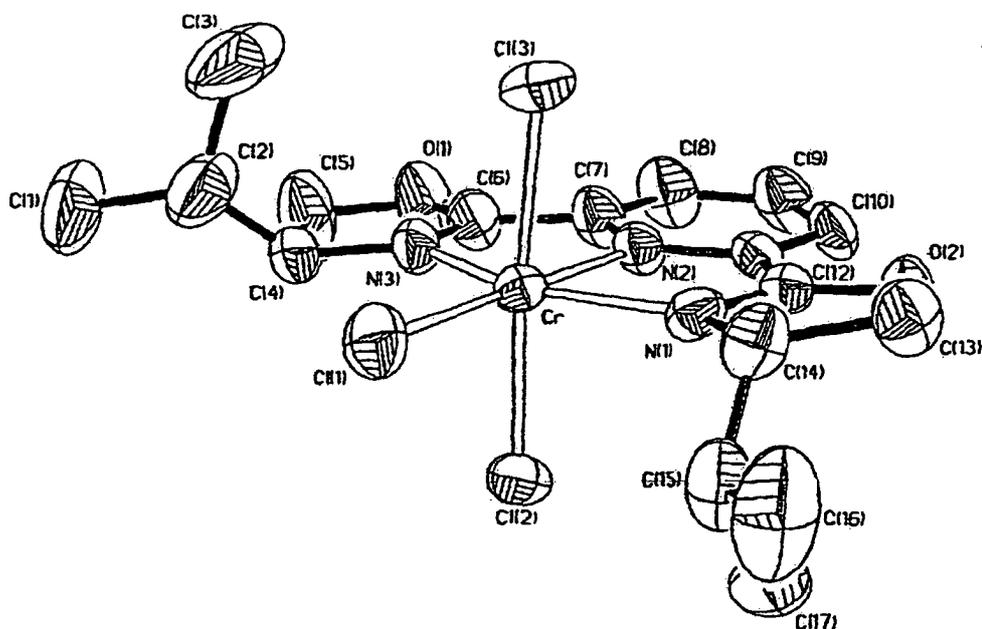
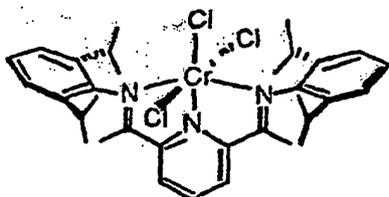
Komplex 1. [2,6-Bis-[(4S)-isopropyl-2-oxazolin-2-yl]-pyridin] $\text{CrCl}_3$



**[0030]** Eine Lösung von  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (248 mg, 0,66 mmol) in Aceton (10 ml) wurde mit der stöchiometrischen Menge an 2,6-Bis-[(4S)-isopropyl-2-oxazolin-2-yl]-pyridin (200 mg, 0,66 mmol) behandelt und über Nacht auf  $56^\circ\text{C}$  erwärmt. Die erhaltene grüne Lösung wurde auf 0,5 ml eingedampft und mit Diethylether versetzt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde wiederholt mit Diethylether ( $4 \times 10$  ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute 249 mg (82%). Analyse ber. für:  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{CrN}_3\text{O}_2$ : C, 44,41; H, 5,09; N, 9,14, gef.: C, 44,74 H, 5,23; N, 8,85, IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1647, 1622, 1580, 1493, 1409, 1284, 1259, 1210, 1080, 1049, 1033, 961, 922, 830, 755, 398, 364, 355, 314, MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  423 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 388 ( $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$ ).

**[0031]** Die Struktur des Komplexes 1 konnte ferner durch Röntgenkristallographie aufgeklärt werden.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{CrN}_3\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (MG = 544,66); orthorhombische Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ ;  $a = 12,1292(13)$  Å,  $b = 12,2378(13)$  Å,  $c = 16,3811(18)$  Å bei 173(2) K,  $V = 2431,5(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ . Ein irregulärer grüner Kristall ( $0,30 \times 0,26 \times 0,22$  mm) wurde an einem Bruker Smart APEX CCD-Diffraktometer, der mit einem normalem Fokus, einer geschlossenen 2,4 kW-Röntgenröhre (Molybdän-Strahlung,  $\lambda = 0,71073$  Å), betrieben mit 50 kV und 30 mA, ausgerüstet war, montiert. Daten wurden über eine Hämispäre durch eine Kombination von drei Sätzen gesammelt. Die Zellparameter wurden bestimmt und gemäß dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate sämtlicher gewonnenen Reflexionen verfeinert. Die einzelnen Rahmenbelichtungszeiten betragen 10s mit einer Abdeckung von  $0,3^\circ$  in  $\omega$  ( $2 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , 25 438 Reflexionen, 5 895 eindeutig (Verschmelzungsfaktor R 0,0987)). Die ersten 100 Rahmen wurden am Ende der Datensammlung zur Überwachung des Kristallzerfalls gewonnen. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm durchgeführt (Dies beruht auf dem Verfahren von Blessing (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A*, Bd. 51 (1995), S. 33).) Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Verfahren aufgelöst und durch das kleinste Fehlerquadrat-Matrix-Verfahren unter Verwendung des Bruker SHELXTL-Programmpaketes (Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin) unter Minimierung von  $\omega$  ( $\text{Fo}^2 - \text{Fc}^2$ )<sup>2</sup> verfeinert. (Das Molekül kristallisiert mit einem Dichlormethan-Lösungsmittelmolekül). Gewichtete R-Faktoren ( $R_w$ ) und die Güte der Anpassung (S) beruhen auf  $F^2$ . Herkömmliche R-Faktoren beruhen auf F. Die Nicht-Wasserstoff-Kohlenstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden betrachtet oder berechnet und in Bezug auf gebundene Kohlenstoffatome verfeinert. Endgültiger  $R_1$ -Wert [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] = 0,0508,  $wR_2$  [sämtliche Daten] = 0,1160 und  $S^\circ$  [sämtliche Daten] = 0,951.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für den Komplex 1			
Cr-N(1)	2,087(3)	Cr-Cl(1)	2,2841(11)
Cr-N(2)	2,036(3)	Cr-Cl(2)	2,3013(10)
Cr-N(3)	2,093(3)	Cr-Cl(3)	2,3053(11)
N(1)-Cr-N(2)	76,41(11)	N(2)-Cr-Cl(1)	179,01(9)
N(1)-Cr-N(3)	153,21(12)	N(2)-Cr-Cl(2)	87,95(8)
N(2)-Cr-N(3)	76,79(12)	N(2)-Cr-Cl(3)	87,87(8)
N(1)-Cr-Cl(1)	102,92(8)	N(3)-Cr-Cl(1)	103,87(10)
N(1)-Cr-Cl(2)	91,03(8)	N(3)-Cr-Cl(2)	88,03(9)
N(1)-Cr-Cl(3)	86,04(8)	N(3)-Cr-Cl(3)	92,96(9)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	91,34(4)	Cl(1)-Cr-Cl(3)	92,82(5)
Cl(2)-Cr-Cl(3)	175,36(5)		

Komplex 2. [2,6-Bis-{1-[2,6-(diisopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>.

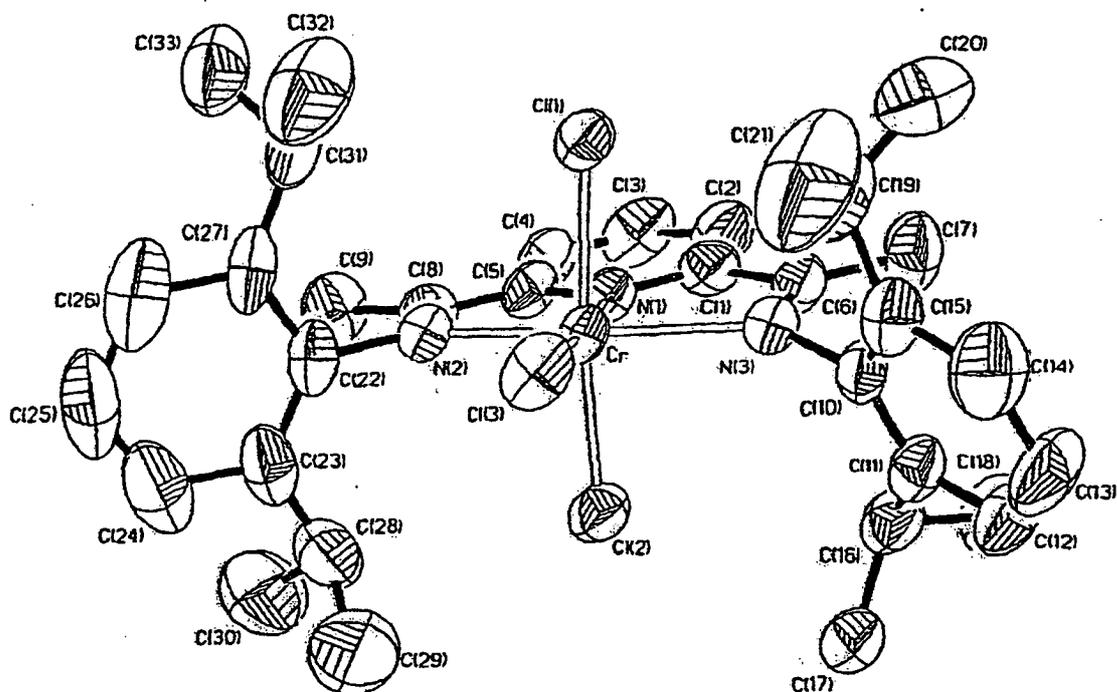
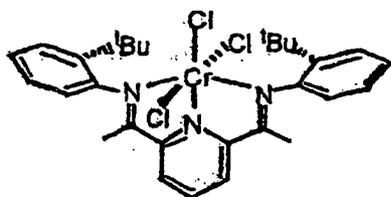
**[0032]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[2,6-(diisopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin (643 mg, 1,33 mmol) in Aceton (15 ml) wurde 12 Stunden unter Rückfluss erwärmt, wobei eine grüne Lösung entstand. Das Reaktionsvolumen wurde eingeeengt. Nach Zugabe von Pentan entstand ein grüner Feststoff, der abgetrennt und wiederholt mit Pentan gewaschen wurde. Dieser Feststoff wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 769 mg (90%). Analyse ber. für C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>3</sub>: C, 61,92; H, 6,77; N, 6,56; gef.: C, 61,96; H, 6,82; N, 5,97 IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1579, 1274, 1215, 937, 802, 778, 399, 371. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 603 (M<sup>+</sup> - Cl), 568 (M<sup>+</sup> - 2 Cl).

**[0033]** Das cyclische voltametrische Diagramm der Dichlormethanolösung dieses Komplexes zeigt keinerlei Reduktionsvorgang (zwischen 1,6 V und -1,6 V).

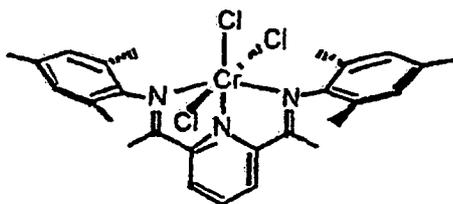
**[0034]** Die Struktur des Komplexes 2 wurde ferner durch Röntgenbeugung aufgeklärt:  $C_{33}H_{43}Cl_3CrN_3 \cdot 0,75 CH_2Cl_2$  (MG = 703,75); monokline Raumgruppe.  $P2_1/c$ ;  $a = 14,0857(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,4910(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,6779(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,9470(10)^\circ$  bei 293(2) K,  $V = 3853,2(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ . Ein irregulärer grüner Kristall ( $0,28 \times 0,20 \times 0,08 \text{ mm}$ ) wurde an einem Bruker Smart APEX CCD-Diffraktometer, der mit einem normalem Fokus, einer geschlossenen 2,4 kW-Röntgenröhre (Molybdän-Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), betrieben mit 50 kV und 40 mA, ausgerüstet war, montiert. Daten wurden über eine Hämischäre durch eine Kombination von drei Sätzen gesammelt. Die Zellparameter wurden bestimmt und gemäß dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate sämtlicher gewonnenen Reflexionen verfeinert. Die einzelnen Rahmenbelichtungszeiten betragen 10s mit einer Abdeckung von  $0,3^\circ$  in  $\omega$  ( $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 29 261 Reflexionen, 6 776 eindeutig (Verschmelzungsfaktor R 0,1474)). Die ersten 100 Rahmen wurden am Ende der Datensammlung zur Überwachung des Kristallzerfalls gewonnen. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm durchgeführt (dies beruht auf dem Verfahren von R. H. Blessing, Acta Crystallogr. Sect. A, Bd. 51 (1995), S. 33). Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Verfahren aufgelöst und durch das kleinste Fehlerquadrat-Matrix-Verfahren unter Verwendung des Bruker SHELXTL-Programmpakets (Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin) unter Minimierung von  $\omega (F_o^2 - F_c^2)^2$  verfeinert. (Das Molekül kristallisiert mit 0,75 Molekülen Dichlormethan als Lösungsmittel). Gewichtete R-Faktoren ( $R_w$ ) und die Güte der Anpassung (S) beruhen auf F2. Herkömmliche R-Faktoren beruhen auf F. Die Nicht-Wasserstoff-Kohlenstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden betrachtet oder berechnet und in Bezug auf gebundene Kohlenstoffatome verfeinert. Endgültiger R1-Wert [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] = 0,0755,  $wR_2$  [sämtliche Daten] = 0,2054 und  $S^\circ$  [sämtliche Daten] = 0,876.

## Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für den Komplex 2

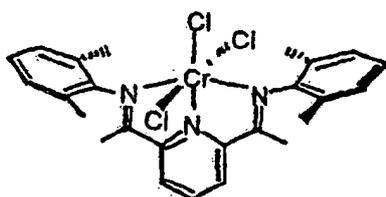
Cr-N(1)	1,995 (5)	Cr-Cl(1)	2,3130 (19)
Cr-N(2)	2,162 (5)	Cr-Cl(2)	2,2875 (18)
Cr-N(3)	2,179 (5)	Cr-Cl(3)	2,2806 (19)
N(1)-Cr-N(2)	77,0 (2)	N(2)-Cr-Cl(1)	91,89 (14)
N(1)-Cr-N(3)	77,2 (2)	N(2)-Cr-Cl(2)	90,44 (14)
N(2)-Cr-N(3)	154,0 (2)	N(2)-Cr-Cl(3)	99,18 (16)
N(1)-Cr-Cl(1)	83,67 (15)	N(3)-Cr-Cl(1)	88,68 (14)
N(1)-Cr-Cl(2)	89,23 (15)	N(3)-Cr-Cl(2)	85,81 (13)
N(1)-Cr-Cl(3)	174,67 (15)	N(3)-Cr-Cl(3)	106,77 (15)
Cl(1)-Cr-Cl(2)	171,83 (8)	Cl(1)-Cr-Cl(3)	92,84 (7)
Cl(2)-Cr-Cl(3)	94,53 (7)		

Komplex 3. [2,6-Bis-{1-[2-(tert.-butylphenyl)imino]ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>

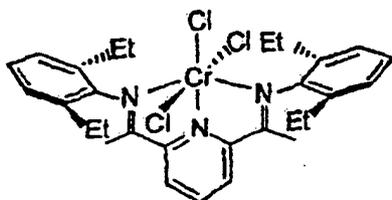
**[0035]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[2-(tert.-butylphenyl)imino]ethyl}-pyridin (568 mg, 1,33 mmol) in Aceton (10 ml) wurde über Nacht unter Rückfluss erwärmt. Die erhaltene grüne Lösung wurde auf 0,5 ml eingedampft und mit Diethylether versetzt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde abgetrennt und wiederholt mit Diethylether (4 × 5 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute 584 mg (75%). Analyse ber. für C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>3</sub>: C, 59,65; H, 6,04; N, 7,20; gef.: C, 59,36; H, 6,42; N, 7,35. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1578, 1286, 1088, 1043, 817, 760, 399, 352. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 547 (M<sup>+</sup> - Cl), 512 (M<sup>+</sup> - 2 Cl).

Komplex 4. [2,6-Bis-{1-[2,4,6-(trimethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>

**[0036]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[2,4,6-(trimethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin (530 mg, 1,33 mmol) in Aceton (15 ml) wurde über Nacht unter Rückfluss erwärmt, wodurch man eine grüne Suspension erhielt. Das Reaktionsvolumen wurde eingeengt. Der gebildete grüne Feststoff wurde abgetrennt und wiederholt mit Aceton (4 × 5 ml) gewaschen. Ausbeute 482 mg (65%). Analyse ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>CrCl<sub>3</sub>: C, 58,34; H, 5,62; N, 7,56; gef.: C, 58,24; H, 5,68; N, 7,17. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1577, 1269, 1224, 1210, 1100, 1042, 862, 855, 809, 402, 350. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 519 (M<sup>+</sup> - Cl), 484 (M<sup>+</sup> - 2 Cl).

Komplex 5. [2,6-Bis-{1-[2,6-(dimethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>

**[0037]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[2,6-(dimethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin (493 mg, 1,33 mmol) in Aceton (15 ml) wurde 5 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Es entstand eine grüne Suspension. Das Reaktionsvolumen wurde eingeengt. Der gebildete grüne Feststoff wurde abgetrennt und wiederholt mit Aceton (4 × 5 ml) gewaschen. Ausbeute 521 mg (74%). Analyse ber. für C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>CrCl<sub>3</sub>: C, 56,89; H, 5,16; N, 7,96; gef.: C, 56,55; H, 5,46; N, 7,61. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1575, 1271, 1220, 1106, 1067, 1043, 817, 785, 766, 406, 356. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 491 (M<sup>+</sup> - Cl), 456 (M<sup>+</sup> - 2 Cl).

Komplex 6. [2,6-Bis-{1-[2,6-(diethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>

## Herstellung des Liganden 2,6-Bis-{1-[(2,6-diethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin

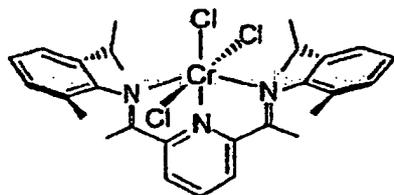
**[0038]** 2,6-Diethylanilin (1,5 ml, 9,2 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (500 mg, 3 mmol) in absolutem Ethanol (12 ml) gegeben. Nach Zugabe von einigen Tropfen Eisessig wurde die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das Produkt aus Ethanol. Der gebildete gelbe Feststoff wurde mit kaltem Ethanol (3 × 5 ml) gewaschen und unter Vakuum bei 60°C 1 Tag getrocknet. Ausbeute 540 mg (48%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8,47 (d, 2H, J<sub>H-H</sub> = 7,8 Hz, py-H<sub>m</sub>), 7,91 (t, 1H, J<sub>H-H</sub> = 7,8 Hz, py-H<sub>p</sub>), 7,12–7,00 (m, 6H, Ph), 2,37 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,23 (s, 6H, N=CMe), 1,13 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz): δ 167,1 (N=C), 155,3 (py, C<sub>o</sub>), 147,9 (Ar-C<sub>ip</sub>), 137,0 (py, C<sub>p</sub>), 131,3 (Ar-C<sub>o</sub>), 126,0 (Ar-C<sub>m</sub>), 123,4 (Ar-C<sub>p</sub>), 122,3 (py, C<sub>m</sub>), 24,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16,7 (N=C-Me), 13,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## Herstellung des Komplexes

**[0039]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und [2,6-Bis-{1-[2,6-(diethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin] (568 mg, 1,33 mmol) in Aceton (15 ml) wurde 6 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Man erhielt eine grüne Suspension. Das Reaktionsvolumen wurde eingeengt. Nach Zugabe von Diethylether erhielt man einen grünen Feststoff, der abgetrennt und wiederholt mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 756 mg (97%). Analyse ber. für C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>CrCl<sub>3</sub>: C, 59,65; H, 6,04; N, 7,19; gef.: C, 59,32;

H, 6,43; N, 7,38. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1579, 1263, 1043, 817, 399, 353. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 547 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ).

Komplex 7. [2,6-Bis-{1-[(2-methyl-6-isopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>



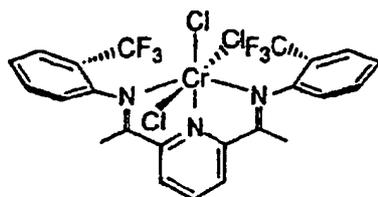
Herstellung des Liganden 2,6-Bis-{1-[(2-methyl-6-isopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin

**[0040]** 2-Methyl-6-isopropylanilin (1,45 ml, 9,2 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (500 mg, 3 mmol) in absolutem Ethanol (12 ml) gegeben. Nach Zugabe von einigen Tropfen Eisessig wurde die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das Produkt aus Ethanol. Der gebildete blassgelbe Feststoff wurde mit kaltem Ethanol (2 × 6 ml) gewaschen und 2 Tage unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Ausbeute 1,02 g (78%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8,46 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, py-H<sub>m</sub>), 7,90 (t, 1H, J<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, py-H<sub>p</sub>), 7,17–6,98 (m, 6H, Ph), 2,81 (spt, 2H, J<sub>H,H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,24 (s, 6H, N=CMe), 2,02 (s, 6H, Me), 1,18 (d, 6H, J<sub>H,H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,12 (d, 6H, J<sub>H,H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz, plus APT): δ 167,3 (N=C), 155,3 (py, C<sub>o</sub>), 147,7 (Ar, C<sub>ip</sub>), 136,9 (py, C<sub>p</sub>), 136,4 (Ar, C<sub>o</sub>), 127,8 (Ar, C<sub>p</sub>), 125,1 (Ar, C<sub>o</sub>), 123,4 (Ar, C<sub>m</sub>), 123,2 (Ar, C<sub>m</sub>), 122,3 (py, C<sub>m</sub>), 28,2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23,0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22,7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,0 (N=C-Me), 16,7 (Me).

Herstellung des Komplexes

**[0041]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[(2-methyl-6-isopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin (568 mg, 1,33 mmol) in Aceton (15 ml) wurde über Nacht auf 56°C erwärmt, wodurch man eine grüne Suspension erhielt. Nach Einengen des Reaktionsvolumens wurde Diethylether zugegeben. Man erhielt einen grünen Feststoff, der abgetrennt und wiederholt mit Diethylether (5 × 10 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 670 mg (94%). Analyse ber. für C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>CrCl<sub>3</sub>·1,5 H<sub>2</sub>O: C, 57,01; H, 6,27; N, 6,88; gef.: C, 56,75; H, 6,41; N, 6,75. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1579, 1515, 1273, 1219, 357. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 547 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ).

Komplex 8. [2,6-Bis-{1-[2-(trifluoromethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>



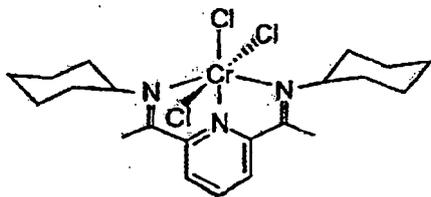
Herstellung des Liganden 2,6-Bis-{1-[2-(trifluoromethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin

**[0042]** 2-Trifluormethylanilin (1,15 ml, 9,2 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (500 mg, 3 mmol) in absolutem Ethanol (12 ml) gegeben. Nach Zugabe von einigen Tropfen Eisessig wurde die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsvolumen eingengt. Der erhaltene blassgelbe Feststoff wurde mit Ethanol bei 0°C gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute 668 mg (48,5%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8,35 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, py-H<sub>m</sub>), 7,90 (t, 1H, J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, py-H<sub>p</sub>), 7,67 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, Ph), 7,51 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, Ph), 7,17 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, Ph), 6,79 (d, 2H, J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, Ph), 2,35 (s, 6H, N=CMe). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 279 MHz): δ -64,3 (-CF<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz): δ 168,7 (N=C), 155,0 (py, C<sub>o</sub>), 149,7 (Ar, C<sub>ip</sub>), 137,3 (py, C<sub>p</sub>), 132,7 (Ar), 126,5 (q, JF-C = 5 Hz, Ar), 124 (q, JF-C = 273 Hz, CF<sub>3</sub>), 123,3 (Ar), 123,1 (py, C<sub>m</sub>), 119,8 (Ar), 16,7 (N=C-Me).

Herstellung des Komplexes

**[0043]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-[2-(trifluormethylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin (600 mg, 1,33 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeitspanne wurde eine grüne Lösung erhalten, die durch Celite filtriert wurde. Nach Einengen

des Reaktionsvolumens wurde Diethylether zugegeben. Man erhielt einen grünen Feststoff, der abgetrennt und wiederholt mit Diethylether gewaschen wurde. Ausbeute 446 mg (52%). Analyse ber. für  $C_{23}H_{17}F_6N_3CrCl_3 \cdot 2H_2O$ : C, 42,91; H, 3,29; N, 6,53; gef.: C, 43,07; H, 3,07; N, 6,26. IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1604, 1584, 1318, 1175, 1121, 1060, 1038, 767, 363. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 571 ( $M^+ - Cl$ ).

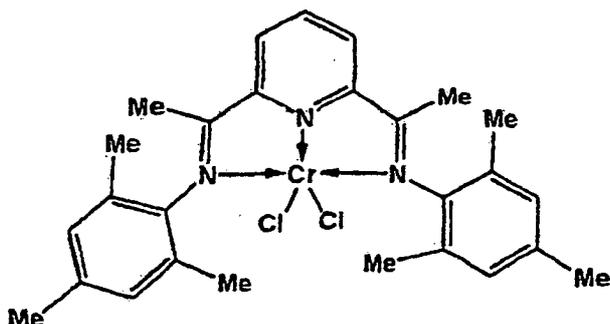
Komplex 9. [2,6-Bis-{1-(cyclohexylimino)-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>3</sub>

## Herstellung des Liganden 2,6-Bis-{1-(cyclohexylimino)-ethyl}-pyridin

**[0044]** Cyclohexylamin (1,4 ml, 12 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (500 mg, 3 mmol) in absolutem Ethanol (10 ml) gegeben. Nach Zugabe von einigen Tropfen Eisessig wurde die Lösung 48 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das Produkt aus Ethanol. Der gebildete blassgelbe Feststoff wurde mit kaltem Ethanol (4 × 4 ml) gewaschen. Ausbeute 421,2 mg (42%). MS (EI): m/z 325,5 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8,04 (d, 2H,  $J_{H-H} = 7,8$  Hz, py-H<sub>m</sub>), 7,66 (t, 1H,  $J_{H-H} = 7,8$  Hz, py-H<sub>p</sub>), 3,55 (m, 2H, -CH, Cy), 2,39 (s, 6H, N=CMe), 1,84–1,24 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-, Cy). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz, plus APT): δ 164,4 (N=C), 156,9 (py, C<sub>o</sub>), 136,8 (py, C<sub>p</sub>), 121,3 (py, C<sub>m</sub>), 60,3 (N-CH), 33,5 (-CH<sub>2</sub>-), 25,8 (-CH<sub>2</sub>-), 24,9 (-CH<sub>2</sub>-), 13,5 (N=C-Me).

## Herstellung des Komplexes

**[0045]** Eine Lösung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (500 mg, 1,33 mmol) und 2,6-Bis-{1-(cyclohexylimino)-ethyl}-pyridin (435 mg, 1,33 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wurde 12 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Die erhaltene grüne Lösung wurde durch Celite filtriert. Das Reaktionsvolumen wurde eingeengt. Nach Zugabe von Diethylether erhielt man einen grünen Feststoff, der abgetrennt und wiederholt mit Diethylether gewaschen wurde. Ausbeute 549 mg (82%). Analyse ber. für  $C_{21}H_{31}N_3CrCl_3 \cdot 1,5 H_2O$ : C, 49,37; H, 6,71; N, 8,22; gef.: C, 49,24; H, 6,83; N, 7,96, IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1579, 1282, 1200, 891, 805, 350, 290, MS (FAB<sup>+</sup>): m/z 447 ( $M^+ - Cl$ ).

Vergleichskomplex 1. [2,6-Bis-{1-[2,6-(diisopropylphenyl)-imino]-ethyl}-pyridin]CrCl<sub>2</sub>

**[0046]** Dieser Komplex wurde gemäß dem in WO-00/66923 beschriebenen Verfahren hergestellt. Der Komplex wurde in Form eines purpurfarbenen Feststoffes isoliert, der sich bei Einwirkung von Luft sofort grün verfärbte. Das gleiche Verhalten wurde in Lösung beobachtet.

**[0047]** Das cyclische voltametrische Diagramm einer Dichlormethanolösung dieser Verbindung zeigt eine einzige Oxidation bei etwa -0,6 V. Dieser Vorgang ist elektrochemisch irreversibel.

## Polymerisationsbeispiele

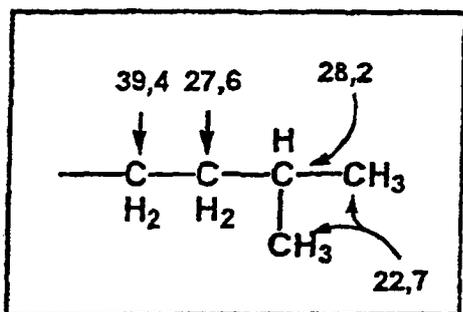
## Allgemeine Verfahren

## Polymerisation bei einem Druck von 4 bar

**[0048]** Ein Autoklaven-Reaktionsgefäß aus Glas mit einem Fassungsvermögen von 1,3 Liter wurde für die Polymerisationsversuche verwendet. Der Reaktor wurde mit 600 ml Heptan beschickt, entgast und mit Ethylen bei einem Druck von 4 bar bei der festgelegten Temperatur gesättigt. Die Polymerisationen wurden bei konstantem Druck durchgeführt, wobei der Verbrauch an Ethylen mit einem Tylan-Mass Flowmeter Modell FM 380 überwacht wurde. Die Temperatur wurde mittels einer in das Reaktionslösungsmittel eingetauchten PT-100-Sonde gemessen. Die Temperaturregelung wurde durch eine Kombination von gleichzeitig betriebenen Heiz- und Kühlsystemen gewährleistet, wobei zwei Flüssigkeiten durch zwei Außenmäntel an den Wänden des Reaktorgefäßes geleitet wurden. Die Erwärmung wurde mit Öl aus einem Zirkulationsölbäd (Haake N3) vorgenommen. Die Kühlung wurde mit kaltem Leitungswasser, das durch ein mit einem Toho TM-104-Steuergerät verbundenen Elektroventil gesteuert wurde, erreicht. Ethylen (SEO, N35) wurde weiter gereinigt, indem man es durch Schichten mit aktivierten Molekularsieben (13 X, 4 Å) und aktiviertem Aluminiumoxid leitete.

**[0049]** Methylaluminoxan (MAO, 10% in Toluol), Triisobutylaluminium (TIBA, 1 M in Heptan), Tetraisobutylaluminoxan (TIBAO, 20% in Heptan) und Isobutylaluminoxan (IBAO, 15% in Heptan) wurden von der Fa. Witco bezogen.  $B(C_6F_5)_3$  (3% in Isopar) wurde von der Fa. Fluka bezogen.

**[0050]**  $^{13}C$ -NMR-Polymer-Analysen wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 378 K durchgeführt, wobei die Zuordnung der Signale gemäß Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (1989), S. 201–317, vorgenommen wurde. Endgruppen mit der Isokonfiguration wurden gemäß den folgenden chemischen Verschiebungen zugeordnet:



**[0051]** Molekulargewichtsbestimmungen der Polymeren durch Gelpermeationschromatographie und eine thermische Analyse durch Differentialscanningkalorimetrie wurden bei Gidem, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, durchgeführt.

## Verwendete Abkürzungen

MAO	– Methylaluminoxan
TEA	– Triethylaluminium
TIBA	– Triisobutylaluminium
TIBAO	– Tetraisobutylaluminoxan
IBAO	– Isobutylaluminoxan
NMR	– kernmagnetische Resonanz
GPC	– Gelpermeationschromatographie
DSC	– Differentialscanningkalorimetrie

## Beispiel 1

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 2

**[0052]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (3,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 2,3 ml (0,014 mmol) einer Lösung des Komplexes 2 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenver-

brauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für 20 h) erhielt man 33,6 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 1,41 Vinylgruppen, 0,74 Iso-Endgruppen und 3,72 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C; GPC: MG = 18 200, Mw/Mn = 2,51). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 0,28 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,18 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)).

## Beispiel 2

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 2

**[0053]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde TIBAO in Heptan (20%) (5,6 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 1,1 ml (0,0069 mmol) zu einer Lösung des Komplexes 2 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 16,26 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 0,94 Vinylgruppen, 0,40 Iso-Endgruppen und 2,26 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C; GPC: MG = 18 100, Mw/Mn = 1,95). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 0,13 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,18 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)).

## Beispiel 3

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 2

**[0054]** Die Temperatur wurde auf 70 °C eingestellt. Sodann wurde IBAO in Heptan (15%) (0,9 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 1,1 ml (0,0069 mmol) einer Lösung des Komplexes 2 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für 20 h) erhielt man 15,65 g eines weißen Pulvers. Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 0,12 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,15 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)).

## Beispiel 4

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 2

**[0055]** Die Temperatur wurde auf 70 °C eingestellt. Sodann wurde TIBAO in Heptan (20%) (1,5 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,6 ml (0,0075 mmol) einer Lösung des Komplexes 2 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 15,74 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 1,03 Vinylgruppen und 1,53 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C; GPC: MG = 32 200, Mw/Mn = 1,29). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 0,04 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,05 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)).

## Beispiel 5

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0056]** Die Temperatur wurde auf 45°C eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (1,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,5 ml (0,0054 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 45 Minuten aufrechterhalten. Während dieser Zeitspanne stieg die Temperatur ohne Steuerung durch das Kühlsystem auf 70°C. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 142,44 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 19,44 Vinylgruppen und 20,14 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde

unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 8,4 g eines weißen wachsartigen Materials (lineares Polyethylen gemäß  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 41,56 Vinylgruppen und 41,72 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). (Gesamtaktivität =  $9,32 \text{ E} + 06 \text{ g PE}/(\text{mol Cr}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$ ).

## Beispiel 6

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0057]** Die Temperatur wurde auf  $70^\circ\text{C}$  eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (1,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,2 ml (0,0075 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 4 Minuten aufrechterhalten. Während dieser Zeitspanne stieg die Temperatur ohne Steuerung durch das Kühlsystem auf  $75^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes ( $70^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$  für etwa 20 h) erhielt man 17,65 g (Aktivität =  $4,14 \text{ E} + 07 \text{ g PE}/(\text{mol Cr}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$ ) eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 11,56 Vinylgruppen und 12,71 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). GPC: MG = 2 100, Mw/Mn = 1,31. DSC: Tmax =  $114^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\text{Hm} = -242 \text{ J/g}$ .

## Beispiel 7

## Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mit dem Komplex 4

**[0058]** Die Temperatur wurde auf  $70^\circ\text{C}$  eingestellt. 15 ml 1-Hexen wurden zugegeben. Sodann wurde MAO in Toluol (0,8 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,1 ml (0,0009 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich eingeleitet, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 30 Minuten aufrechterhalten. Während dieser Zeitspanne erreichte die Temperatur während einiger Minuten ein Maximum von  $74^\circ\text{C}$ , wobei sie durch das Kühlsystem für den Großteil der Zeitspanne auf etwa  $70^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes ( $70^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$  für etwa 20 h) erhielt man 34,84 g (Aktivität =  $1,83 \text{ E} + 07 \text{ g PE}/(\text{mol Cr}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$ ) eines weißen Pulvers. (Verzweigtes Polyethylen gemäß dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 1,13 Bu-Verzweigungen, 12,57 Vinylgruppen und 13,24 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). GPC: MG = 2 290, Mw/Mn = 1,59. DSC: Tmax =  $105^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\text{Hm} = -246 \text{ J/g}$ .

## Beispiel 8

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0059]** Die Temperatur wurde auf  $90^\circ\text{C}$  eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (0,8 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,1 ml (0,0009 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich eingeleitet, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 10 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes ( $70^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$  für etwa 20 h) erhielt man 5,85 g (Aktivität =  $9,20 \text{ E} + 06 \text{ g PE}/(\text{mol Cr}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$ ) eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 10,16 Vinylgruppen und 10,46 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). GPC: MG = 2 660, Mw/Mn = 1,48. DSC: Tmax =  $120^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\text{Hm} = -252 \text{ J/g}$ .

## Beispiel 9

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0060]** Die Temperatur wurde auf  $70^\circ\text{C}$  eingestellt. Sodann wurde Triisobutylaluminium in Heptan /1 M) (1,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,1 ml (0,0009 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 30 Minuten aufrechterhalten. Während dieser Zeitspanne erreichte die Temperatur während einiger Minuten ein Maximum von  $74^\circ\text{C}$ , wobei sie durch das Kühlsystem für den Großteil der Zeitspanne auf etwa  $70^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes ( $70^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$  für etwa 20 h) erhielt man 29,03 g (Aktivität =  $1,52 \text{ E} + 07 \text{ g PE}/(\text{mol Cr}\cdot\text{bar}\cdot\text{h})$ ) eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 11,85 Vinylgruppen und 12,97 Methyl-Endgruppen pro 1 000

C). GPC: MG = 1 630, Mw/Mn = 1,48.

#### Beispiel 10

##### Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0061]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (1,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,1 ml (0,0009 mmol) einer Lösung des Komplexes 4 in TIBA in Heptan (1,0 M) folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 5,5 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 2,34 g (Aktivität = 6,96 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)) eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,17 Vinylgruppen und 10,14 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). GPC: MG = 3 080, Mw/Mn = 1,18.

#### Beispiel 11

##### Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 4

**[0062]** Die Temperatur wurde auf 45°C eingestellt. Sodann wurde Triethylaluminium in Toluol (1,0 M) (1,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,3 ml (0,0027 mmol Cr) einer Lösung des Komplexes 4 und von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (Cr/B etwa 1,05) in Triethylaluminium in Toluol (1,0 M) folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 90 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 1,71 g (Aktivität = 1,06 E + 05 g PE/(mol Cr-bar-h)) eines weißen Pulvers und Fibrillen.

#### Beispiel 12

##### Herstellung eines Trägerkomplexes 4 durch Vorpolymerisation

**[0063]** In einem Schlenk-Rohr wurden 0,5 g Siliciumdioxid-MAO TA02794/HL/PQ der Fa. Witco, 10 ml trockenes Toluol und 25 mg des Komplexes 4 miteinander unter Stickstoff vermischt. Das Gemisch wurde mit 5,0 ml MAO/Toluol (10%) versetzt. Das Schlenk-Rohr wurde sodann in ein Eisbad getaucht. Der Inhalt wurde mit einem Teflon-Magnetstab mit 800 U/min gerührt. Ethylen wurde durch das Schlenk-Rohr 4,15 Stunden bei atmosphärischem Druck durchgeleitet. Sodann wurde das Eisbad entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft. Der Feststoff wurde getrocknet. Das Gesamtgewicht der Feststoffe betrug 2,06 g. ICP-Messungen ergaben einen Cr-Gehalt von 12,0 Gew.-% und einen Al-Gehalt von 14,6 Gew.-%.

#### Beispiel 13

##### Polymerisation von Ethylen unter Verwendung eines vorpolymerisierten Katalysators

**[0064]** In einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 2 Liter, der auf eine Innentemperatur von 80°C erwärmt worden war, wurden 1 Liter Isobutan und 0,9 ml TIBA (1,0 M) vorgelegt. Ethylen wurde bis zum Erreichen eines Gesamtinnendrucks von etwa 35 bar eingeleitet. Anschließend wurden 100 mg des in Beispiel 12 hergestellten vorpolymerisierten Katalysators durch Mitreißen in einem Ethylenstrom zugegeben. Der Innendruck im Reaktor stieg auf etwa 38 bar. Die Polymerisation setzte sofort ein. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Innendruck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch war während der gesamten 60-minütigen Testdauer sehr stabil. Anschließend wurde der Reaktor belüftet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Feststoffe wurden entnommen und gründlich mit angesäuertem Methanol gewaschen. Nach 20-stündigem Trocknen unter Vakuum betrug das Gewicht des Polymeren 150,3 g (Aktivität = 3,09 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)) (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 17,7 Vinylgruppen und 16,7 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). GPC: MG = 1 470, Mw/Mn = 2,13.

#### Beispiel 14

##### Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 5

**[0065]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (0,8 ml) in das Gefäß gegeben.

ben, wonach die Zugabe von 0,2 ml (0,0019 mmol) einer Lösung des Komplexes 5 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 3 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 38,84 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 13,54 Vinylgruppen und 14,65 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C); GPC: MG = 2 130, Mw/Mn = 1,54; DSC: T<sub>max</sub> = 106°C, ΔH<sub>m</sub> = -242 J/g.

**[0066]** Die Filtrate wurden dekantiert und die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft, wodurch man 7,05 g eines weißen wachsartigen Materials erhielt (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 44,67 Vinylgruppen und 42,52 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C) (Gesamtaktivität = 1,21 E + 07 g PE/(mol Cr-bar-h)).

#### Beispiel 15

##### Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mit dem Komplex 5

**[0067]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. 15 ml 1-Hexen wurden zugegeben. Sodann wurde MAO in Toluol (0,8 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,2 ml (0,0019 mmol) einer Lösung des Komplexes 5 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 30 Minuten aufrechterhalten.

**[0068]** Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 31,25 g eines weißen Pulvers (mäßig verzweigtes Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 0,87 Butyl-Verzweigungen, 13,92 Vinylgruppen und 13,83 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C); DSC: T<sub>max</sub> = 115°C, ΔH<sub>m</sub> = -251 J/g). Die Filtrate wurden dekantiert und die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft, wodurch man 9,21 g eines weißen wachsartigen Materials erhielt (mäßig verzweigtes Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 1,35 Butyl-Verzweigungen, 42,59 Vinylgruppen und 41,08 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C) (Gesamtaktivität = 1,04 E + 07 g PE/(mol Cr-bar-h)).

#### Beispiel 16

##### Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 5

**[0069]** Die Temperatur wurde auf 60°C eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (0,8 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,2 ml (0,0019 mmol) einer Lösung des Komplexes 5 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde etwa 45 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 14,66 g eines weißen Pulvers. (<sup>13</sup>C-NMR: 0,22 Butylgruppen, 12,98 Vinylgruppen und 14,22 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C); GPC: 1 620, Mw/Mn = 1,54. Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 5,46 g eines weißen wachsartigen Materials (<sup>13</sup>C-NMR: 43,25 Vinylgruppen und 42,82 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). (Gesamtaktivität = 3,5 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

#### Beispiel 17

##### Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0070]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde MAO in Toluol (1,7 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,8 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 18,44 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,58 Vinylgruppen und 10,50 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 2,85 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 2,52 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

## Beispiel 18

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0071]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (2,0 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,8 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 25,43 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,78 Vinylgruppen, 1,16 Iso-Endgruppen und 10,50 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C; GPC: MG = 2 690, Mw/Mn = 2,09). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 3,27 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 3,14 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

## Beispiel 19

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0072]** Die Temperatur wurde auf 80°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (3,7 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,8 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 23,10 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,88 Vinylgruppen, 2,48 Iso-Endgruppen und 11,03 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 3,18 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 2,88 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

## Beispiel 20

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0073]** Die Temperatur wurde auf 90°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (3,7 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,8 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für 20 h) erhielt man 13,71 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,49 Vinylgruppen, 3,60 Iso-Endgruppen und 11,17 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 2,05 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,73 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

## Beispiel 21

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0074]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde Triethylaluminium in Heptan (1,0 M) (3,7 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,7 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 37,25 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 7,44 Vinylgruppen und 12,20 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 3,31 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 4,38 E + 06 g PE/(mol Cr-bar-h)).

## Beispiel 22

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 6

**[0075]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (0,5 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,8 ml (0,0046 mmol) einer Lösung des Komplexes 6 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 2,66 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 6,13 Vinylgruppen, 2,55 Iso-Endgruppen und 12,18 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum abgedampft. Man erhielt 0,65 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 7,25 E + 05 g PE/(mol Cr·bar·h)).

## Beispiel 23

## Polymerisation von Ethylen mit dem Komplex 7

**[0076]** Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt. Sodann wurde TIBA in Heptan (1,0 M) (1,9 ml) in das Gefäß gegeben, wonach die Zugabe von 0,4 ml (0,0023 mmol) einer Lösung des Komplexes 7 in MAO/Toluol folgte. Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten. Der Ethylenverbrauch wurde 30 Minuten aufrechterhalten. Anschließend wurde das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen des erhaltenen Feststoffes (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 33,45 g eines weißen Pulvers (lineares Polyethylen gemäß dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit 4,28 Vinylgruppen, 0,48 Iso-Endgruppen und 5,87 Methyl-Endgruppen pro 1 000 C; GPC: MG = 5 390, Mw/Mn = 2,17). Die Filtrate wurden dekantiert. Die obere Phase wurde unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 1,53 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 7,66 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)).

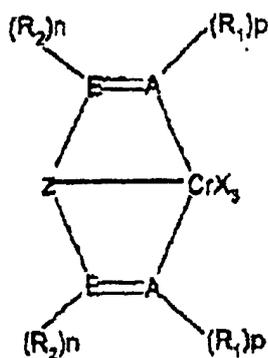
## Vergleichsbeispiel

**[0077]** Der folgende Versuch wurde durchgeführt, um den Unterschied im Verhalten zwischen einem Cr(II)-Komplex und einem Cr(III)-Komplex festzustellen.

**[0078]** Zwei Lösungen wurden hergestellt, eine mit dem Cr(III)-Komplex 4 und die andere mit dem Vergleichskomplex 1. Beide Verbindungen weisen die gleiche Ligandenstruktur auf, unterscheiden sich aber in Bezug auf den Oxidationszustand des Chroms. Die Lösungen wurden unter Verwendung des gleichen Ansatzes von MAO/Toluol unter Stickstoff hergestellt und genau 1 Stunde mit 500 U/min bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie zum Testen in den Polymerisationsautoklaven eingespritzt wurden. Die Konzentration beider Lösungen betrug jeweils 0,003 mol/Liter. Das Al<sub>MAO</sub>/Cr-Verhältnis betrug in beiden Fällen etwa 400. Beide Polymerisationstests wurden bei 70°C unter Verwendung von 0,15 ml der Katalysatorlösungen und 0,37 ml TIBA/Heptan (1,0 M) durchgeführt. Der Ethylenverbrauch betrug 4,0 bar. Der Ethylenverbrauch wurde bei beiden Tests 30 Minuten aufrechterhalten, wonach das Polymerisationsgemisch in eine Methanol/HCl-Lösung gegeben wurde. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen der erhaltenen Feststoffe (70°C/10 mmHg für etwa 20 h) erhielt man 8,87 g lineares Polyethylen mit dem Cr(III)-Komplex und 3,53 g lineares Polyethylen mit Cr(II). Die Filtrate beider Tests wurden dekantiert. Die oberen Phasen wurden unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 2,53 g eines weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 1,24 E + 07 g PE/(mol Cr·bar·h) für den Test mit dem Komplex 4 und 1,49 g eines ebenfalls weißen wachsartigen Materials (Gesamtaktivität = 5,44 E + 06 g PE/(mol Cr·bar·h)) für den mit dem Vergleichskomplex 1 durchgeführten Test. Somit belegt dieser Versuch, dass der Cr(III)-Komplex unter identischen Polymerisationsbedingungen etwa doppelt so aktiv wie der Cr(II)-Komplex ist, was einen klaren Vorteil darstellt. Ferner ist der Cr(III)-Komplex unter Luftatmosphäre vollkommen stabil, während Cr(II) unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert und gehandhabt werden muss.

## Patentansprüche

1. Drelzähniger Chrom(III)-Komplex der Formel I



Formel I

wobei:

Z eine zumindest ein Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff oder Schwefelatom enthaltende Gruppe ist, die an das Chromatom koordinieren kann;

jedes  $R_1$  unabhängig voneinander aus der Gruppe, die H und ein einwertiges Radikal mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und 0 bis 5 unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählten Heteroatomen umfasst, ausgewählt ist;

jedes  $R_2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe, die N und ein einwertiges Radikal mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und 0 bis 5 unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählten Heteroatomen umfasst, ausgewählt ist;

jedes  $R_2$  mit  $R_1$  oder Z binden kann, wobei ein oder mehrere aromatische oder aliphatische, gegebenenfalls Heteroatomen enthaltende, Ringe gebildet werden;

jedes A unabhängig voneinander aus Stickstoff, Phosphor, As und Sb ausgewählt ist;

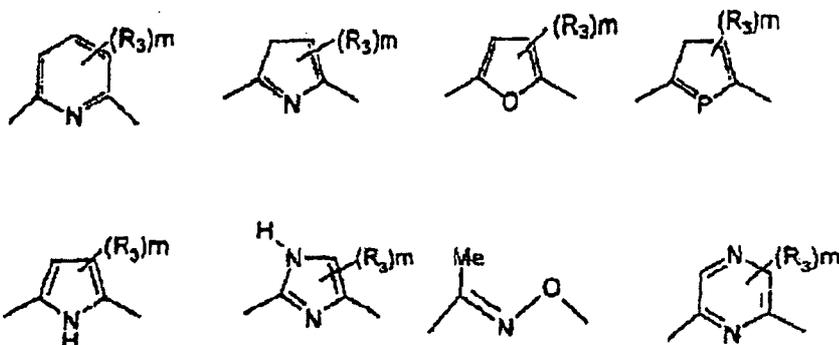
jedes E unabhängig voneinander aus Kohlenstoff, Phosphor und Stickstoff ausgewählt ist;

jedes p unabhängig voneinander 1 oder 2 ist;

jedes n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 ist; und

jedes X unabhängig voneinander ein kovalent oder ionisch am Chromatom gebundenes Atom oder Gruppe ist.

2. Chrom-Komplex nach Anspruch 1, worin Z aus der Gruppe, die aus:



besteht, ausgewählt ist,

wobei jedes  $R_3$  unabhängig voneinander aus linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, Hydroxyl, Amino, Nitro, Tri(lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl)Silyl, linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy, Chlor, Brom, Fluor und Trifluormethyl ausgewählt ist;

m 0, 1, 2 oder 3 ist;

A Stickstoff ist; und

E Kohlenstoff ist.

3. Chrom-Komplex nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin jedes  $R_1$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls in Position 2 und/oder 6 substituiertes Phenylradikal ist.

4. Chrom-Komplex nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin jedes  $R_2$  unabhängig voneinander aus Wasserstoff, linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{20}$ -Cykloalkyl, Silyl,  $C_6$ - $C_{32}$ -Aryl, linearem oder verzweigtem, gegebenenfalls 1 bis 5 unabhängig voneinander aus Si-, N-, P-, O-, F-, Cl- und B-Atomen ausgewählten Heteroatomen umfassendem  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl, ausgewählt ist.

5. Olefinpolymerisationskatalysator, der einen Chrom-Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und einen oder mehrere Aktivatoren umfasst.
6. Olefinpolymerisationskatalysator nach Anspruch 5, der außerdem einen anorganischen oder organischen Träger umfasst.
7. Olefinpolymerisationskatalysatoren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, die außerdem einen Ziegler-Natta-Katalysator umfassen.
8. Olefinpolymerisationskatalysator nach einem der Ansprüche 5 oder 6, der außerdem einen Metallocenkatalysator umfasst.
9. Verfahren zur (Co)-Polymerisation von Alpha-Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 5 bis 8 verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei welchem das verwendete Olefin Ethylen ist, gegebenenfalls in Kombination mit einem C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alpha-Olefin.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen