

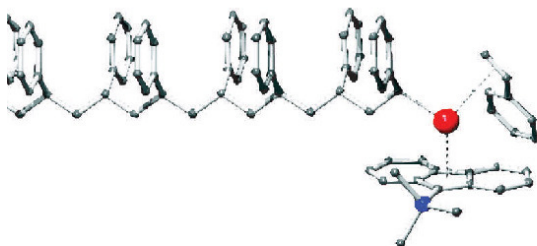


Florian Feil (Autor)

Stereoselektive anionische Polymerisation von Styrol mit heteroleptischen Erdalkaliinitiatoren

Stereoselektive anionische Polymerisation
von Styrol mit heteroleptischen
Erdalkaliinitiatoren

Florian Feil



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3405>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

1.1.1 Anionische Polymerisation von Styrol mit Lithiuminitiatoren

Das Hauptcharakteristikum der anionischen Polymerisation ist, dass nur zwei Reaktionen daran beteiligt sind, die Initiierungsreaktion und die Kettenwachstumsreaktion. Unter passenden Reaktionsbedingungen treten in geeigneten Systemen weder Kettentransfer- noch Terminierungsreaktionen auf.¹ Daher spricht man hier auch von „lebender Polymerisation“.² Diese Eigenschaften ermöglichen schmale Molmassenverteilungen und die Einstellung der Kettenlänge der erhaltenen Polymere. Durch gezielte Abbruchreaktionen ist außerdem eine Funktionalisierung des Kettenendes möglich.³ Anionische Polymerisationen können mit polaren Monomeren wie Acrylaten oder mit polarisierbaren Monomeren wie Styrolen und Dienen durchgeführt werden.

Der größte Vorteil, den der lebende Charakter der anionischen Polymerisation mit sich bringt, ist die Möglichkeit der Darstellung von Blockcopolymeren. Gerade Blockcopolymeren aus Styrol und Dienen sind aufgrund ihrer Eigenschaften als thermoplastische Elastomere von hohem industriellen Interesse.⁴

Ein Nachteil ist, dass die anionische Polymerisation im Allgemeinen keine Stereoselektivität ermöglicht und die erhaltenen Polymere normalerweise ataktisch sind. Eine Ausnahme ist die anionische Polymerisation von Methacrylaten mit Alkylolithiumverbindungen. Hier können auch iso- und syndiotaktische Polymere erhalten werden.⁵ Eine Kontrolle der Taktizität wäre jedoch auch bei der Polymerisation von Styrol aufgrund der verbesserten Kunststoffeigenschaften wünschenswert.

Zwar kann bei tiefen Temperaturen mit Mischungen von Alkylolithium und Lithiumalkoholaten bzw. -hydroxiden isotaktisches Polystyrol hergestellt werden,⁶ dieses ist jedoch industriell nicht nutzbar. Es hat zwar im Vergleich zu ataktischem Polystyrol (amorph, kein definierter Schmelzpunkt) eine hohe Kristallinität und einen hohen Schmelzpunkt (240 °C), kristallisiert aber zu langsam (teilweise über mehrere Tage) um in industriellen Prozessen sinnvoll eingesetzt zu werden. Außerdem sind nur 15% der erhaltenen Ketten hochisotaktisch, und die Umsetzung dauert einige Tage und ist unvollständig. Trotz jüngerer Untersuchungen, die ergaben, dass Mischungen von lebendem Polyisoprenyllithium und LiOH Styrol rein isotaktisch polymerisieren,⁷ konnte sich die stereoselektive anionische Polymerisation mit Li-Initiatoren bisher nicht durchsetzen.

1.1.2 Syndiospezifische Polymerisation von Styrol mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen

Die Synthese von syndiotaktischem Polystyrol gelang erstmals mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen.⁸ Syndiotaktisches Polystyrol zeichnet sich durch schnelle Kristallisation, große Kristallinität, hohe Wärmeformbeständigkeit, große Härte und einen hohen Schmelzpunkt (273 °C) aus und ist daher von beträchtlicher industrieller Bedeutung.⁹ Der einzige Nachteil der stereoselektiven Polymerisation von Styrol mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen ist die Ermangelung eines lebenden Charakters. Dadurch ist keine Einstellung der Molmassenverteilung möglich. Vor allem ist es aber auch nicht möglich, auf diese Weise Blockcopolymere mit syndiotaktischen Polystyrolanteilen darzustellen. Zwar soll die Polymerisation von *para*-Methylstyrol mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen charakteristische Eigenschaften einer lebenden Polymerisation aufweisen, Blockcopolymere konnten so aber nicht dargestellt werden, und das System ist für die lebende syndiospezifische Polymerisation von Styrol nicht geeignet.¹⁰ Dass gerade Copolymere mit syndiotaktischen Polystyrolanteilen von Interesse sind, zeigt auch der Versuch der syndiospezifischen Copolymerisation von Styrol mit Styrol-terminierten Isoprenmakromonomeren.¹¹

1.1.3 Anionische Polymerisation mit heteroleptischen Erdalkaliinitiatoren

Alkylkomplexe der schwereren Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) sind in der Lage, Styrol, Diene und Methacrylate anionisch zu polymerisieren.¹² Die Polymerisation von Styrol mit heteroleptischen Erdalkalikomplexen könnte die Vorteile der anionischen Polymerisation und die der Koordinationspolymerisation vereinigen.

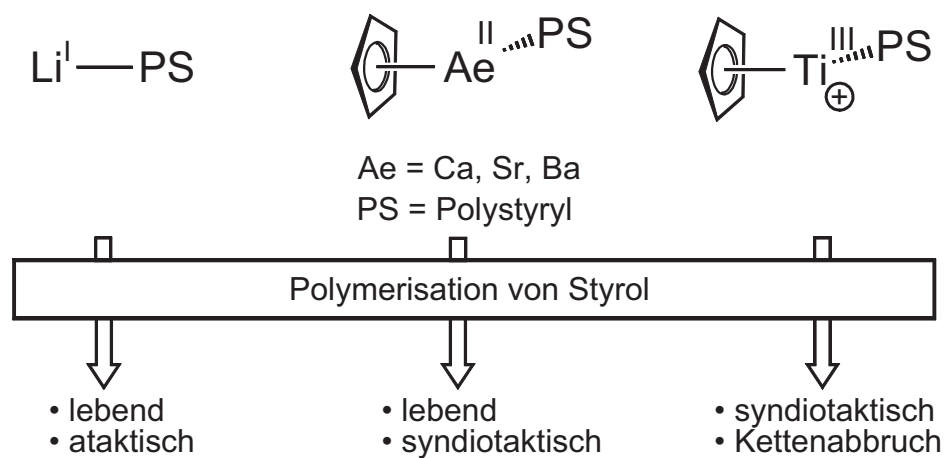


Abb. 1: Eigenschaften der Initiatoren bzw. der Katalysatoren

Die aktive Spezies der stereoselektiven Koordinations-Polymerisation soll ein kationischer Ti^{III} -Komplex mit einem passiven Cp-Liganden sein. Substituenten am Cp und die MAO-Konzentration beeinflussen die Aktivität und M_n , aber nicht die Stereoselektivität. Die Stereoselektivität der Polymerisationsreaktion ist auf Wechselwirkungen des chiralen Polystyrylkettenendes mit dem stereogenen Zentrum eines koordinierenden Monomers zurückzuführen.¹³ Man kann hier von Chain-End-Control sprechen.^{14, 15}

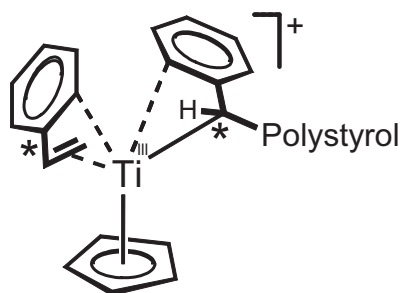


Abb. 2: Vorgeschlagenes Modell der aktiven Spezies bei der syndiospezifischen Polymerisation mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen

Eine ähnliche, isolobale Erdalkaliverbindung könnte daher Styrol ebenfalls stereoselektiv polymerisieren (Abb. 3). Ein anionischer und damit lebender Charakter wäre aufgrund des hohen ionischen Charakters der C-Ae-Bindung der schwereren Erdalkalimetalle wahrscheinlich.¹⁶ Ein derartiger Erdkaliinitiator sollte einen aktiven und einen passiven Rest haben. Der aktive Rest soll die Polymerisationsreaktion starten und ist daher nur an der Initiierungsreaktion beteiligt. MAO oder ähnliche Cokatalysatoren, wie bei der Polymerisation mit Titanocen-Halbsandwichkomplexen, sind bei der anionischen lebenden Polymerisation nicht notwendig. Der passive Rest soll am Metall durch seinen sterischen Anspruch die Koordinationssphäre verkleinern und definieren und dadurch die Koordination eines Monomers beeinflussen. So könnten die Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Polystyrylkettenende und dem stereogenen Zentrum eines koordinierenden Monomers verstärkt und die Selektivität erhöht werden. Wichtig ist dabei auch, dass der passive Ligand während der Polymerisation am Metall koordiniert bleibt.

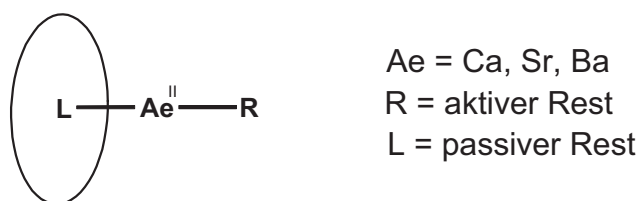


Abb. 3: Modellsystem für Erdkaliinitiatoren zur syndiospezifischen Polymerisation

Armin Weeber konnte im Rahmen seiner Promotion bereits zeigen, dass mit Mischungen von passiven und polymerisationsaktiven Calciumverbindungen eine leichte Erhöhung der syndiotaktischen Anteile möglich ist. Mit Bariuminitiatoren konnte keine Stereoselektivität nachgewiesen werden.^{17, 18}

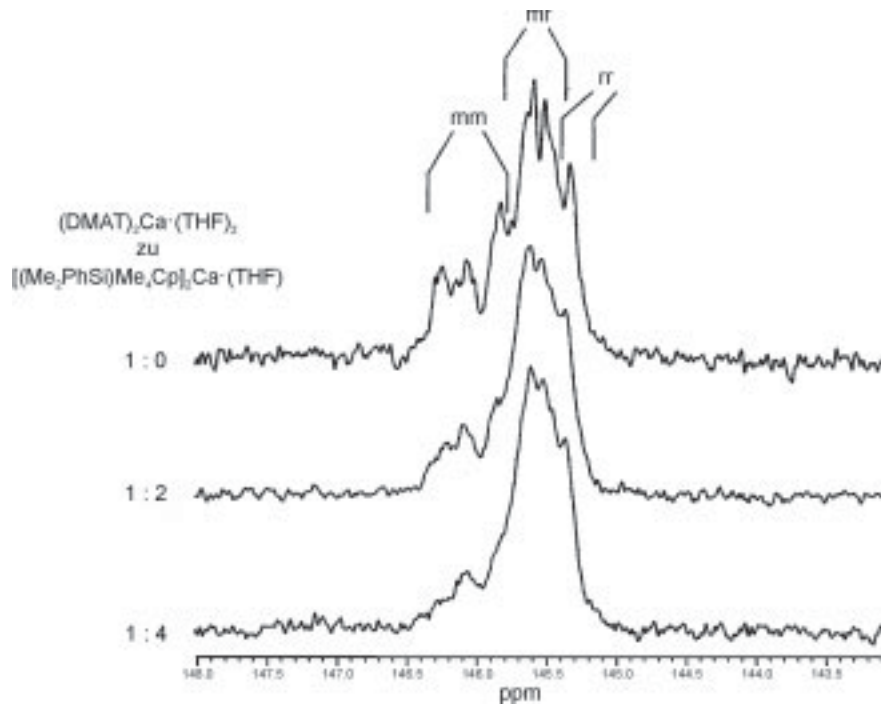


Abb. 4: ¹³C-NMR (*ipso*-C, DCB-d₄) von PS aus Polymerisationen mit Mischungen aus (DMAT)₂Ca·(THF)₂ und [(Me₂PhSi)Me₄Cp]₂Ca·(THF) (Quelle: Dissertation von Armin Weeber)¹⁷

1.2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit ist die lebende syndiospezifische Polymerisation von Styrol mit heteroleptischen Erdalkalikomplexen. Dazu sollen sowohl geeignete Erdkaliinitiatoren als auch geeignete Polymerisationsbedingungen gefunden werden.

Im ersten Teil der Arbeit beschäftige ich mich zunächst mit Synthese und Charakterisierung von Alkali- und homoleptischen Erdalkaliverbindungen. Danach folgen Synthese und Untersuchung von heteroleptischen Erdalkalikomplexen. Die untersuchten Erdalkalimetalle beschränken sich auf Strontium und Calcium. Die Gründe für die Wahl der synthetisierten Komplexe werden vor allem im Polymerisationsteil behandelt.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt das Polymerisationsverhalten von Erdkaliinitiatoren. Zuerst werden die wesentlichen Parameter der Polymerisation (Reaktionsgeschwindigkeit, Initiatoraktivität usw.) anhand homoleptischer Ca-Verbindungen untersucht. Anschließend beschäftige ich mich mit dem Polymerisationsverhalten von heteroleptischen Ca-Initiatoren. Hierbei ist die Gliederung weitgehend chronologisch angeordnet, da die

jeweiligen Arbeitsschritte und somit die Ergebnisse aufeinander aufbauen. Abschließend behandle ich die Copolymerisation von Isopren und Styrol mit Ca-Initiatoren und die Polymerisation von Styrol mit Sr-Initiatoren.

Für die Liganden der Komplexe werden Abkürzungen verwendet. Zur besseren Lesbarkeit befindet sich deshalb im Anhang ein herausklappbares Verzeichnis der verwendeten Ligand-Abkürzungen und ihrer Zuordnung zu den entsprechenden Formeln (teilweise mit IUPAC-Atomnummerierungen).