

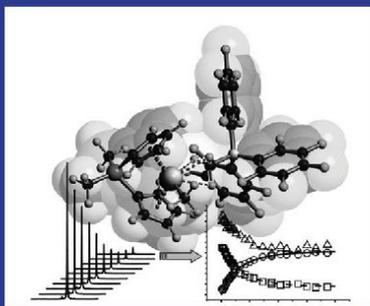


Frank Schaper (Autor)

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Modellrechnungen zum Reaktionsablauf der Zirkonocen-katalysierten Olefinpolymerisation

Frank Schaper

**NMR-spektroskopische
Untersuchungen und Modellrech-
nungen zum Reaktionsablauf der
Zirkonocen-katalysierten
Olefinpolymerisation**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3568>

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>

I. Einleitung

Metallocenkomplexe der IV. Nebengruppe wurden ursprünglich als Modellsysteme für die industriell eingesetzten heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Niederdruckpolymerisation von Olefinen untersucht, sind aber inzwischen selbst in den Blickpunkt wirtschaftlichen Interesses gerückt. Obwohl die große wirtschaftliche Bedeutung der Ziegler-Natta-Katalyse eine wesentliche (finanzielle) Triebkraft für die Entwicklung auf diesem Gebiet war, ist der Erfolg der Zirkonocenkomplexe sicherlich auch auf ihre für mechanistische Untersuchungen äußerst günstigen Eigenschaften zurückzuführen. Dies sind vor allem die stabile Oxidationsstufe, die einfache und stabile tetraedrische Koordinationsgeometrie und nicht zuletzt der Diamagnetismus des d^0 -Metallzentrums, das den Einsatz der NMR-Spektroskopie unabhängig von der Anzahl der Liganden ermöglicht. So zeigt sich die Bedeutung NMR-spektroskopischer Methoden daran, daß für die Ethenpolymerisation mit paramagnetischen Chromsystemen trotz ebenso vorhandenem wirtschaftlichen Interesses erst in neuster Zeit durch Arbeiten von Theopold und Jolly homogene Modellsysteme mit akzeptablen Aktivitäten zur Verfügung stehen.¹

Betrachtet man die Anzahl veröffentlichter Kristallstrukturen, die zumindest zwei an ein Zirkonzentrum koordinierte Fünfringe tragen, so stellt man im Vergleich zur Gesamtdatenbank ein überproportionales Wachstum fest (Abb. 1). Zwei Wendepunkte in der Entwicklung homogener Metallocenkatalysatoren führten mit einer leichten Verzögerung von 2-3 Jahren zu einem deutlichen Anstieg dieser Wachstumsrate: die Entdeckung von Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator,²⁻⁵ durch das homogene Polymerisationen von α -Olefinen ermöglicht und Aktivitäten im Bereich der heterogenen Katalysatoren erzielt wurden (siehe II.1), und die Entwicklung verbrückter "ansa"-Zirkonocene,⁶ die eine Kontrolle der Stereospezifität der Katalysatoren und damit der Mikrostruktur (Taktizität) der erhaltenen Polymere erlaubten.

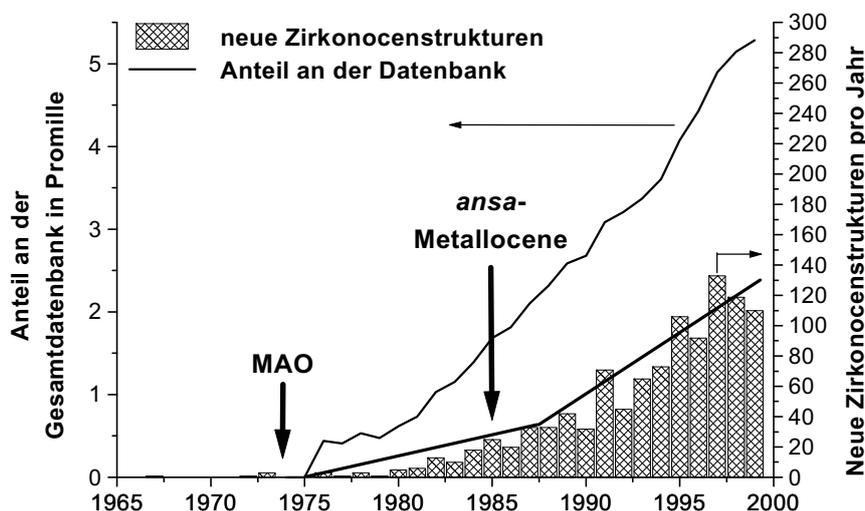


Abbildung 1 : Veröfentlichte Zirkonocen-Kristallstrukturen pro Jahr.

1 Mechanismus der Olefinpolymerisation*

Ein Katalysatorgemisch aus Cp_2TiCl_2 und AlX_3 wurde bereits 1957 als Modell zum Verständnis der heterogenen Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen mit Ti(III)- oder Ti(IV)-Verbindungen herangezogen.²⁵⁻³² Hierbei stellte sich die Frage, ob die Insertion in einen bimetallicen Titan-Aluminium-Komplex mit geschwächter Titan-Chlorid-

* Es kann hier nur eine kurze Einführung in die Thematik gegeben werden. Eine ausführlichere Schilderung und Literaturübersicht kann in den folgenden Übersichtsartikel gefunden werden: (Mechanismus): Ref. 7-14. (Cokatalysatoren): 15-18. (*Molecular-Modeling*-Untersuchungen): 19-24.

Bindung³²⁻⁴¹ oder in die Titan-Alkyl-Bindung eines Titanalkylkations nach Dissoziation des Anions erfolgt.^{29,42,43} Hinweise auf die Bedeutung einer freien Koordinationsstelle* für den Polymerisationsmechanismus lieferten vor allen die in den Arbeitsgruppen von Jordan und Bochmann isolierten, strukturell charakterisierten und polymerisationsaktiven Zirkonocenalkylkationen, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})^+\text{BPh}_4^-$,⁴⁴⁻⁴⁷ sowie Arbeiten von Bercaw und Mitarbeitern zur Polymerisationsaktivität der den Metallocenkationen der IV. Nebengruppe isoelektronischen Scandocene.^{48,49}

Zur Stabilisierung eines elektronendefizienten Zirkonocenkations schlugen Laverty und Rooney sowie Brookhart und Green eine α -agostische Wechselwirkung der wachsenden Polymerkette im Übergangszustand der Polymerisation vor (Abb. 2).⁵⁰⁻⁵² Tatsächlich konnte diese agostische Wechselwirkung experimentell nachgewiesen werden. In Hydrodimerisierungen mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ⁵³ oder mit Scandocen-Katalysatoren⁵⁴⁻⁵⁶ wurde ein Isotopeneffekt von ca. 1,3 bei Deuterierung der α -CH₂-Gruppe festgestellt. Der gleiche Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1,3-1,4$ wird aus dem Verhältnis der Insertionsraten von E- und Z-deutertem Propen erhalten.^{57,58} *Ab-initio* Rechnungen zur Olefininsertion bestätigen einen Cossee-Arlman Mechanismus^{59-61,**} mit α -agostischer Wechselwirkung im viergliedrigen Übergangszustand der Insertion, entsprechend dem modifiziertem Green-Rooney-Mechanismus (Abb. 2).⁶⁴⁻⁸¹ Im Gegensatz zu den oktaedrischen Titanzentren der klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, bei denen die Polymerkette nach jeder Insertion an ihre Koordinationsstelle zurückschwingt (*chain-back-skip*),^{7,59-61} ist bei homogenen Metallocenkatalysatoren die Olefinkoordination und -insertion an zwei (zumeist gleichwertigen) Koordinationsstellen möglich und die Polymerkette wechselt mit jeder Insertion die Koordinationsstelle.

* Eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum wurde lange mit der Existenz eines solvatisierten Metallocenkations gleichgesetzt. Nach heutigem Wissensstand (siehe Kap. II) handelt es sich allerdings eher um ein *outer-sphere* Ionenpaar, in dem das Anion zwar die Koordinationsstelle verlassen hat, aber trotzdem eng an das Kation gebunden bleibt.

** D. h. auf die Koordination des Olefins erfolgt die Insertion in einen Metallalkylkomplex (M-CHR₂). Beim Green-Rooney-Mechanismus wurde im Unterschied dazu vorgeschlagen, daß die Reaktion eines Olefins mit einem Metallalkylidenkomplex (M(H)=CR₂), gebildet durch eine Wasserstoffübertragung von der Alkylgruppe auf das Metall, erfolgt (Abb. 2).^{62,63}

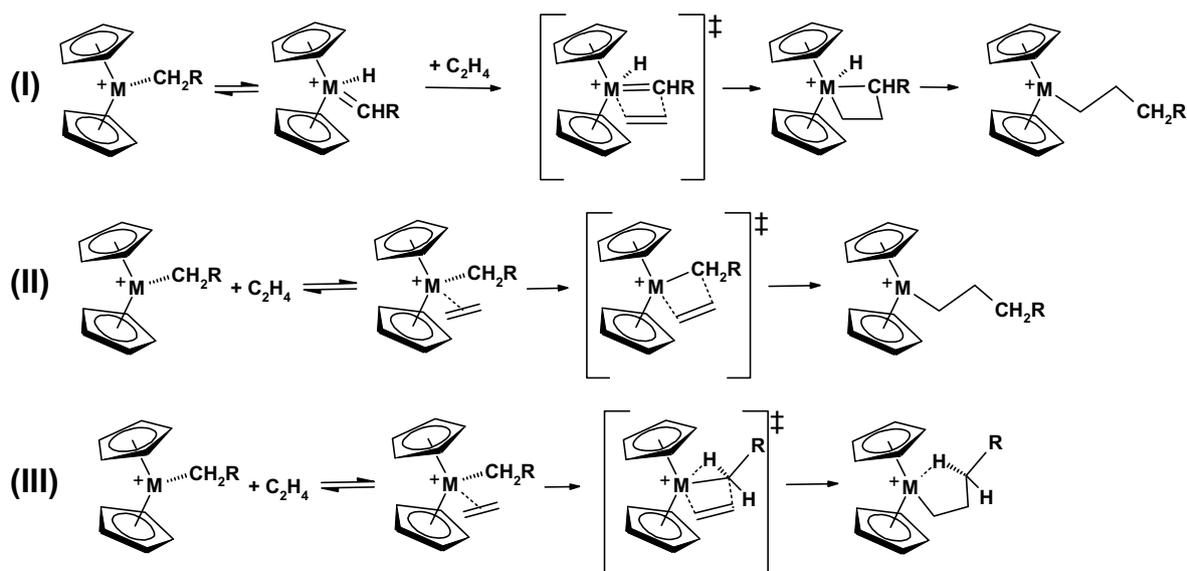


Abbildung 2 : Insertion in die Metallalkylbindung nach dem Green-Rooney- (I), dem Cossee-Arlman- (II) und dem modifizierten Green-Rooney-Mechanismus (III).

2 Kontrolle der Stereoselektivität

Unverbrückte Metallocenkomplexe Cp^R₂MR₂ (M=Ti, Zr) polymerisieren Propen bei tiefen Temperaturen zu einem Polymer geringer Iso- oder Syndiotaktizität nach einem *chain-end-control*-Mechanismus,⁸²⁻⁹⁶ während mit racemischen *ansa*-Zirkonocen hochisotaktisches Polypropen auch bei höheren Temperaturen erhalten wird. Die mittels ¹³C-NMR ermittelten Pentadenverteilungen, bzw. genauer die durch Stereofehler erzeugten Pentaden, belegen, daß eine Kontrolle der Stereoselektivität durch die Katalysatorgeometrie (*catalytic-site-control*) vorliegt. Die Anwesenheit einer längeren Alkylkette am Zirkon ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung für die Stereospezifität. Polymerisationsexperimente in den Gruppen von Zambelli, Tritto und Erker belegen, daß die Insertion in die Zirkon-Methyl-Bindung eines Zirkonocenkatalysators relativ unselektiv verläuft.⁹⁷⁻¹⁰³ *Molecular-modeling*-Untersuchungen zum Einfluß der Substituenten am Cyclopentadienylliganden auf die Stereoselektivität der Olefinkoordination lassen ebenfalls nur einen geringen Einfluß der Katalysatorgeometrie auf die Olefinkoordination erwarten.^{64,104-108} Bei Anwesenheit einer längeren Alkylkette (>Methyl) dient diese allerdings als Übermittler der chiralen Induktion des Zirkonocenligandengerüsts: Im α -agostischen Übergangszustand wird die wachsende Polymerkette in Richtung des weniger substituierten Cyclopentadienylrings orientiert (Abb. 3). Die sterische Wechselwirkung des Methylsubstituenten am Propen mit dem β -Kohlenstoffatoms der wachsenden Polymerkette bewirkt dann die Enantioselectivität der Olefinkoordination, so daß das Olefin mit dem

Methylsubstituenten trans zum β -Kohlenstoffatoms der Polymerkette koordiniert wird und damit cis zum größten Substituenten an der **entgegengesetzten** Koordinationsstelle.^{24,64,75,106-120}

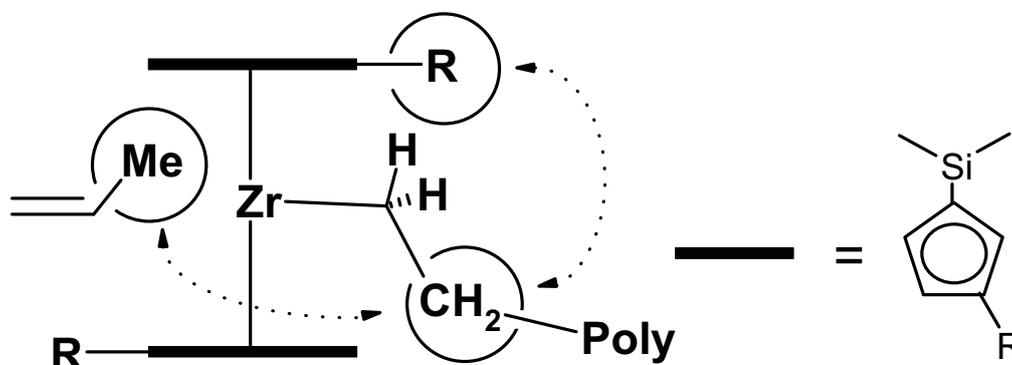


Abbildung 3 : Einfluß des Metallocenligandgerüsts auf die Enantioselektivität der Olefin-Koordination, vermittelt durch die wachsende Polymerkette.

Der Koordinationsseitenwechsel der wachsenden Polymerkette bei der Insertion führt zu einem engen Zusammenhang zwischen der Symmetrie des Zirkonocenkatalysators und der Mikrostruktur des erhaltenen Polymers (Abb. 4):¹²¹ Sind die Koordinationsstellen homotop, wie im Fall C_2 -symmetrischer, racemischer Katalysatoren, wird isotaktisches Polypropen erhalten, sind sie enantiotop, wie z. B. in $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$, erhält man ein syndiotaktisches Polypropen. Besitzt eine der beiden Koordinationsstellen keine sterische Bevorzugung für die Orientierung der Alkylkette (z. B. in $Me_2C(3-Me-C_5H_4)(Flu)ZrCl_2$), so erfolgt jede zweite Insertion unspezifisch: das Ergebnis ist ein hemi-isotaktisches Polypropen. Wird der sterische Anspruch an der unselektiven Koordinationsstelle dagegen weiter erhöht und die Methylgruppe in $Me_2C(3-Me-C_5H_4)(Flu)ZrCl_2$ durch eine tert-Butylgruppe ersetzt, so wird wieder isotaktisches Polypropen erhalten. Es ist derzeit noch umstritten, ob durch den steigenden sterischen Anspruch die Koordinationsseite völlig blockiert wird und die Polymerkette nach jeder Insertion in die sterisch weniger blockierte Koordinationsstelle zurückschwingt¹⁰⁸ oder ob die Insertion in beiden Koordinationsstellen erfolgt, wobei durch den größeren sterischen Einfluß des tert-Butylsubstituenten wieder eine spezifische Orientierung der Polymerkette erhalten wird.^{20,104,120,*}

* Die Frage könnte durch Polymerisationsexperimente z. B. mit "*rac*"- $Me_2X(Ind)(3-tBu-Ind)ZrCl_2$ geklärt werden, der bei schnellem *chain-back-skip* isotaktisches und bei Insertion an beiden Koordinationsstellen syndiotaktisches Polymer ergeben sollte. Ein Komplex mit einem vergleichbaren Substitutionsmuster ist allerdings m. W. bisher nicht dargestellt worden.