

- Allgemeiner Teil -

1 Einleitung

1.1 Hochaktive Polymerisationskatalysatoren mit Stickstoffliganden

Synthetische Polymere sind heute nicht mehr aus unserem Leben wegzudenken. Allein die Vielfalt der alltäglichen Gegenstände, die üblicherweise als „aus Plastik“ bestehend tituliert werden, verdeutlicht den immensen Einfluss der zum großen Teil aus Polyethen und Polypropen geformten Kunststoffe. Als Beispiele hierfür sollen Folien, Stopfen, Behälter, Rohre, Mülltonnen, Kabelisolatoren und Flaschen dienen^[1]. Dabei vereinen die Polyolefine geringe Herstellungskosten mit Steifigkeit, Transparenz und geringem Gewicht^[2]. Die Jahresproduktionen der fünf gegen Ende der 90er Jahre meistproduzierten Polymere sind in Tab. 1 wiedergegeben^[3].

Tab. 1: Jahresproduktion einiger Kunststoffe Ende der 90er Jahre^[3]

| Polymer | Jahresproduktion [10^6 t] |
|------------------------|------------------------------|
| Polyethen (PE) | 45 |
| Polyvinylchlorid (PVC) | 25 |
| Cellulose ^a | 24 |
| Polypropen (PP) | 22 |
| Polystyrol (PS) | 12 |

^[a]nur zur Papierproduktion genutzte Menge

Das bei weitem meist gefragte Polyethen verdeutlicht gemeinsam mit den großen benötigten Mengen Polypropen die herausragende Stellung von Polymeren aus einfachen Olefinen ohne weitere Funktionalisierungen.

Während Polyethen bereits seit 1939 kommerziell erhältlich ist^[4], wurde Polypropen erstmals 1957 von der Hoechst AG auf den Markt gebracht^[2]. Im Falle des Polypropens ist zu beachten, dass ataktisches Polymer nur wenige Anwendungsgebiete wie z.B. Schmelzklebstoffe inne hat. Hingegen ist das hauptsächlich mit einem System aus Titan(III/IV)chlorid, Magnesiumchlorid und Aluminiumverbindungen hergestellte^[2,5], stereoreguläre, isotaktische

Polypropen einer der führenden Massenkunststoffe mit verschiedensten Absatzmärkten^[2]. Neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Propenpolymerisation ergaben sich mit dem Einsatz von Metallocenen. Diese Gruppe von Katalysatoren ermöglichte die Kontrolle der Polymermikrostrukturen wie kein anderes System. Nun machte die Steuerung von Parametern wie Molekulargewicht, Stereoregularität und Comonomereinbau neue Materialien zugänglich^[6]. Ein besonderes Merkmal chiraler C_2 -symmetrischer *ansa*-Zirkonocene^[7] ist die Produktion von hochgradig isotaktischem Polypropen^[6]. In Abb. 1 ist der Mechanismus der stereospezifischen Propenpolymerisation eines chiralen C_2 -symmetrischen Zirkonocens dargestellt^[8].

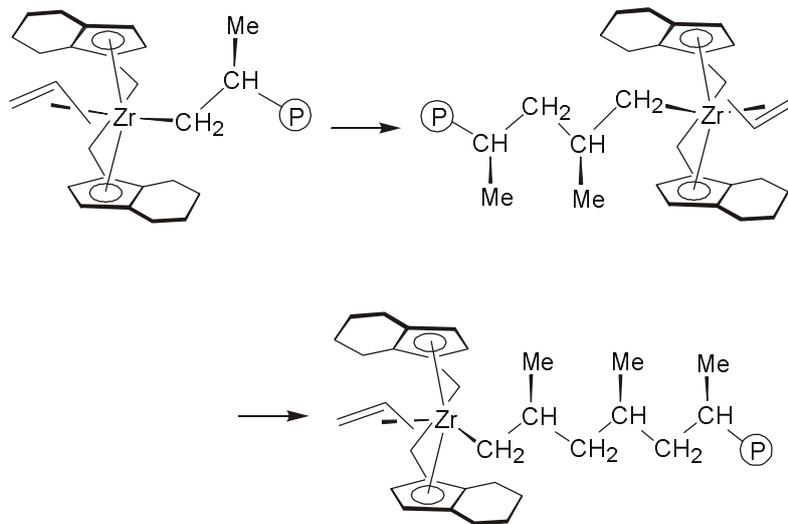


Abb. 1: Propenpolymerisation an einem C_2 -symmetrischen chiralen *ansa*-Zirkonocen^[8]

Die Polymerkette und in Folge dessen auch das koordinierte Propenmonomer sind zunächst in ihren jeweiligen Koordinationsräumen in der sterisch günstigsten Konformation angeordnet. Durch stereo- und regiospezifische 1,2-Insertion wandert die Kette, sodass sich die neue Polymerkette - in der günstigsten Anordnung - an der benachbarten Koordinationsstelle befindet, an der zuvor das Monomer koordiniert war. Dieser Zyklus wiederholt sich bis zu mehreren tausend Malen.

Einhergehend mit den Entwicklungen neuer Katalysatoren auf dem Gebiet des gefragteren isotaktischen Polypropens stieg der Absatzmarkt von Polypropen von weniger als einer Million Tonnen Anfang der 70er Jahre^[2] auf 22 Millionen Tonnen Ende der 90er Jahre (s.o.). Angesichts der Metallocene mit zum Teil maßgeschneiderten Polymerisationseigenschaften und weiterer etablierter Systeme wie die auf Titan- (s.o.) oder Chromsalzen^[9] basierenden, erscheint es schwierig, Nischen für weitere Polymerisationskatalysatoren zu finden.

Auf der fortdauernden Suche nach Polymeren mit neuen Eigenschaften konzentriert sich dennoch ein neuer Forschungszweig auf die Entwicklung von Katalysatortypen, die auf Komplexen mittlerer und später Übergangsmetalle basieren^[10,11]. Brookhart und Mitarbeitern gelang vor einigen Jahren die Entdeckung aktiver Nickel- und Palladiumkomplexe, die durch einen neutralen Diiminliganden stabilisiert sind (Abb. 2)^[12,13]. Die achiralen Nickelkatalysatoren sind bemerkenswert wegen hoher Aktivitäten, den Aufbau von Blockcopolymeren aus Ethen und höheren α -Olefinen^[14] und der syndiotaktischen Polymerisation von Propen unter Kettenendkontrolle bei tiefer Temperatur^[15]. Bei den weniger aktiven Palladiumkomplexen ist die Fähigkeit zum Einbau von polaren Monomeren wie z.B. Methylacrylat hervorzuheben^[16].

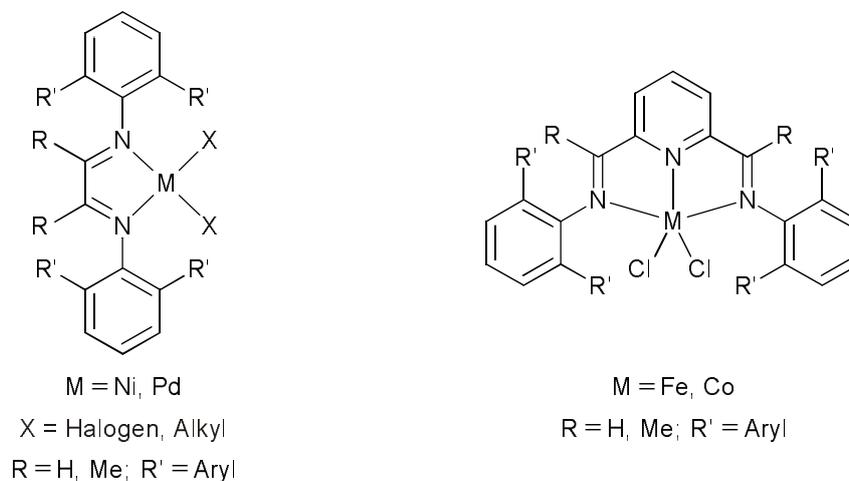


Abb. 2: Polymerisationskatalysatoren mit neutralen mehrzähligen Stickstoffliganden

Neben diesen Katalysatoren der 10. Gruppe mit neutralen Diiminliganden entdeckten 1998 sowohl die Arbeitsgruppen um Brookhart und Gibson als auch Bennett bei *DuPont* unabhängig voneinander, dass Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden (Abb. 2) bei der Polymerisation von Ethen hochaktiv sind^[17-19]. Allerdings übertrafen die zu den Nickelkatalysatoren isoelektronischen Pyridyldiimineisenkomplexe die des Cobalts um eine Größenordnung in der Aktivität und drangen damit bis in Bereiche der aktivsten Metallocene^[20] vor^[10,21]. Der allgemein anerkannte Cossee-Arlman-Mechanismus^[22] für das Kettenwachstum wird auch für diese Katalysatoren angenommen und durch theoretische Untersuchungen belegt^[23].

Von entscheidender Bedeutung bei obigen Katalysatoren sind die *ortho*-Substituenten R der Arylreste an den Stickstoffatomen. Unterdrücken sie nicht durch ausreichende sterische Abschirmung den Übergangszustand einer β -H-Eliminierung, findet diese bereits nach wenigen Monomerinsertionen statt, und anstelle eines Polymers werden Oligomere erhalten^[21,24,25].

Anders ausgedrückt hängt das Molekulargewicht der erhaltenen Polymere direkt von dem sterischen Anspruch des Liganden ab^[26,27]. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass Komplexe mit Ketiminliganden (R = Me) bis zu 20 mal so aktiv wie deren Aldiminanaloge (R = H) sind^[25,26,28]. Unter Kettenendkontrolle wurde bei tiefen Temperaturen mit den Eisenvertretern bei vergleichsweise geringer Aktivität Polypropen mit einer Isotaktizität von etwa 70 % erhalten^[27-29].

1.2 Axialchirale Liganden

Die Bedeutung axialchiraler Liganden in Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Reaktionen lässt sich anhand der Entwicklung der stereoselektiven katalytischen Hydrierung von Olefinen verdeutlichen. Während erste Anwendungen zentrochiraler monodentater Phosphanliganden in diesem Prozess Ende der 60er Jahre nur geringe Enantiomerenüberschüsse lieferten^[30], erhielt man bereits wenig später zum Teil sehr gute ee-Werte mit chelatisierenden Bisphosphanen^[31]. 1977 wurde der erste Vertreter dieser Ligandenklasse mit axialer Chiralität synthetisiert^[32]. Mit der Darstellung und dem Einsatz von BINAP^[33] (Abb. 3) und weiteren erfolgreichen Liganden wie z.B. BIPHEMP^[34] (Abb. 3) haben sich im Lauf der Zeit inversionsgehinderte Biarylgerüste aufgrund der konformativen Starrheit, Widerstandsfähigkeit gegen Racemisierung und vor allem wegen der sehr effektiven Chiralitätsübertragung in zunehmenden Maße als wertvolle, Asymmetrie-induzierende Einheiten herausgestellt^[35].

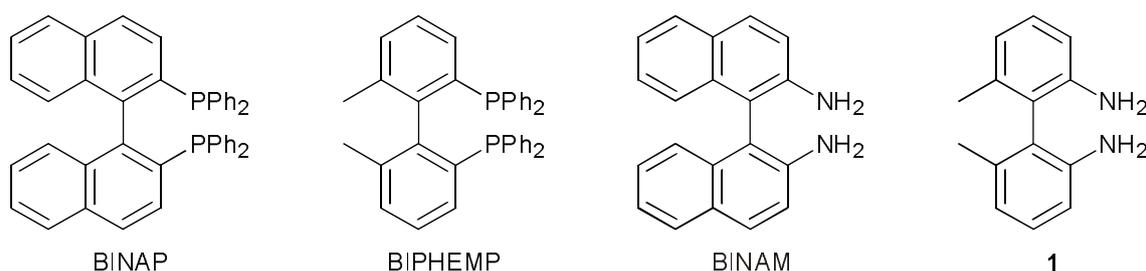


Abb. 3: Einige bewährte axialchirale Liganden

In Anlehnung an die in Kap. 1.1 angesprochenen hochaktiven Eisen(II)katalysatoren mit mehrzähligen Stickstoffliganden kamen bevorzugt die axialchiralen Diaminverbindungen *N,N'*-(Binaphthyl-2,2'-diyl)diamin (BINAM) und *N,N'*-(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)diamin (**1**) (Abb. 3) als Ligandgrundgerüste für weitere Modifizierungen und letztlich für Komplexbildungen in Betracht. Zwei in den letzten Jahren erschienene Übersichtsartikel über Stickstoffliganden in der Katalyse^[36] belegen, dass nicht nur Phosphor, sondern auch das leichtere

Analogon der 5. Hauptgruppe in vielseitigen und nützlichen Ligandstrukturen anzutreffen ist. So verwundert es nicht, dass sich auch bereits Derivate der in Abb. 3 gezeigten axialchiralen Stickstoffverbindungen BINAM und **1** in der metallorganischen Katalyse bewährt haben^[37]. Das Spektrum der komplexierten Metalle reicht vom Hauptgruppenleichtmetall Magnesium^[38,39] bis zum späten Übergangsmetall Gold^[40]. Die chirale Induktion dieser Liganden wurde in Magnesium- und Aluminiumkomplexen zur Darstellung stereoselektiver Polymethacrylate^[38,39] bzw. Polylactate^[41], ebenso wie in zahlreichen Übergangsmetallverbindungen für die katalytische enantioselective Modifizierung von Olefinen wie der Epoxidierung^[42], Aziridinierung^[43], Cyclopropanierung^[44], Hydrierung^[45], Hydrosilylierung^[46] und Hydroformylierung^[47], unter Beweis gestellt. Weitere stereodifferenzierende Anwendungen fanden sich in der Trimethylsilylcyanierung von Aldehyden^[48], der Diels-Alder-Reaktion^[49] und der allylischen Substitution^[50]. Als Auxiliar bei enantioselectiven Komplexsynthesen^[51] kam der Effekt der chiralen Biaryle BINAM und **1** gleichermaßen zur Geltung wie bei intramolekularen diastereoselektiven Gruppenübertragungen^[52]. Allen eingesetzten Liganden gemeinsam ist die C_2 -Symmetrie. Der große Vorteil C_2 -symmetrischer Komplexe liegt im Herabsetzen der Zahl der möglichen diastereomeren Übergangszustände aufgrund der Rotationssymmetrie^[53]. Dies führt in vielen Fällen zu einheitlicheren und somit zu enantiomerenreineren Produkten.

1.3 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ergab sich aus der Kombination der beiden oben angesprochenen Punkte. In Anlehnung an die sehr aktiven Eisen(II)- und Cobalt(II)-katalysatoren aus Kap. 1.1 sollten Komplexe mit diesen Zentralatomen und einem axialchiralen tetradentaten Stickstoffliganden synthetisiert werden. Bei anschließenden Polymerisationsexperimenten waren Ethen und als prochirales Monomer Propen einzusetzen. Weiterhin war vorgesehen, durch Substituentenvariation verschiedene sterische und elektronische Verhältnisse am Zentralmetall zu schaffen, um deren Einflüsse auf die Polymerisationseigenschaften zu untersuchen. Als weiteres Zentralatom kam auch Chrom(II) in Betracht. Dadurch sollten Komplexe mit vierzähligen Stickstoffliganden zugänglich gemacht werden, die isoelektronisch zu den von Brookhart, Gibson und Bennett entdeckten Eisen(II)verbindungen mit dreizähligen Stickstoffliganden sind.