

Chimia 50 (1996) 10–19
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Übergangsmetall-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation: 2. Herstellung von stereoregularen Poly(1-olefinen) [1]

Rolf Mülhaupt und Bernhard Rieger*

Abstract. The insertion polymerization of propene by using chiral transition metal compounds leads to a variety of polypropene products with different stereoregularities. The classical, heterogeneous *Ziegler-Natta* catalysts, based on Ti(III) as active species, produce isotactic, highly crystalline materials with melting points above 160°. These materials find manifold applications, e.g. for packaging as well as in the car industry. Within the last 15 years molecular defined organometallic complexes were developed. These catalysts allow the production of new stereoregular polyolefins and a precise control of its properties by tailoring the ligand environment.

Einleitung

Im Jahr 1954 gelang *Natta* in Mailand die Polymerisation von Propen mit Katalysatoren, die aus Titanhalogeniden und Aluminiumalkylen hergestellt wurden. Entscheidend für die Materialeigenschaften der Polymeren ist die Stereochemie der Polyolefine, welche durch die Stereoselektivität der Katalysatoren festgelegt wird. Im Unterschied zum stereoirregularen, amorphen Polypropen mit klebriger Konsistenz ist das isotaktische Material kristallin und besitzt einen Schmelzpunkt von 165°. Heute werden weltweit über 14 Mio. t isotaktisches Polypropen pro Jahr produziert. Als einziger Standardkunststoff mit einer Wärmeformbeständigkeit > 100° besitzt dieses stereoregulare Polymer ein sehr breites Anwendungsspektrum. Es lässt sich durch Schmelzextrusion zu Folien, Fasern, Rohren und durch Spritzguss zu Verpackungsmaterialien und Haushaltsartikeln verarbeiten. Als recyclingfreundliches Ma-

terial wird Polypropen verstärkt im Automobilbau eingesetzt und konkurriert erfolgreich mit anderen Kunststoffen, die im Hinblick auf Ökologie und Preis/Leistungsverhältnis unterlegen sind.

Die Entwicklung von leistungsstarken neuen Katalysatorgenerationen hat die Polypropenproduktion stark vereinfacht. Moderne Katalysatoren produzieren ca. 1 t des kristallinen, isotaktischen Materials pro

Gramm Übergangsmetall. Somit findet man weniger als 1 ppm Restmetallgehalt in den Produkten. Eine aufwendige Abtrennung von Katalysatorrückständen und ataktischen, d.h. stereoirregularen Polypropen-Nebenprodukten entfällt. Polypropen wird entweder in der Gasphase oder in flüssigem Propen hergestellt. Lösungsmittel werden dabei nicht mehr benötigt. Im *Spheripol*®-Verfahren lassen sich mit kugelförmigen Katalysatorpartikeln kugelförmige Polypropenreplika in Granulatform direkt herstellen.

Mitte der 80er Jahre wurden neue, stereospezifische Katalysatoren auf der Basis von Metallocendichloriden der IV. Nebengruppe entdeckt. Sie vereinen hohe Aktivität und Selektivität mit der Möglichkeit, durch Design entsprechender Liganden, die Mikrostrukturen von Polyolefinen und somit deren Materialeigenschaften gezielt steuern zu können. Mit Metallocen-Katalysatoren lassen sich neben Polypropen eine Reihe von neuen Werkstoffen herstellen, z.B. amorphe, kristalline und optisch aktive cycloaliphatische Polyolefine. Darüber hinaus können mit diesen molekular definierten Katalysatoren die für die Kontrolle von Molekulargewichten und Stereochemie massgeblichen Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden.

Die Entwicklung der heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren [2]

Polymerisiert man Propen, so werden die einzelnen Propenmoleküle aneinandergereiht, bis sich ein hochmolekulares Poly-

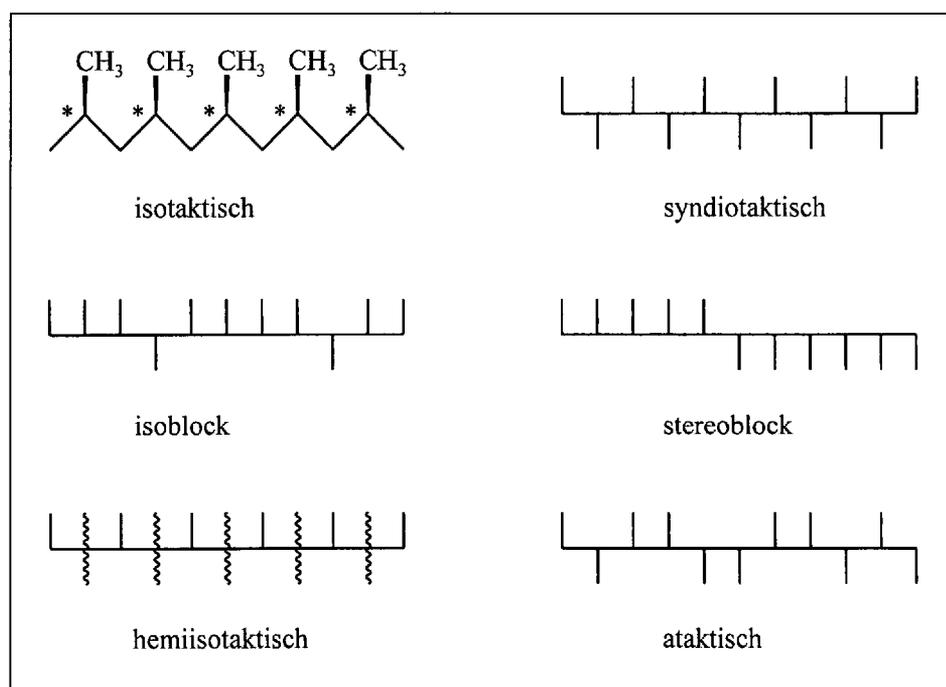
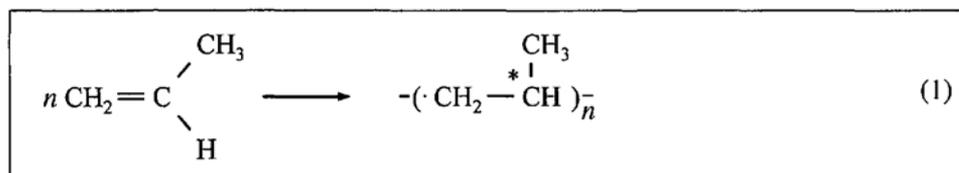


Fig. 1. Stereoisomere des Polypropens

*Korrespondenz: Prof. Dr. B. Rieger
 Universität Ulm
 Abt. Organische Chemie III/Makromolekulare
 Chemie
 D-89069 Ulm

propen-Makromolekül gebildet hat. Das mit Me-Gruppe, H-Atom und zwei unterschiedlich langen Polypropenenketten substituierte C-Atom einer jeden Monomereinheit (C* in Gl. 1) bildet ein stereogenes Zentrum (früher auch als 'asymmetrisch' bezeichnet) und kann (R)- oder (S)-Konfiguration aufweisen. Die Abfolge der beiden Konfigurationen dieser stereogenen Zentren bestimmt die Polymermikrostruktur und damit die Materialeigenschaften von Poly(1-olefinen). Bei regelloser, d.h. zufallsbedingter Abfolge entstehen ataktische, amorphe Polypropene, die klebrig sind und erst unterhalb von Raumtemperatur glasartig erstarren. Diese Materialien können als Klebstoffkomponenten oder als Schmierölzusätze verwendet werden. Sie verfügen jedoch nur beschränkt über ein industriell einsetzbares Potential.



Im Jahr 1954 polymerisierte *Natta* am Polytechnischen Institut in Mailand Propen mit Katalysatoren, die ein Jahr zuvor *Ziegler* für die Niederdrucksynthese von linearem Polyethen entwickelt hatte. Als *Natta* Titanhalogenide, z.B. TiCl_4 und TiCl_3 , mit Aluminiumalkylen wie Triethylaluminium ($[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$) aktivierte, erhielt er hochmolekulares Polypropen [3]. Da Verbindungen mit mehreren C-Atomen unterschiedlicher Konfiguration (Diastereomere) unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wie z.B. Löslichkeit, aufweisen, fraktionierten *Natta* und seine Mitarbeiter das erhaltene hochmolekulare Polypropen-Diastereomeregemisch durch Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln. Sie erhielten neben einem in Diethylether löslichen, amorphen Anteil eine in Heptan unlösliche, kristalline Fraktion mit einem Schmelzpunkt von 165° . Durch Röntgenstrukturanalyse gelang *Natta* die Strukturaufklärung dieses kristallinen Materials. Er bezeichnete dieses Polymer, welches stereogene C-Atome mit gleicher Konfiguration über lange Bereiche der Ketten hinweg besitzt, als isotaktisch [4]. Bei ataktischem, amorphem Polypropen sind stereogene Zentren unterschiedlicher Konfiguration statistisch entlang der Kette verteilt. Alternieren beide Konfigurationen, so bezeichnet man dieses Stereoisomer als syndiotaktisch. Neben den hoch- oder ungeordneten Strukturen existieren eine Reihe von Isomeren mit variabler Stereoregularität, in denen sich

Blöcke mit gleicher oder unterschiedlicher Konfiguration abwechseln. Man fasst diese Strukturen unter der Bezeichnung Ste-reoblockpolymere zusammen (Fig. 1).

Das technisch attraktive, isotaktische Polypropen wurde von *Natta, Pino* und *Mazzanti* mit der Firma *Montecatini* (heute *Montell* bzw. *Himont*) als neue Verbindungsklasse zum Patent angemeldet. Wenige Jahre später begann die industrielle Produktion dieses vielseitigen neuen Werkstoffes mit günstigem Preis/Leistungsverhältnis. In den USA dauerte der Patentstreit um isotaktisches Polypropen bis Anfang der 80er Jahre. Da *Hogan* und *Banks* bei der Firma *Phillips* bereits in den frühen fünfziger Jahren festes Polypropen beansprucht hatten, wurde *Phillips* in den USA die Erfindung von kristallinem Polypropen zugesprochen, obwohl erst durch

amorphen Polypropen-Nebenprodukte durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden. In der Folgezeit gelang es, die Herstellungsverfahren wesentlich zu vereinfachen. Grundlage dafür war die Entwicklung neuer, leistungsstarker Katalysatorgenerationen [5].

In der Tabelle wird ein schematischer Überblick über die Entwicklung von verschiedenen Katalysatorgenerationen gegeben. Bereits in den 50er Jahren erkannte man, dass Kristallmodifikationen des katalytisch aktiven TiCl_3 sowie eine hohe spezifische Oberfläche dieser Partikel von entscheidender Bedeutung sind. Während das braune $\beta\text{-TiCl}_3$, das bei der Reaktion von TiCl_4 mit AlR_3 entsteht, wenig stereospezifisch ist, kann mit $\gamma\text{-TiCl}_3$, welches sich durch Erhitzen der β -Modifikation erhalten lässt, die Stereospezifität auf ca. 90% gesteigert werden. Als besonders geeignet erwies sich $\delta\text{-TiCl}_3$, das durch Vermahlen der γ -Form entsteht und eine höhere spezifische Oberfläche aufweist [6]. Da nur Titanzentren auf der Oberfläche der Kristallite über freie Koordinationsstellen verfügen, an die sich ein Propenmolekül anlagern kann, wurde versucht, durch Fixierung von Titanhalogeniden auf geeigneten Trägermaterialien Aktivität und Stereospezifität zu steigern. In der zweiten Generation wurde bei *Solvay* $\delta\text{-TiCl}_3/\text{AlCl}_3$ in Gegenwart von Isoamylether mit hohen spezifischen Oberflächen hergestellt. Auf diesen Träger brachte man TiCl_4 auf und aktivierte mit Diethylaluminiumchlorid ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$) [7].

Der eigentliche Durchbruch gelang in den 70er Jahren mit der Verwendung von Magnesiumchlorid (MgCl_2) als Träger der aktiven Katalysatorzentren. Da die Kristallstruktur von MgCl_2 isotyp zum $\gamma\text{-TiCl}_3$ ist, kann TiCl_4 auf der Oberfläche von MgCl_2 fixiert werden und findet dort die gleiche Ligandensphäre wie bei $\gamma\text{-TiCl}_3$. Ein typisches Herstellungsverfahren ist in

Nattas grundlegendes Werk der Struktur-nachweis möglich wurde. *Natta* erhielt 1963 für seine bahnbrechenden Arbeiten und die Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation den *Nobel*-Preis.

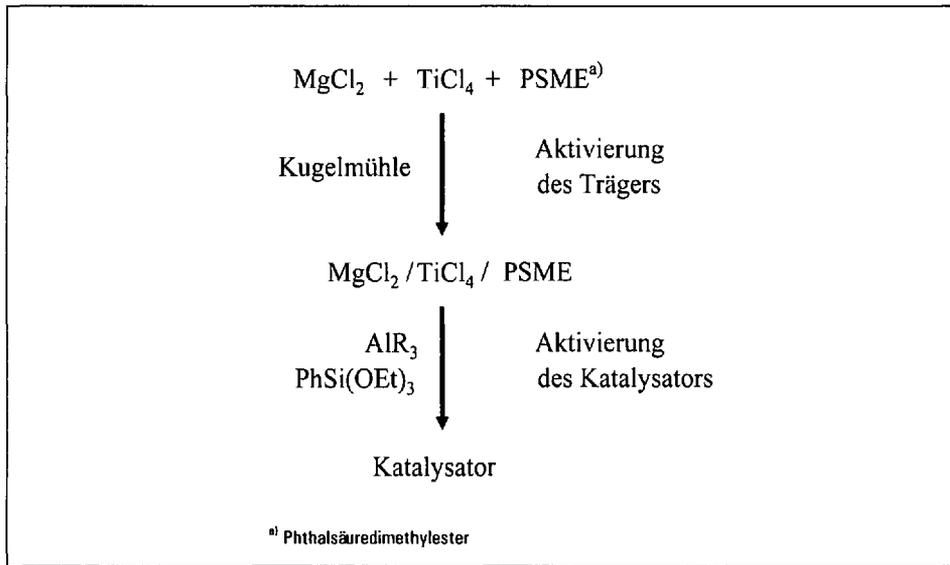
In den ersten Verfahren war die Stereospezifität, d.h. die Stereoselektivität, bezüglich isotaktischem Polypropen, noch gering. Die typischen $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren der ersten Generation ergaben nur ca. 40% isotaktisches Polypropen. Mit $\gamma\text{-TiCl}_3$, welches mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$ aktiviert wurde, konnte *Natta* die Stereospezifität auf etwa 90% steigern. In den frühen technischen Verfahren mussten die gefärbten, halogen- und übergangsmetallhaltigen Katalysatorrückstände, welche die Verarbeitungs-maschinen korrodierten, sowie die

Tabelle. Aktivität und Stereoselektivität unterschiedlicher Katalysatorgenerationen

Katalysator	Aktivität ^{a)}	Isotaktizitätsindex ^{b)}
$\gamma\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	20	90
$\delta\text{-TiCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{R}_2\text{O}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	500	96
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$	20 000	42
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB} \leftarrow \text{AlEt}_3^c$	920	90
$\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$	40 000	61
$\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4/\text{EB} \leftarrow \text{AlEt}_3$	20 000	96
$\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4/\text{PhSi}(\text{OEt})_3/\text{AlEt}_3$	100 000	99

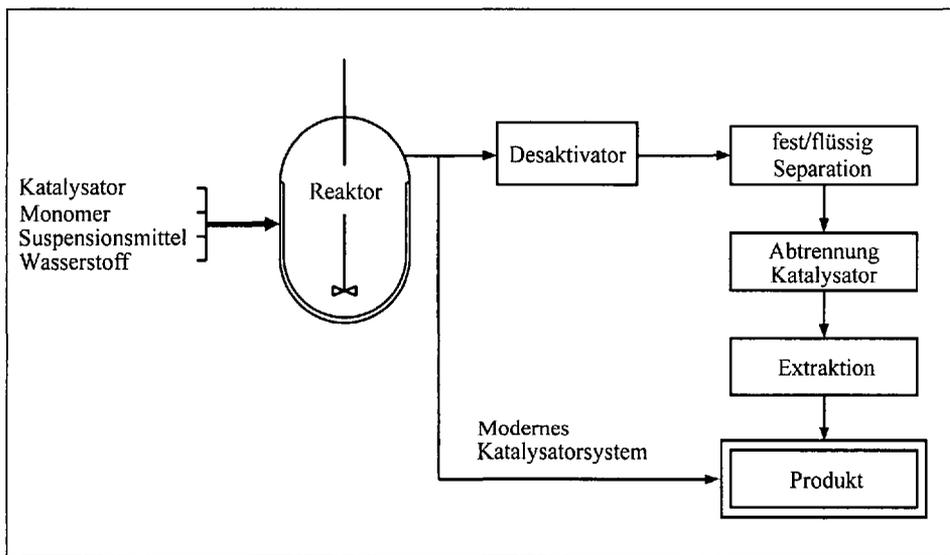
^{a)} g PP(g Ti-h-atm)⁻¹; ^{b)} in siedendem Heptan unlöslicher Produktanteil; ^{c)} EB = Benzosäureethylester.

Schema 1. Schritte bei der Synthese moderner heterogener Ziegler-Natta Katalysatoren



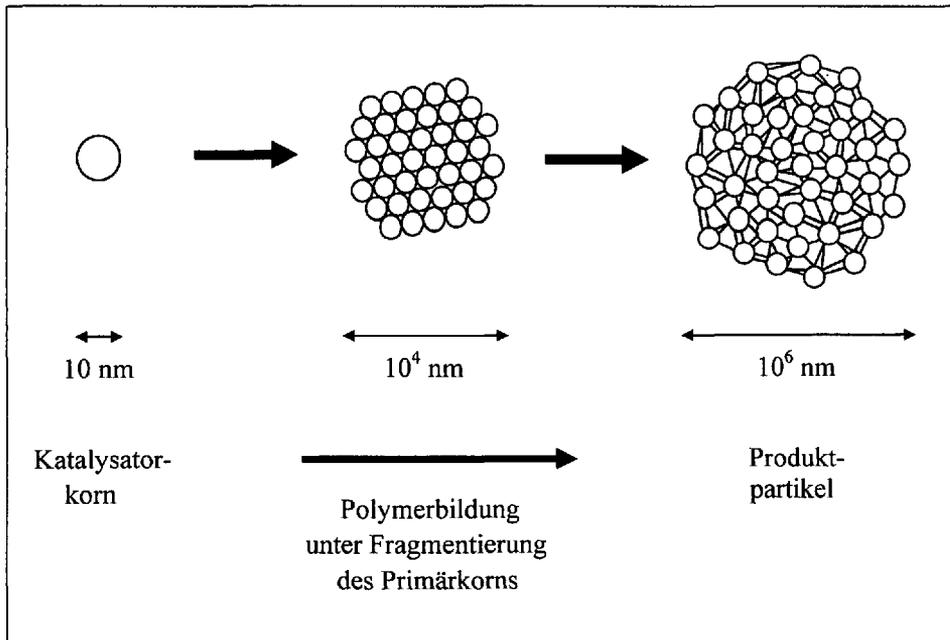
Schema 1 dargestellt. Man unterscheidet zwei Stufen. Zunächst wird der Träger aktiviert. Dies bedeutet hier, dass man die Partikelgröße des Trägermaterials reduziert und so die spezifische Oberfläche erhöht. Beispielsweise wird $MgCl_2$ entwässert und mit $TiCl_4$ und einer Lewis-Base ('interner Donor', z.B. Phthalsäuredimethylester) in einer Kugelmühle gemahlen. Die so erhaltene Katalysatorkomponente enthält ungefähr 1–2 Gew.-% Titan und weist spezifische Oberflächen $> 40 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Der interne Donor verhindert, dass die bei dem Mahlprozess gebildeten kleinen Katalysatorpartikel irreversibel agglomerieren. Jedes Katalysatorkorn besteht wieder aus einer Vielzahl wesentlich kleinerer Primärpartikel, die bei der Polymerisation auseinanderbrechen und so die Zahl der polymerisationsaktiven, an der Oberfläche verfügbaren Katalysatorzentren erheblich steigern [8].

Schema 2. Hochaktive Trägerkatalysatoren führen direkt zu den Polymerprodukten



In einem zweiten Schritt wird nun das trägerfixierte Titanhalogenid durch Alkylierung mit einer Trialkylaluminiumkomponente aktiviert, welche in hohem Überschuss zugesetzt wird ($Al/Ti > 10$). Auch hier setzt man wieder eine Lewis-Base ('externer Donor'), z.B. den Ester einer aromatischen Carbonsäure oder ein Alkoxysilan, zu. In Abwesenheit dieses Donors werden neben stereospezifischen auch unspezifische Zentren, die über zwei freie Koordinationsplätze verfügen, aktiviert. Da die unspezifischen Zentren im Vergleich zu den stereospezifischen eine geringere sterische Hinderung aufweisen und deshalb stärkere Lewis-Säuren sind, können über Lewis-Säure/Base-Gleichgewichte, also z.B. durch den Zusatz externer Donorverbindungen, selektiv nur die unspezifischen Zentren durch Komplexierung vergiftet werden. Die so erhaltenen festen Katalysatoren sind hochstereospezifisch und produzieren mehr als 600 kg rein isotaktisches Polypropen pro Gramm Titan. Dies führt zu einem Restgehalt von $< 2 \text{ ppm}$ Titan im Endprodukt. Eine aufwendige Reinigung durch Lösungsmittelextraktion ist nicht mehr erforderlich, da weniger als 1% ataktisches Polypropen und niedermolekulare Wachse gebildet werden. Mit diesen Katalysatoren kann die Polymerisation in der Gasphase oder als Suspension in flüssigem Propen durchgeführt werden. Wie in Schema 2 dargestellt, vereinfachen diese Katalysatoren der dritten Generation die Produktion von Polypropen erheblich. Aufwendige Schritte, wie Lösungsmittel-Recycling und Reinigung, entfallen.

Schema 3. Kontrolliertes Polymerwachstum durch Fraktionierung des Kieselgelträgers



Anfang der 80er Jahre führten Einblicke in die grundlegenden Beziehungen zwischen Katalysator- und Produktmorphologie zu der vierten Katalysatorgeneration,

die Polypropenpartikel in Granulatgröße produziert und damit die technisch aufwendigen Schritte wie Aufschmelzen, Extrudieren und Granulieren eliminiert. Mit kugelförmigen Agglomeraten von Katalysatorprimärpartikeln als Matrix können im Polymerisationsreaktor kugelförmige, mehrere Millimeter durchmessende Polymerreplika hergestellt werden (Schema 3, Fig. 2), die mit konventionellem Granulat vergleichbar sind. Im Spheripol®-Verfahren der Firma Himont werden kugelförmige Polypropen-Saatpartikel in einer Vorpolymerisation gebildet. Die Polymerisation zum Endprodukt erfolgt dann in einem Schlaufenreaktor in flüssigem Propen. Da die homogen im Produkt verteilten Primärpartikel über längere Zeit aktiv bleiben, kann man in die Polypropenteilchen in einer nachgeschalteten Gasphasenpolymerisation Ethen/Propen-Kautschuk-Mikropartikel einpolymerisieren. Diese Blend-Technologie, durch partikelbildende Polymerisation Multiphasen-Polyolefinmischungen (sogenannte Blends), herzustellen, wurde von Himont unter dem Handelsnamen Catalloy® eingeführt.

Die Entdeckung neuer, molekular definierter Katalysatoren

Innovation in der Katalysatorforschung führte in der Mitte der 80er Jahre zur Entdeckung der stereoselektiven Katalysatoren auf der Basis chiraler Metallocendichloride der Elemente Titan, Zirkonium und Hafnium, die den industriellen Zugang zu einer grossen Vielfalt von Polyolefin-Materialien eröffneten. Metallocendichloride, wie z.B. das Bis(cyclopentadienyl)titanidichlorid (Cp₂TiCl₂), aktiviert mit Aluminiumalkylen, waren bereits von Natta und Breslow Ende der 50er Jahre als wenig aktive Katalysatoren für die Ethenpolymerisation eingesetzt worden. Erst Sinn und Kaminsky in Hamburg konnten in den 70er Jahren zeigen, dass die Reaktion von Cp₂TiCl₂ mit oligomeren Methylaluminiumoxanen (MAO) zu Ethen-Polymerisationskatalysatoren mit aussergewöhnlich hoher Aktivität führt. Diese achiralen Verbindungen produzierten jedoch nur ataktische Polypropene mit sehr niedriger Molmasse. Wie in Gl. 2 gezeigt, wird MAO durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium ([Al(CH₃)₃]₂) erzeugt.

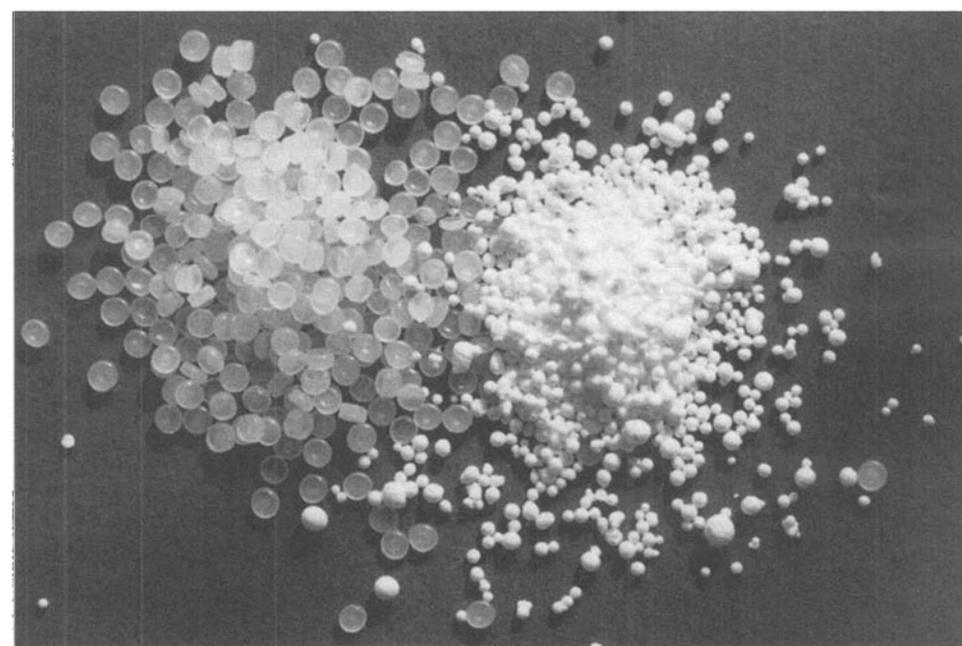
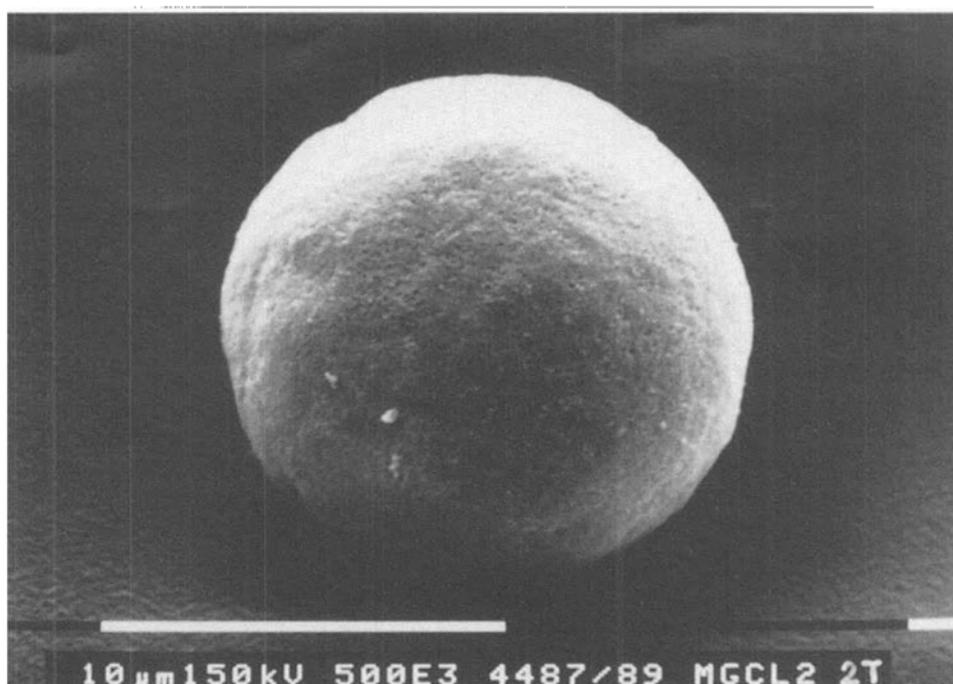


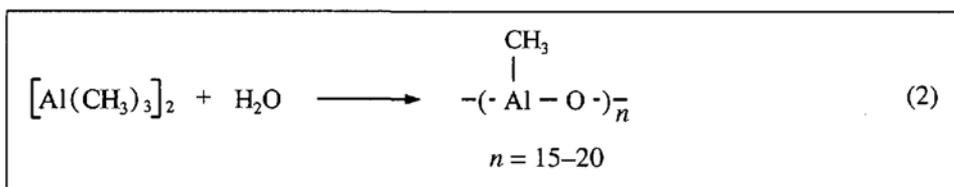
Fig. 2. Kugelförmige Produktpartikel (oben und unten rechts) nach dem Spheripol®-Verfahren im Vergleich zu granuliertem Polypropenprodukt (unten links)

Chirale, verbrückte ansa-Metallocene als technisch relevante Polymerisationskatalysatoren

Im Jahre 1984 beobachtete Ewen von der Firma Exxon Chemicals erstmals die Bildung von stereoregularem Polypropen durch Einwirkung eines Metallocen-Kata-

lysatoren. Mit dem System Cp₂TiPh₂/MAO gelang es ihm, bei -30° Polypropen mit Stereoblockstruktur (vgl. Fig. 1) herzustellen. Bei Raumtemperatur produziert dieser Katalysator nur ataktisches Polymermaterial [9]. Grundlage der industriell relevanten Metallocen-Katalysatoren sind racemische, verbrückte Verbindungen, sogenannte 'ansa'-Metallocendichloride. Die ersten Komplexe dieser Art wurden 1982 von Brintzinger in Konstanz synthetisiert [10]. In Fig. 3 sind drei Indenyllderivate (1-3) dargestellt.

Zur Polymerisation setzten Ewen [9] und Kaminsky [11] nur das racemische 1:1-



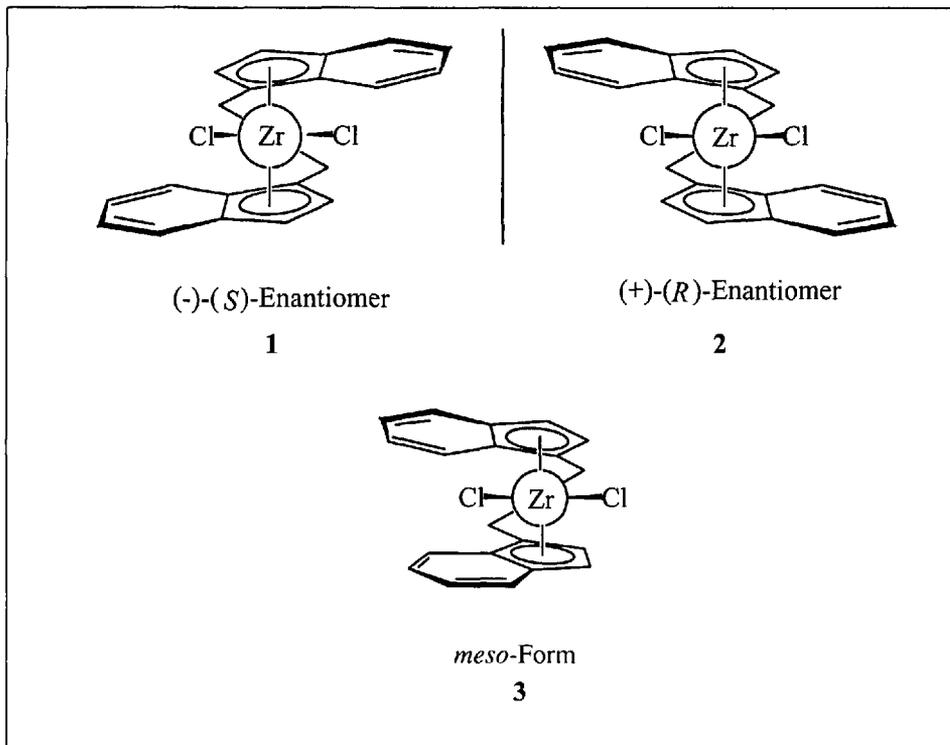


Fig. 3. Chirale ansa-Zirkonocendichloride der ersten Generation

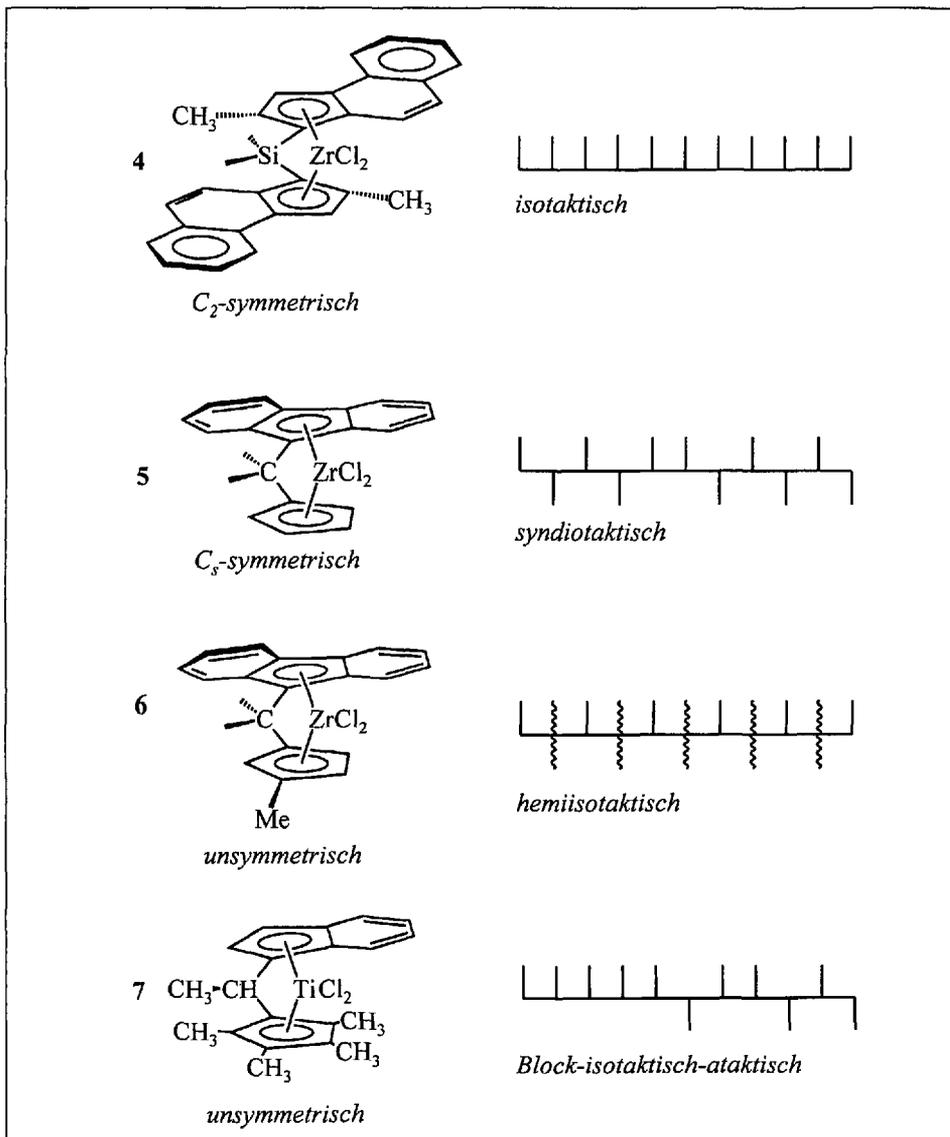


Fig. 4. Metallocenstrukturen und Mikrostrukturen der Produkte

Gemisch der C_2 -symmetrischen Enantiomeren 1 und 2 ein. Das vorher abgetrennte, unsymmetrische *meso*-Isomer (3) erwies sich als schwach aktiv und unselektiv. Nach Aktivierung durch MAO konnten sie erstmals durch homogen wirksame, im Gegensatz zu den konventionellen Katalysatoren, strukturell einheitliche, metallorganische Verbindungen Propen stereoselektiv polymerisieren und so isotaktisches Polypropen herstellen. Gegen Ende der 80er Jahre entdeckte Ewen einen Metallozentyp, der erstmals den industriellen Zugang zu syndiotaktischen Poly(1-olefinen) eröffnete [12].

Seit Mitte der 80er Jahre revolutionieren die Metallocen-Katalysatoren die Polyolefintechnologie. Da diese Katalysatoren im Unterschied zu den bis dahin bekannten heterogenen Systemen auf $TiCl_3$ -Basis nur einen Typ von katalytisch aktiven Übergangsmetallzentren aufweisen, konnten die grundlegenden Beziehungen zwischen der Struktur des Metallocens und der des resultierenden Polyolefins aufgeklärt werden. Seither gelang es Forschergruppen auf der ganzen Welt, die Materialeigenschaften durch Ligandendesign gezielt zu beeinflussen und die unterschiedlichsten Polymermikrostrukturen in gross-technisch relevanten Prozessen zu erzeugen. In Fig. 4 sind verschiedene Metallocene (4-7) mit den zugehörigen Polymermikrostrukturen korreliert.

Regioselektivität und Endgruppen

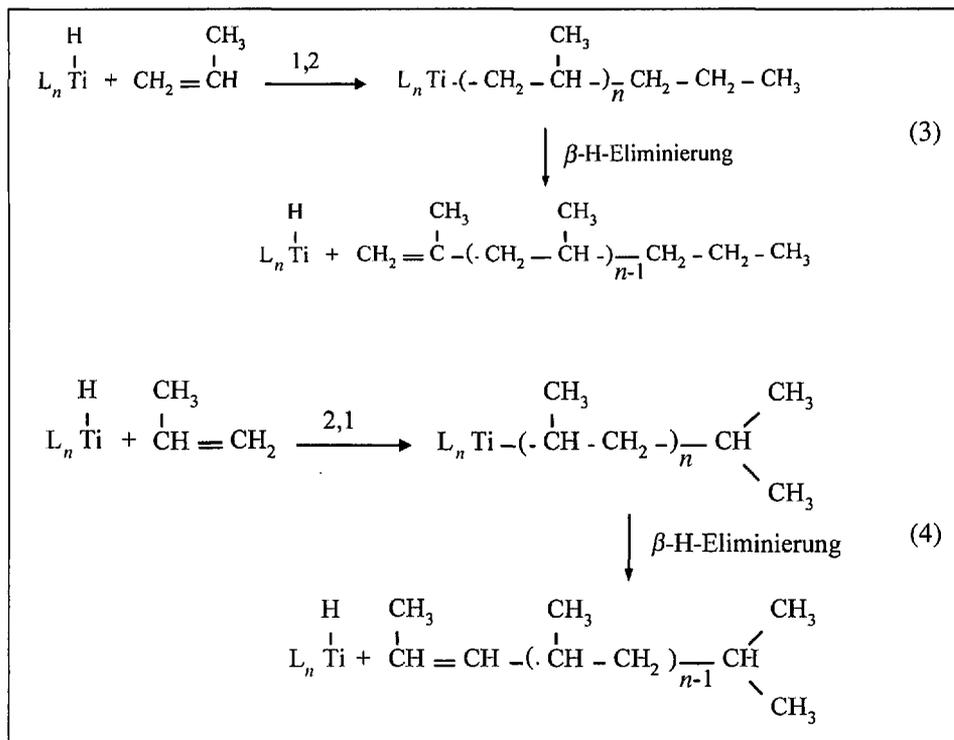
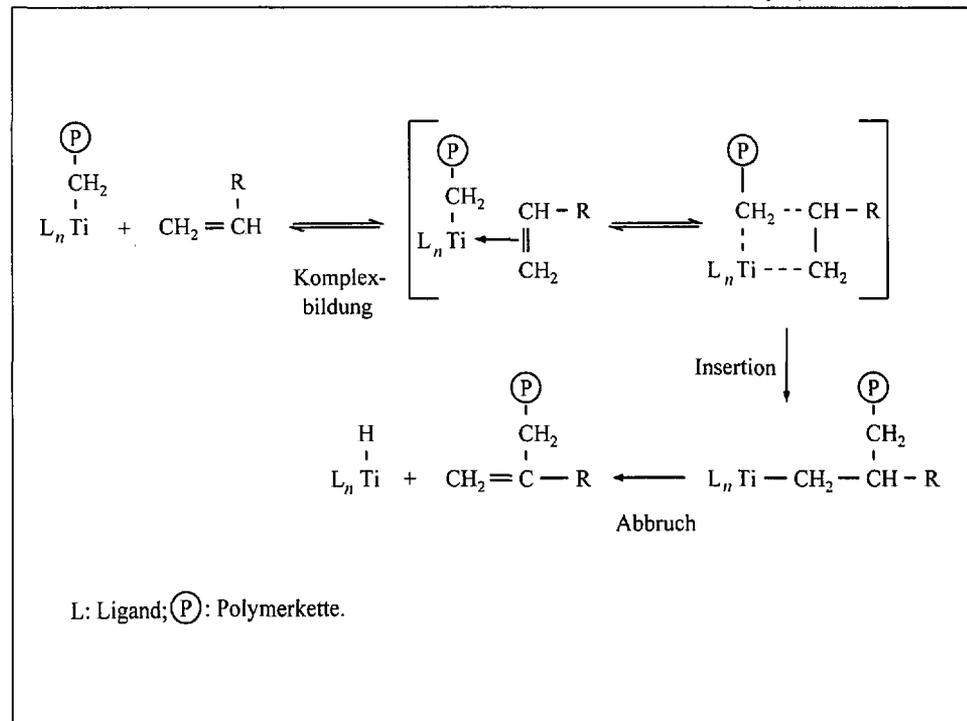
Bei der Polymerisation von 1-Olefinen werden, wie in Schema 4 dargestellt, die einzelnen Monomeren in Übergangsmetallalkylbindungen am Ende der wachsenden Kette eingeschoben, bis β -Hydrideliminierung eintritt und die Polymerkette abgebrochen wird. Das durch diese Reaktion gebildete Übergangsmetallhydrid kann wieder ein 1-Olefin anlagern und durch Insertion ein Übergangsmetallalkyl bilden, welches seinerseits weitere Olefinmoleküle polymerisiert.

Im Unterschied zur Ethenpolymerisation müssen bei der 1-Olefinpolymerisation Regio- und Stereoselektivitäten berücksichtigt werden. Beispielsweise kann bei der Insertion die Übergangsmetallalkylbindung zur 1-Position ('1,2'-Insertion) oder zur 2-Position ('2,1'-Insertion) des 1-Olefins gebildet werden (Schema 5). Ist die Insertionsreaktion hochregioselektiv, d.h. erfolgt ausschliesslich entweder '1,2'- oder '2,1'-Insertion, so erhält man regioregulare Poly(1-olefine), die 'Kopf/Schwanz'-verknüpft sind (als Kopf bezeichnet man das Me-substituierte C-Atom und als

Schwanz die CH₂-Gruppe des 1-Olefins). Bei geringer Regioselektivität treten sowohl '1,2'- und '2,1'-Insertionen auf. Dies führt zu ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisbaren 'Kopf/Kopf'-Verknüpfungen. Regioselektivität ist folglich mit der Konstitutionsisomerie und nicht mit der Konfigurationsisomerie von Poly(1-olefinen) verbunden.

Über die NMR- oder IR-spektroskopische Analyse der Polymerendgruppen kann der Insertionstyp nachgewiesen werden. Die Endgruppen werden durch Insertion des 1-Olefins in eine Übergangsmetallhydridbindung (Startreaktion) und durch β-Hydrideliminierung (Abbruchreaktion) gebildet. Gl. 3 gibt die Bildung der Endgruppen nach einer '1,2'-Insertion und Gl. 4 die nach einer '2,1'-Insertion wieder. Findet man n-Propyl-Endgruppen, so liegen '1,2'-Insertionen vor, während bei dem Auftreten von i-Pr-Endgruppen auf das Vorhandensein von '2,1'Insertionen geschlossen werden kann.

Schema 4. Modell zum Kettenwachstum und Kettenabbruch bei der Insertionspolymerisation



Stereoselektivität und Stereoregularität [13]

Für die Stereoregularität der Poly(1-olefine), d.h. die Konfigurationsisomerie bzw. Taktizität, ist der stereochemische Verlauf der Insertionsreaktion von besonderer Bedeutung. Polymerisiert man das cis-1,2-Dideuteropropenderivat nach Schema 6, so entsteht ausschliesslich erythro- und nicht threo-diisotaktisches Polypropen. Dies beweist, dass nur eine cis-Addition der Doppelbindung des 1-Olefins an das Übergangsmetallalkyl erfolgt [9].

Wie in Fig. 5 dargestellt, ist die Polymerisation von 1-Olefinen nur dann stereospezifisch und führt zu hochisotaktischen Poly(1-olefinen), wenn der Katalysator in der Lage ist, zwischen den beiden Seiten des prochiralen 1-Olefins zu unterscheiden. Wird ausschliesslich die re- oder die si-Seite angegriffen, erhält man in beiden Fällen das identische isotaktische Poly(1-olefin), das als meso-Verbindung in der Kettenmitte eine Symmetrieachse aufweist und deshalb in beiden Fällen zum gleichen Produkt führt. Ist diese enantiofaciale Diskriminierung nicht vollständig oder gar

unmöglich, wird die Stereoregularität der Poly(1-olefine) reduziert, bis sich schliesslich ataktisches Material bildet. Stereoirreguläre Poly(1-olefine) sind nicht mehr in der Lage zu kristallisieren. Die erhaltenen Polymere sind amorph.

Wie kann ein Katalysator zwischen den beiden Seiten des 1-Olefins unterscheiden? Grundsätzlich gibt es zwei mögliche Reaktionsmechanismen: Die Übergangsmetallzentren sind chiral, z.B. als Folge der unterschiedlichen Liganden am Übergangsmetallzentrum (stereochemische Kontrolle durch das Übergangsmetallzentrum) oder das stereogene C-Atom des zuletzt in die Übergangsmetallalkylbindung eingeschobenen 1-Olefins entscheidet über die Stereochemie bei der Insertion des nächsten 1-Olefins (stereochemische Kontrolle durch das Kettenende). Durch ¹³C-NMR-spektroskopische Analyse der Polymermikrostrukturen, insbesondere der Stereoirregularitäten, kann zwischen stereochemischer Kontrolle durch die katalytisch aktiven Zentren und des Kettenendes unterschieden werden. Erfolgt eine Fehlinsertion, so ändert sich die Konfiguration des stereogenen C-Atoms am Kettenende (Schema 7). Im Fall der stereochemischen Kontrolle durch das Übergangsmetallzentrum bleibt dieser Fehler isoliert, da sich die Konfiguration des für die stereochemische Kontrolle massgeblichen Übergangsmetallzentrums nicht geändert hat. Im Unterschied dazu wird bei stereochemischer Kontrolle durch das Kettenende eine Inversion der Konfiguration in der Polymerkette eintreten, die fortgesetzt wird bis wieder ein Fehler eintritt. Die in dem Schema

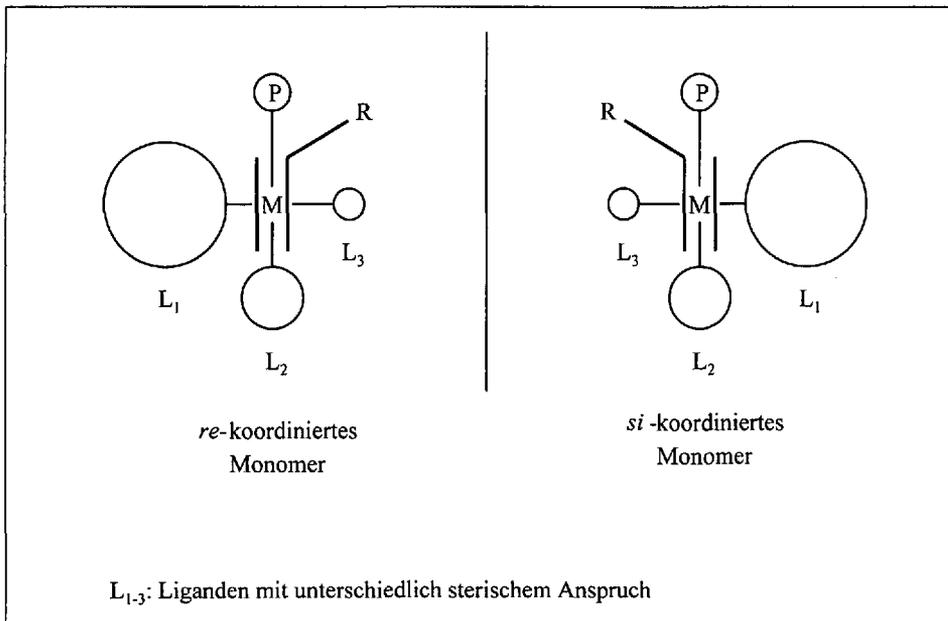
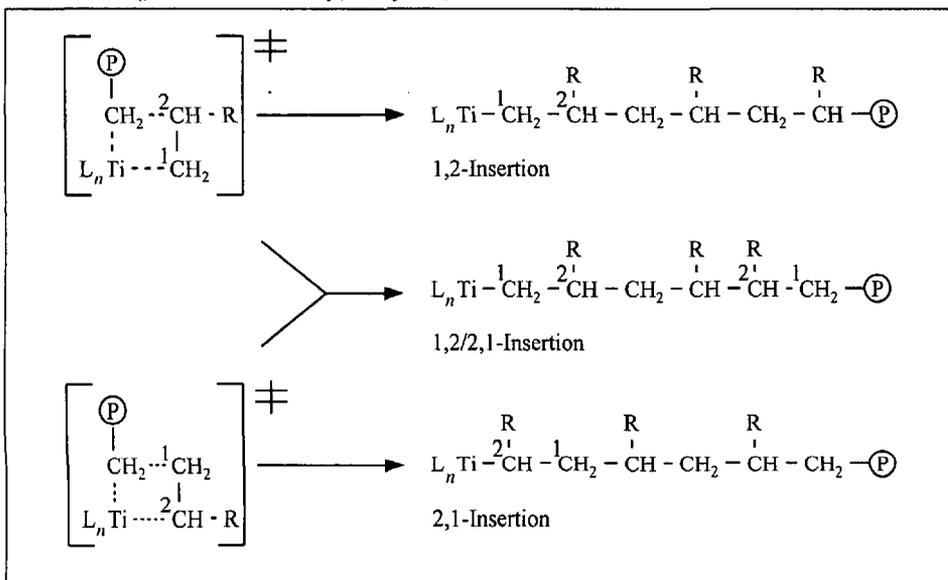
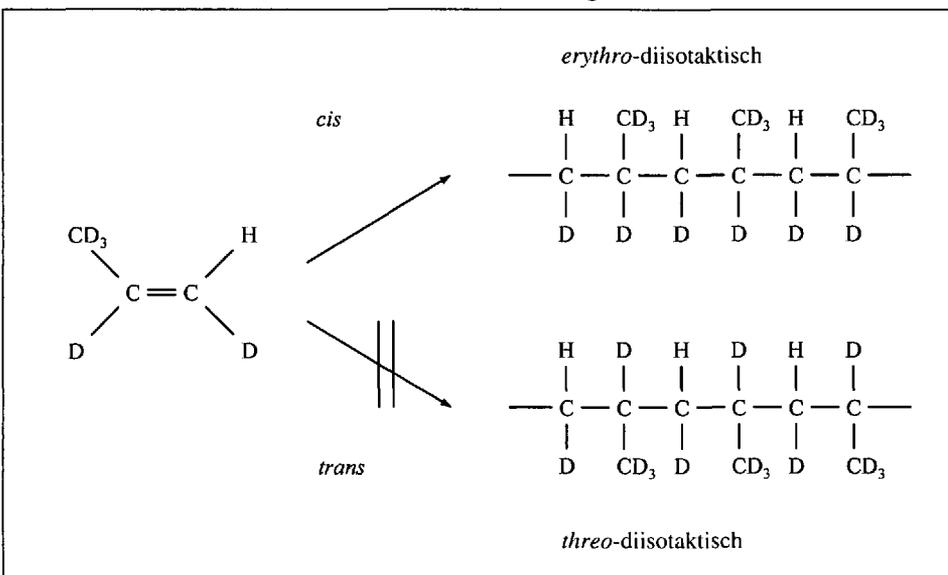


Fig. 5. Modell zur Stereokontrolle durch einen chiralen Komplex

Schema 5. Regioisomerie bei Poly(1-olefinen)



Schema 6. Nachweis der cis-Insertion durch die Verwendung teildeuterierter Monomere



7 dargestellten Defekte lassen sich durch ¹³C-NMR-Analyse der nach Pentaden aufgelösten Me-Gruppensignale unterscheiden. Bei isolierten Fehlinsertionen tritt das charakteristische (mrrm)-Signal auf, während bei einer Bildung von Blöcken mit tertiären C-Atomen gleicher Konfiguration die Pentadenverteilung von der Resonanz der (mrrm)-Kombination dominiert wird.

Die isospezifische Polymerisation

Bei der Herstellung von isotaktischem Polypropen, z.B. mit MgCl₂/TiCl₃/AlR₃/Donor-Trägerkatalysatoren und mit MAO aktiviertem racemischem Bis(1-indenyl)ethylenzirkoniumdichlorid, findet man eine hohe Regioselektivität bei der '1,2'-Insertion und eine hohe Stereoselektivität bezüglich der Bildung von isotaktischem Polypropen. Die NMR-spektroskopische Analyse der Strukturdefekte zeigt, dass in beiden Katalysatorsystemen die Chiralität des katalytisch aktiven Komplexes massgeblich ist und zu isolierten Fehlinsertionen führt. Diese Mechanismusvorstellung wird durch die Verwendung von Strukturvariationen der chiralen Metallocene unterstützt. Während mit dem C₂-symmetrischen Bis(1-indenyl)ethylenzirkoniumdichlorid-Katalysator A in Schema 8 isotaktisches Polypropen erhalten wird, ergibt das unsymmetrische meso-Isomer B nur ataktisches Material.

Bei der Polymerisation mit Cp₂TiPh₂/MAO erhält man, wie in Schema 9 dargestellt, bei -30° isotaktisches Polypropen mit Stereoblockstruktur [9]. In diesem Fall ist die Konfiguration des stereogenen C-Atoms der zuletzt insertierten Monomereinheit am Kettenende für die Bildung des isotaktischen Polymers verantwortlich. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Stereokontrolle durch das chirale Kettenende jedoch schnell ab. Bereits bei Raumtemperatur erhält man nur noch ataktisches Material.

Die syndiospezifische Polymerisation

Bis Ende der 80er Jahre waren syndiotaktische Poly(1-olefine) typische Vertreter von exotischen Laborpolymeren ohne Relevanz für die Technik. Nur mit Vanadiumkatalysatoren, z.B. VCl₄/AlEt₂Cl, konnte syndiotaktisches Polypropen bei -78° erhalten werden [14]. Hierbei erfolgt die Polymerisation über eine '2,1'-Insertion von Propen unter der stereochemischen Kontrolle durch das chirale Kettenende (Schema 10). Erhöht man die Temperatur,

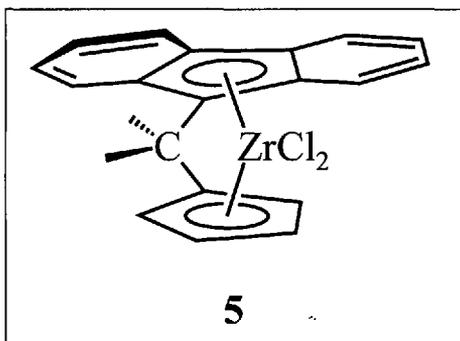
gehen sowohl Regio- als auch Stereoregularität verloren. Bei Raumtemperatur findet man isotaktisches Polypropen mit hohem Anteil an Kopf/Kopf-Verknüpfungen.

Im Jahre 1988 beschrieb Ewen neue Metallocen-Katalysatoren, z.B. das (1-Cyclopentadienyl-9-fluorenyl)isopropylidenzirkonidchlorid **5**, die in der Lage sind, 1-Olefine syndiospezifisch zu polymerisieren [12]. Im Unterschied zu den C_2 -symmetrischen, isospezifischen Metallocen-Katalysatoren besitzen die syndiospezifischen Komplexe eine intramolekulare Spiegelebene und weisen daher C_s -Symmetrie auf. Hier entscheidet die Position der Polymerkette über die Konfiguration des Metallzentrums, die bei jedem Insertionsschritt wechselt. Als Folge davon alterniert die Konfiguration der benachbarten stereogenen Zentren der Polymerkette (Schema 11).

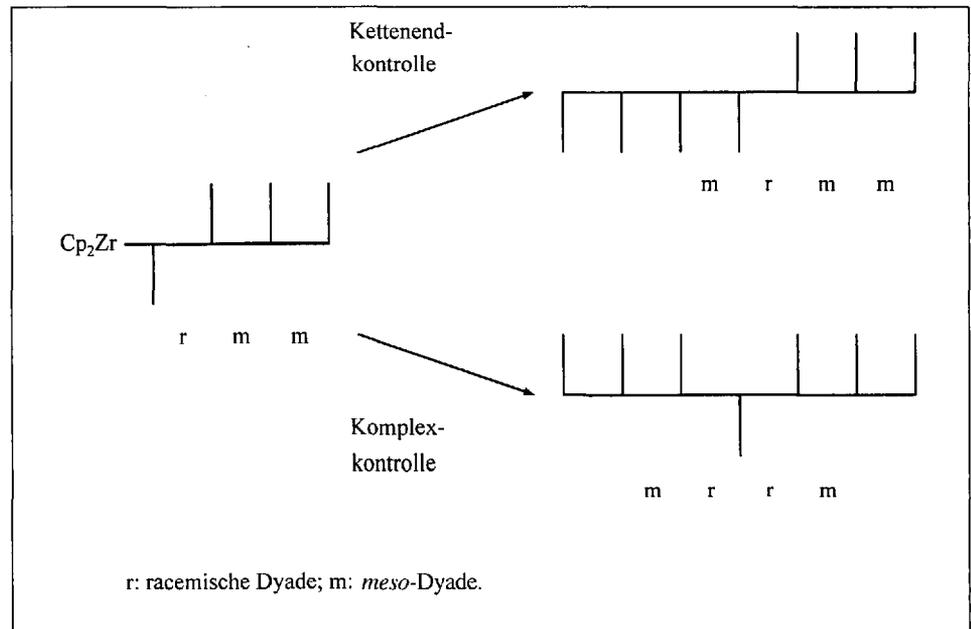
Mit syndiospezifischen Metallocen-Katalysatoren sind hochmolekulare syndiotaktische Poly(1-olefine) in grosstechnischen Verfahren zugänglich. Syndiotaktisches Polypropen mit ca. 90–95% Stereoregularität erweist sich als attraktiv zur Herstellung von Folien mit erhöhter optischer Transparenz und Zähigkeit.

Hemiisotaktische Polyolefine und elastomeres Polypropen

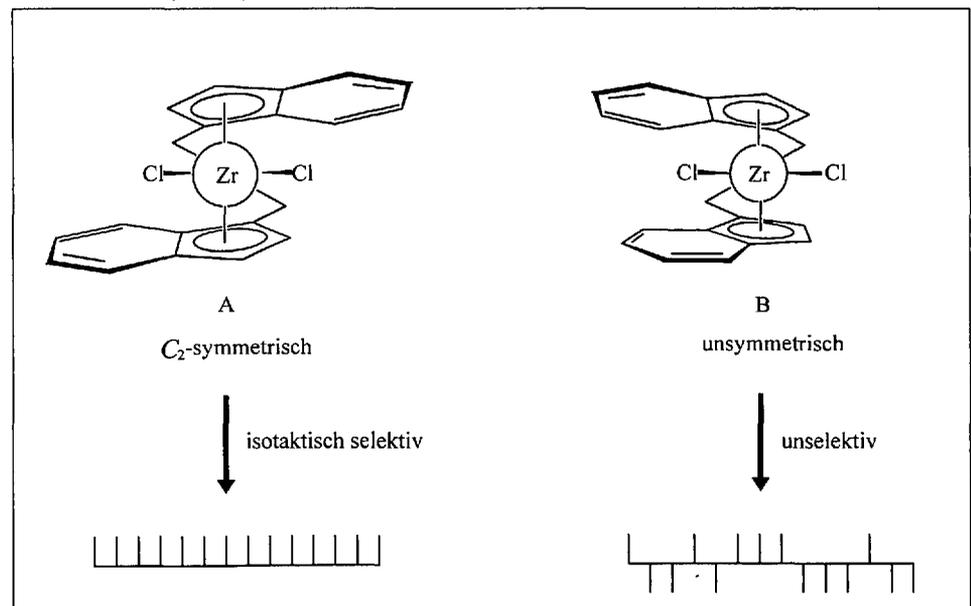
Wird die C_2 - oder C_s -Symmetrie der Metallocendichloride durch ein entsprechendes Substitutionsmuster an den Cyclopentadienyleinheiten erniedrigt, entstehen unsymmetrische Komplexe, wie z.B. **6** [15] und **7** [16] (Fig. 6). Diese Moleküle besitzen jeweils zwei verschieden substituierte Komplexseiten, an die das Monomer koordinieren kann. Da jede Komplexhälfte unterschiedliche Stereoselektivitäten bezüglich der Insertion aufweist, entsteht im Fall des Katalysators **6** hemiisotaktisches Polypropen mit alternierend selektiven und unselektiven Insertionen [17]. Die Verwendung von Komplex **7** führt dagegen zur Ausbildung von isotaktischen und ataktischen Blöcken, die statistisch entlang der



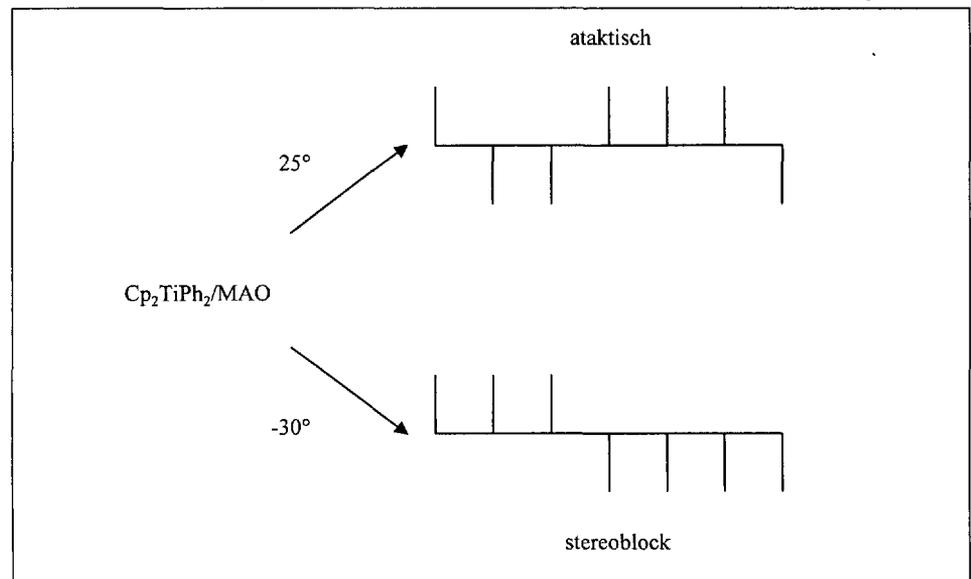
Schema 7. Stereokontrolle und Fehlerverteilung



Schema 8. Katalysatorsymmetrie und Stereoselektivität



Schema 9. Temperatureinfluss auf die Stereoselektivität achiraler Metallocenverbindungen



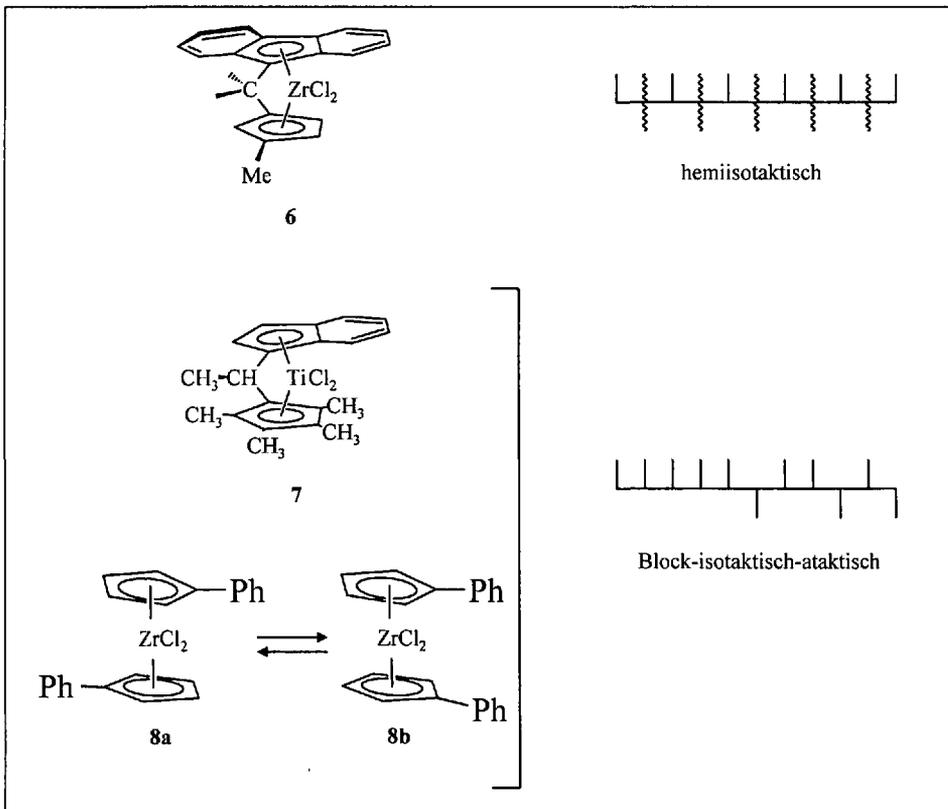
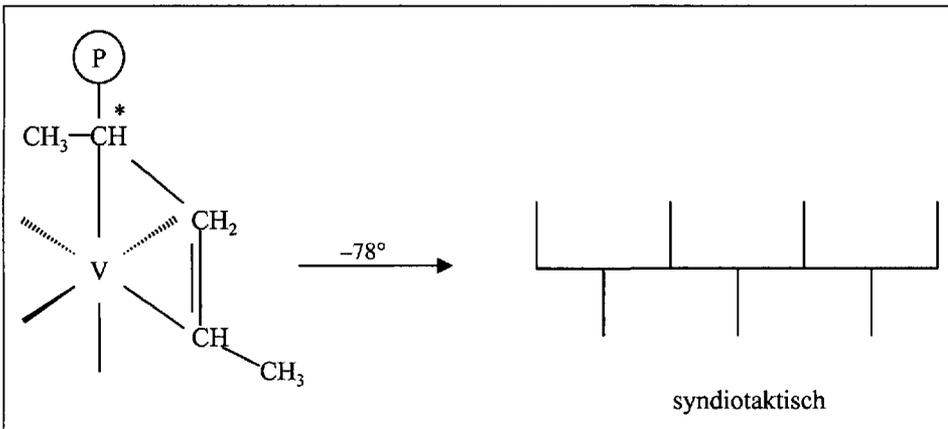
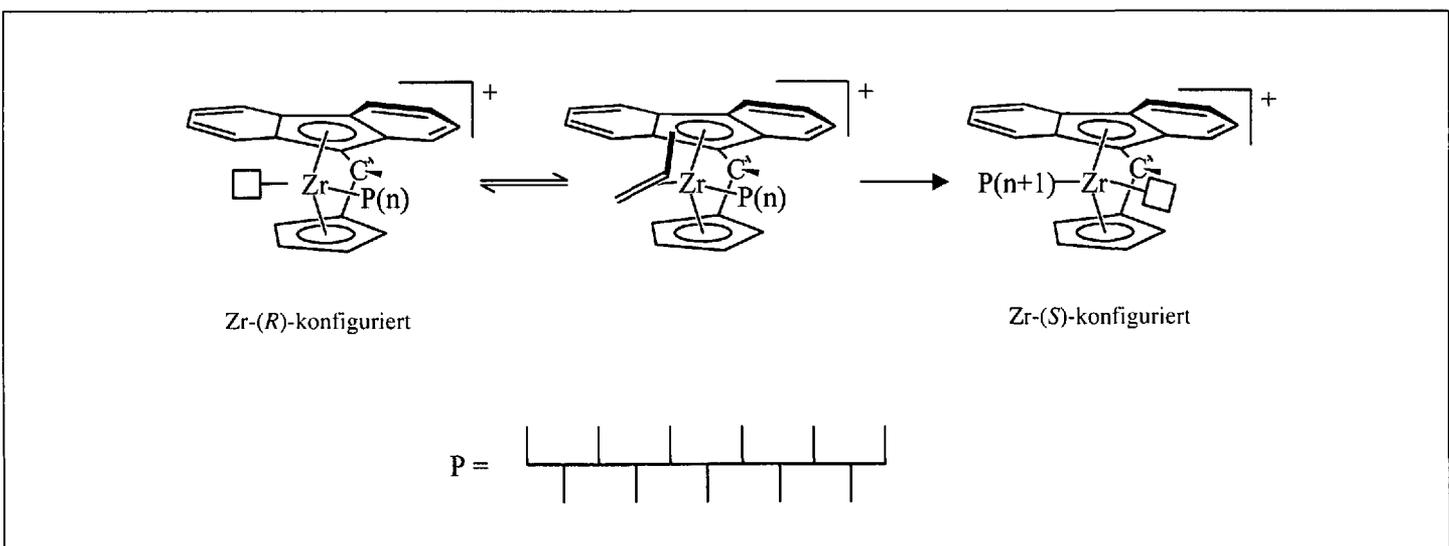


Fig. 6. Komplexe für die Herstellung von hemiisotaktischem und elastomerem Polypropylen

Schema 10. Die Synthese von syndiotaktischem Polypropylen bei niederen Temperaturen



Schema 11. Mechanismus der Stereokontrolle bei syndioselektiven Metallocenen



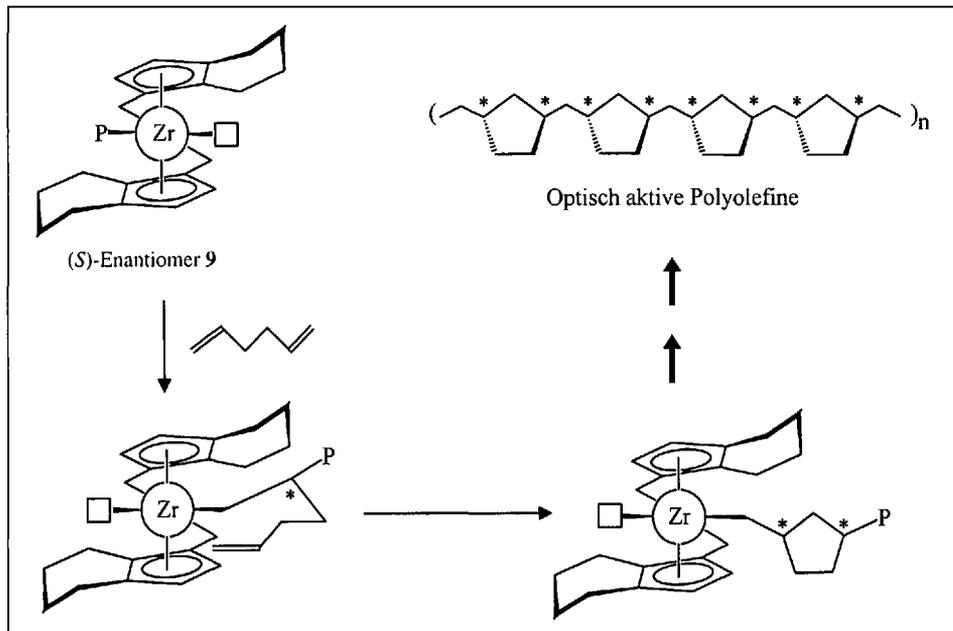
Kette verteilt sind. Diese nur aus einem Olefin hergestellten Materialien zeigen gummiartige Eigenschaften [18].

Elastomere Homopolypropene konnten auch durch das Ph-substituierte Zirkonocen **8** erhalten werden. Durch Rotation der Cyclopentadienylliganden pendelt die Verbindung zwischen einer chiralen, selektiven (**8a**) und einer achiralen, unselektiven Form (**8b**). Dadurch entsteht ebenfalls das oben genannte Blockmuster und somit ein elastomeres Material [19].

Enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Dienen

Jede isotaktische Poly(1-olefin)-Kette verfügt über eine Spiegelebene, die durch das tertiäre C-Atom in der Kettenmitte, senkrecht zur Kettenachse führt. Damit stellen sie *meso*-Verbindungen dar, die keine optische Aktivität besitzen, auch wenn zu ihrer Darstellung enantiomerenreine Metallocen-Katalysatoren verwendet wurden. Jedoch konnte *Weymouth* in jüngster Zeit zeigen, dass bei Polymerisation von Hexa-1,5-dien nach der Insertion einer endständigen Doppelbindung bevorzugt die zweite Doppelbindung des gleichen Monomers eingebaut wird. Dabei entstehen Cyclopentanringe, die durch CH₂-Einheiten in 1,3-Stellung zu polymeren Materialien verknüpft sind [20]. Dieser Vorgang ist in *Schema 12* gezeigt. Die in *trans*-Stellung angeordneten Cyclopentaneinheiten in der Polymerkette besitzen jeweils zwei stereogene Zentren. Wird zur Polymerisation ein enantiomerenreines, C₂-symmetrisches *ansa*-Metallocen verwendet, wie z.B. Verbindung **9**, so erfolgt diese Cyclopolymerisation enantioselektiv. Die stereogenen Zentren der Cyclopentangrup-

Schema 12. Optisch aktive Polyolefine durch Cyclopolymerisation an enantiomerenreinen Zirkonocenen



pen besitzen nun alle die gleiche absolute Stereokonfiguration und zeigen damit optische Aktivität. Im gezeigten Beispiel beträgt die *trans*-Selektivität ca. 63%. Die bei Raumtemperatur mit dem (*S*)-konfigurierten Zirkonocen erhaltenen Polymeren zeigen eine molare optische Aktivität von $[\alpha]_{405}^{28} = -49.3$ ($c = 7.9$, CHCl_3).

Ausblick

Vierzig Jahre nach der Entdeckung der Polyinsertion von 1-Olefinen haben Innovationen in der Katalysatorforschung die Polyolefintechnologie revolutioniert. Recyclingfreundliche halogenfreie Polyolefine können in ökologisch und ökonomisch attraktiven Verfahren, ohne Einsatz von Lösungsmittel und Abtrennung umweltschädlicher Nebenprodukte, produziert werden und stellen daher eine Art 'festes' Erdöl dar. Diese Polyolefinmaterialien können durch Cracken wieder in Erdölfraktionen zurückgeführt und in hohen Ausbeuten rohstofflich verwertet werden. In den letzten zehn Jahren eröffnen neuartige stereospezifische Katalysatoren, z.B. *ansa*-Metallocene, völlig neue Möglichkeiten, Polyolefine nach Mass herzustellen. Stereoregulare Polyolefine konkurrieren verstärkt mit den konventionellen Werkstoffen wie Metall und Holz sowie mit weniger umweltverträglichen Kunststoffen.

Eingegangen am 13. April 1995

[1] Teil 1: R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, *49*, 486.
 [2] a) P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869; b) R.B. Seymour, T. Cheng, in 'History of Polyolefins', D. Reidel Publ., Dordrecht, 1986; c) P.J. Tait, in 'Comprehensive Polymer Science', Pergamon Press, Oxford, 1989, Band 4, S. 1 ff; d) P. Galli, J.C. Haylock, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *63*, 19; e) J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8; f) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1220; g) R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1341; h) M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 197; i) 'Ziegler Catalysts', Eds. R. Mülhaupt, G. Fink und H.H. Brintzinger, Springer, Berlin, 1995; j) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
 [3] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantia, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
 [4] a) G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Sez. II* **1955**, *5*, 73; b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
 [5] B.L. Goodall, in 'Polypropylene and other Polyolefins', Stud. Polym. Sci., Bd. 7, Ed. Ser van der Ven, Elsevier, Amsterdam, 1990.
 [6] G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 399.
 [7] US Pat. 4210738, 1980.
 [8] P.C. Barbé, G. Checchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 1.
 [9] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.

[10] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233.
 [11] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
 [12] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
 [13] Zum Mechanismus der Stereoselektivität von Metallocenkatalysatoren vgl. [1] und dort zitierte Literatur.
 [14] A. Zambelli, I. Pasquon, G. Natta, *J. Am. Chem. Sci.* **1962**, *84*, 1488.
 [15] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
 [16] D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.G. Lin, S. Dong, J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2030.
 [17] Hemiisotaktisches Polypropylen wurde zuerst durch Polymerisation von 2-Methylpenta-1,3-dien und anschließender Hydrierung des Polymerproduktes erhalten. M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules* **1982**, *15*, 923.
 [18] G. Hildago Llinas, S.H. Dong, D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.G. Lin, H.H. Winter, J.C.W. Chien, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1242.
 [19] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
 [20] L. Resconi, R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4953.