Homo- und Copolymerisation von Ethen und Styrol mit Metallocenen und weiteren Single Site Katalysatoren

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

> vorgelegt von Isabel Albers aus Hamburg

Hamburg 2002

Gutachter:

Prof. Dr. W. Kaminsky Prof. Dr. H.-U. Moritz

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 25.09.02

Meinen Eltern und Max

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis August 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, seine fördernde Unterstützung und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Prof. Dr. E. Carmona Guzman und Dr. J. Campora Perez und ihrer Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme am CSIC in Sevilla, Spanien (Nov. 2000- März 2001) und die Finanzierung im Rahmen des EU-Network Programms POLYCAT.

Vielen Dank ebenfalls an Dr. W. Nentwig, Dr. R. Engehausen und die Bayer AG für ihre freundliche Unterstützung.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und vielen Institutsmitgliedern möchte ich für die gute Zusammenarbeit, die vielen Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre danken.

Insbesondere bedanke ich mich bei:

- Frank Freidanck, Inken Beulich, Marc Vathauer, Olivera Stojkovic, Mattis Gosmann und Jens Kiesewetter, sowie Christoph Wutz und Inge Schult f
 ür die Zusammenarbeit am NMR
- David Arrowsmith, Oliver Pyrlik, Phu Dennis Tran, Fabian Müller für DSC-Messungen
- Christian Strübel, Constantin Schwecke und Andrea Eisenhardt, sowie Oliver Sperber, für ihren unermüdlichen Einsatz für die GPC
- Stefan Bleck insbesondere für die Viskosimetriemessungen
- Phu Dennis Tran, Ulrich Weingarten und Ralf Werner für den Zustand der Glovebox
- Ben Hinrichs und Oliver Pyrlik für die Betreuung der Computer
- Frau Zeise, Herrn Horbaschk, Peter Harry, Holger Stockhusen, allen Mitgliedern der Werkstatt, sowie allen, die f
 ür Bestellungen und die Organisation sorgen, f
 ür ihre tatkr
 äftige Unterst
 ützung.

Ein besonderer Dank gilt Andrea Eisenhardt, Constantin Schwecke und Marc Vathauer für die kollegiale Zusammenarbeit und die stets gute Stimmung - nicht nur zu Karnevalszeiten. Außerdem möchte ich mich bei Michael Arndt-Rosenau für seine Anmerkungen und bei Andrea Eisenhardt Jens Kiesewetter für das Korrekturlesen der Arbeit bedanken.

0 Inhaltsverzeichnis

1	Abkürz	zungs	verzeichnis	3
2	Summa	ary		9
2	Zusam	menf	assung	15
3	Einleit	ung		21
4	Ethen/S	Styro	l-Copolymerisation	31
	4.1	Einl	eitung	31
	4.2	Ziel	setzung	34
	4.3	Aus	wahl der Metallocene	34
	4.4	Poly	merisationsergebnisse	37
	4.4.	1	Comonomergehalt der Polymere	43
	4.4.2	2	Schmelz- und Glasübergangstemperaturen	51
	4.4.3	3	Molmassen	54
	4.4.4	4	Aktivitäten	57
	4.5	Mik	rostruktur und Mechanismus	60
	4.5.	1	Methylensequenzlängenverteilung	61
	4.5.2	2	Stereochemie der invertierten Strukturen (N2)	70
	4.5.3	3	Quantitative Betrachtung der invertierten Strukturen (N2)	84
	4.6	Disk	cussion	92
5	Ethen/S	Styro	l/Octen/Dien-Polymerisation	95
	5.1	Einl	eitung	95
	5.2	Ziel	setzung	95
	5.3	Ethe	en/Styrol/Octen-Terpolymere	96
	5.3.	1	Auswahl der Katalysatorsysteme	96
	5.3.2	2	Variation der Octenmenge	99
	5.4	Ethe	en/Styrol/Octen/Dien-Quartärpolymere	
	5.4.	1	Einfluß der Monomere	
	5.4.2	2	Variation der Styrol- und der 1-Octenmenge	
	5.5	Disk	cussion	110

6 Nickell	complexe mit Phosphinliganden				
6.1	Einleitung				
6.2	Zielsetzung				
6.3	Kationische Nickelallylkomplexe mit Diphosphinliganden				
6.3.1	I Synthese				
6.3.2	2 Kristallstrukturanalyse				
6.3.3	Insertionsreaktionen von [(dippm)(η^3 -CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CF ₃)Ni] ⁺ [BPh ₄	^{1]-} 118			
6.3.4	4 Polymerisationen mit $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$				
6.4	Nickelkomplexe mit Iminophosphinliganden				
6.4.1	I Synthese				
6.4.2	2 Polymerisationen				
7 Experin	menteller Teil				
7.1	Allgemeines				
7.1.1	I Inertgas				
7.1.2	2 Lösungsmittel				
7.1.3	3 Monomere				
7.1.4	4 Katalysatoren				
7.1.5	5 Methylaluminoxan (MAO)				
7.2	Synthese				
7.2.1	Synthese der Metallocene				
7.2.2	2 Synthese der Nickelkomplexe				
7.2.3	3 Synthese von ¹³ C-Styrol				
7.3	Polymerisationen				
7.3.1	Durchführung der Polymerisationen				
7.4	Polymeranalytik				
7.4.1	NMR-Spektroskopie				
7.4.2	2 Differential Scanning Calorimetry DSC				
7.4.3	3 Viskosimetrie				
8 Literatu	arverzeichnis				
Anhang	Anhang159				

Abkürzungsverzeichnis

1,2–2,1	Insertionsfolge von primärem und sekundären Styrol> N2-Struktur
1,2-Insertion	primäre Insertion des Styrols
2,1-ethen-1,2	Insertionsfolge von sekundärem Styrol, Ethen und primärem Styrol
	> N2-Struktur
2,1-Insertion	sekundäre Insertion des Styrols
a	ataktisch
a	amorph
ADDM	Acetylendicarbosäuredimethylester
AlMe ₃	TMA, Trimethylaluminium
aPS	ataktisches Polystyrol
BAr" ₄	Tetra(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat
BPh_4^-	Tetraphenylborat
c	Konzentration
CGC	Constrained Geometry Katalysator $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$
c _{Gesamt}	Gesamtkonzentration aller Monomere
CH ₂	Methylen
cHex	Cyclohexyl-Gruppe
СО	Kohlenmonoxid
Ср	Cyclopentadienyl-Gruppe
dippe	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
dippm	1,1-Bis(diisopropylphosphino)methan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ENB	Ethylidennorbornen
Flu	Fluorenyl-Gruppe
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
η	Haptizität
h	Stunde

HDPE	High Density Polyethylene				
IGAT	Inverse Gated Decoupling, Pulssequenz in der ¹³ C-NMR-				
	Spektroskopie				
Ind	Indenyl-Gruppe				
Κ	Mark-Houwink-Konstante				
k	Korrelationsfaktor				
LLDPE	Linear low density polyethene, Polyethen niedriger Dichte				
Μ	Metall				
MAO	Methylaluminoxan				
Me	Methyl-Gruppe				
mol%	Molprozent				
M_{η}	viskosimetrische Molmasse				
n.b.	nicht bestimmt				
n.d.	nicht detektiert				
N_i	Sequenz von i Methyleneinheiten				
N_{4+}	Sequenz von vier oder mehr Methyleneinheiten				
n ₄₊	mittlere Kettenlänge der N4+ Sequenzen				
Ni(cod) ₂	Dicyclooctadienyl-nickel				
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)				
NOE	Nuclear Overhauser Effekt				
0	1-Octen				
Р	Polymerkette				
Δp_{max}	maximale Druckdifferenz				
PE	Polyethen				
Ph	Phenylgruppe				
Pol	Polymer				
PPh ₃	Triphenylphosphin				
PS	Polystyrol				
PVC	Polyvinylchlorid				
R	Rest				
R	Bezeichnung für die Konfiguration eines chiralen Zentrums nach				
	Cahn-Ingold-Prelog				

rac	racemisch
re	Bezeichnung für eine Seite einer prochiralen Doppelbindung nach
	Cahn-Ingold-Prelog
S	Bezeichnung für die Konfiguration eines chiralen Zentrums nach
	Cahn-Ingold-Prelog
S	Styrol
SCB	short chain branches, Kurzkettenverzweigungen
SHOP	Shell Higher Olefin Process
si	Bezeichnung für eine Seite einer prochiralen Doppelbindung nach
	Cahn-Ingold-Prelog
sPS	syndiotaktisches Polystyrol
Sxx	sekundärer Kohlenstoff in einer Polymerkette
^{tert} Bu	tert-Butylgruppe
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T _m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
T _{Pol}	Polymerisationstemperatur
TSAM	Two Site Alternating Mechanism
Txx	Tertiärer Kohlenstoff in einer Polymerkette
V	Volumen
w%	Gewichtsprozent
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
WM	Gewichtsanteil des Monomers M im Polymer
X _M	Molenbruch des Monomers M im Polymer
X _M	Molenbruch des Monomers M im Ansatz

[Me ₂ C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -(3-cyclohexyl)-cyclopentadienyl)
	(9-η ⁵ -fluorenyl)]zirconiumdichlorid
[Me ₂ C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -(3-methyl)-cyclopentadienyl)
	(9-η ⁵ -fluorenyl)]zirconiumdichlorid
[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -(3-phenyl)-cyclopentadienyl)
	(9-η ⁵ -fluorenyl)]zirconiumdichlorid
[Me ₂ C(3- ^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -(3- ^{tert} butyl)-cyclopentadienyl)
	(9-η ⁵ -fluorenyl)]zirconiumdichlorid
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -cyclopentadienyl)(9- η^5 -fluorenyl)]
	zirconiumdichlorid
[Me ₂ C(Ind)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropylidenbis(1- η^5 -indenyl)(9- η^5 -fluorenyl)]
	zirconiumdichlorid
[Me ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	[Dimethylsilylbis(1- η^5 -cyclopentadienyl)(9- η^5 -fluorenyl)]
	zirconiumdichlorid
$[Me_2Si(Ind)(Flu)]ZrCl_2$	[Dimethylsilylbis(1- η^5 -indenyl)(9- η^5 -fluorenyl)]
	zirconiumdichlorid
$[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$	$[Dimethyl silyl (1-\eta^5-2,3,4,5-tertamethyl cyclopenta dienyl)$
	(tertbutylamido)]titandichlorid
$[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$	[Diphenylmethylenbis(1- η^5 -cyclopentadienyl)(9- η^5 -
	fluorenyl)]zirconiumdichlorid
rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂	<i>rac</i> -[Isopropylidenbis(1- η^5 -indenyl)]zirconiumdichlorid
rac-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	<i>rac</i> -[Dimethylsilylbis(1- η^5 -indenyl)]zirconiumdichlorid

$(dippm)Ni(CH_2C_6H_4-(m-CF_3)_2)Cl$	$Bis(diisopropylphosphino) methan \text{-}(\eta^1\text{-}1\text{-}(bis\text{-}$
	3,5-trifluormethan)benzyl)-nickelchlorid
$[(dippe)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BAr''_{4}]^{-}$	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan-(η ³ -(4-
	trifluormethyl)benzyl)-nickel-tetra(bis-3,5-
	trifluormethylphenyl)borat
$[(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan-(η ³ -(4-
	trifluormethyl)benzyl)-nickel-tetraphenyl-
	borat
$[(dippm)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BAr''_{4}]^{-}$	Bis(diisopropylphosphino)methan-(η^3 -(4-
	trifluormethyl)benzyl)-nickel-tetra(bis-3,5-
	trifluormethylphenyl)borat
$[(dippm)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BPh_{4}]^{-}$	Bis(diisopropylphosphino)methan-(η^3 -(4-
	trifluormethyl)benzyl)-nickel-tetraphenyl-
	borat
(dme)NiBr ₂	Dimethoxyethan-nickeldibromid
$[o-Ph_2P(C_6H_4)CHN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$	N-(2,6-diisopropylphenyl)-2-diphenyl-
	phosphino-benzimino-nickeldibromid
$[o-Ph_2P(C_6H_4)CMeN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$	N-(2,6-diisopropylphenyl)-2-diphenyl-
	phosphino-acetophenonimino-nickeldibromid
$[o-Ph_2P(C_6H_4)CPhN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$	N-(2,6 diisopropylphenyl)-2-diphenyl-
	phosphino-benzophenonimino-
	nickeldibromid
$Pd(CH_3CN)_2Cl_2$	Bisacetonitrilo-palladiumdichlorid

2 Summary

The first part of this Ph.D. thesis is dealing with the copolymerization of ethene with styrene. The employed metallocene catalysts are depicted in Fig. 2-1. Also the constrained geometry catalyst $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ was used for comparison.

The properties of the obtained polymers such as content of the comonomers, molar mass, melting point and glass transition temperature were characterized.



Fig. 2-1: Metallocenes employed in the copolymerization of ethene and styrene obtained at 90 mol% styrene in the polymerization feed. The styrene content of the polymers is given under the structures.

Tab. 2-1 summarizes the results of ethene/styrene-copolymerizations for copolymers with similar styrene fractions.

Catalyst	X _S	activity	molar mass	Τ _g
		[1]	[g/mol]	[°C]
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0,21	1 000	171 000	-16
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0,22	300	70 000	-4
[Me ₂ Si(Me ₄ Cp)(N ^{tert} Bu)]TiCl ₂	0,19	390	136 000	-4
rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂	0,28	1 400	40 000	-19
[Me ₂ C(Ind)(Flu)]ZrCl ₂	0,22	120	71 000	-12
$[Me_2C(3\text{-}cHexCp)(Flu)]ZrCl_2$	0,16	100	101 000	-13
[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	0,20	800	211 000	-15

Tab. 2-1:Results of ethene/styrene-copolymerizations for copolymers with similar
styrene fractions.

 $[1] = [kg_{Pol}/(mol_{M} \cdot h \cdot mol_{Mon}/I)]$

The molar masses usually correlate with the activity of the metallocenes. High activities coincide with high molar masses.

In contrast, the metallocene *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ exhibits good activities, yet at the same time low molar masses of only 10 000 to 50 000 g/mol. An open site of the catalyst allows high styrene incorporation but also eases the β -hydride elimination as the predominant termination reaction.

The melting points and glass transition temperatures strongly depend on the styrene fraction of the copolymers. The melting points are decreased with an increasing styrene fraction. With a styrene content of more than 20 mol% the copolymers are amorphous. The average sequence length is then 14. The glass transition temperature rises with increasing styrene fraction of the polymers. At 30 mol% styrene the copolymers exhibit a glass transition at 10°C. With highest styrene contents a glass transition temperature of 20°C was reached. This behavior is shown by all copolymers and seems to be largely independent on the metallocene employed in their synthesis. Only polymers made with *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ clearly differ from this trend. First their glass transition

temperatures are generally lower compared to those of polymers with a comparable styrene content formed with any of the other metallocenes. Second the copolymers obtained with *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ at a styrene fraction in the polymer of 30 mol% show melting points in the range of 120°C with a low cristallinity.

The focus lay on the unusual microstructure of the copolymers. The insertion of styrene proceeds not only via 1,2-insertion -as is typical for α -olefins- but also through 2,1-insertion. Therefore not only structures with an uneven number of methylene units in between tertiary carbons are observed (Fig. 2-3 on the left). Also structures with an even number of methylene units are discovered by ¹³C NMR spectroscopy.



Fig. 2-3: Structure of polymer chains that were formed through regio selective insertion (left) and not regio selective insertions (right)

For example the N2 structure can be formed both by an 1,2–2,1 sequence or a 2,1-ethene-1,2 sequence. It is therefore not possible to determine the exact monomer sequence of the polymer chain. Instead the sequence of methylene units was analyzed. Only *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ forms N1-structures where two consecutive styrenes are inserted with the same region selectivity.

In comparison with the other zirconocenes rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ also reached the highest styrene content (48 mol%), followed by [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (38 mol%), [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ and [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (each 37 mol%). If the phenyl group of the last is replaced by a cyclohexyl group, the styrene fraction in the copolymer is drastically decreased (maximum 16 mol%). A similar result is obtained by changing the group bridging the Cp-rings from isopropylene to dimethylsilyl (see Fig. 2-1).

In the formation of the previously mentioned N2-structure the symmetry of the metallocenes has a direct influence on the relative stereochemistry of the formed tertiary carbons in the polymer chain. Considerations on basis of results of molecular modeling lead to an assignment of the signals in the ¹³C NMR spectra to the insertion sequences. The results were verified by experiments involving ¹³C-isotope labeled styrene.

Tab. 2-3:Assignment	of the ¹³ C NM	R signals to th	e insertion sequence
---------------------	---------------------------	-----------------	----------------------

Assignment		C _S symmetry	C ₂ symmetry
35,4 ppm	meso	1,2–2,1	1,2–2,1 and 2,1–ethene–1,2
34,6 ppm	rac	2,1-ethene-1,2	

With an C_S symmetric metallocene the 1,2–2,1 insertion sequence leads to a *meso* connection of the tertiary carbons in the polymer chain. The 2,1-ethene-1,2 insertion sequence results in a *rac* connection of the carbons. However, when a C_2 symmetric catalyst is employed both insertion sequences will result in a *meso* connected structure. The fraction of *meso* and *rac* structures was determined and its transfer to insertion sequences discussed.

In the second part of this thesis the ethene/styrene copolymers where modified for the application as cross linkable elastomers. Ethylidennorbornen was employed as a non conjugated diene. The double bond in the resulting polymer can be used for cross linking. The glass transition temperatures of the polymers were decreased effectively by the use of 1-octene as additional monomer.

Quaternary polymers were synthesized varying the monomer fractions. The influence of the monomer incorporation on the incorporation of the other monomers was determined as well as the thermal properties and the molar masses of the polymers.

With both catalysts $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ and $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]ZrCl_2$ quaternary polymers with styrene fractions from 10 to 20 w% were synthesized. At a glass transition temperature of lower than -20°C they contained more then 5 w% of cross linkable diene units.

The third part of this thesis was made within the EU-Network program POLYCAT with Prof. Carmona and Dr. Juan Campora (CSIC, Seville). Nickel complexes containing phosphine ligands were synthesized for the use as polymerization catalysts. In this context cationic nickel complexes containing a di-isopropylphosphinomethane ligand were synthesized. Fig. 2-3 shows the crystal structure of the cation of $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$. This compound was investigated in the polymerization of ethene without further activation.



Fig. 2-3: Crystal structure of the $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+$ cation

Furthermore the iminophospine nickel complexes shown in Fig. 2-4 were synthesized and their polymerization behavior towards ethene examined. The complex with a phenyl group at the imine carbon proved to be the most active with 370 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l).



Fig. 2-4: Iminophosphine catalysts

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im ersten Teil mit der metallocenkatalysierten Copolymerisation von Ethen mit Styrol. Dazu wurden die in Abb. 2-1 dargestellten Metallocene verschiedener Symmetrie, sowie der Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) eingesetzt. Neben den Polymereigenschaften wie Comonomergehalt, Molmasse, Schmelzpunkt und Glasübergangstemperatur wurde insbesondere die Mikrostruktur der Polymere untersucht.



 Abb. 2-1: Zur Ethen/Styrol-Copolymerisation eingesetzte Metallocene. Unter den Strukturen ist der jeweilige Styrolgehalt der Polymere angegeben, die bei 90 mol% Styrol im Polymerisationsansatz erhalten werden.

Katalysator	X _S	Aktivität	Molmasse	Tg
		[1]	[g/mol]	[°C]
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0,21	1 000	171 000	-16
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0,22	300	70 000	-4
[Me ₂ Si(Me ₄ Cp)(N ^{tert} Bu)]TiCl ₂	0,19	390	136 000	-4
rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂	0,28	1 400	40 000	-19
[Me ₂ C(Ind)(Flu)]ZrCl ₂	0,22	120	71 000	-12
[Me ₂ C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl ₂	0,16	100	101 000	-13
[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	0,20	800	211 000	-15

 Tab. 2-1:
 Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisation für ähnliche Styrolgehalte

 $[1] = [kg_{Pol}/(mol_{M} \cdot h \cdot mol_{Mon}/l)]$

Tab. 2-1 faßt die Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisation für ähnliche Styrolgehalte im Polymer zusammen.

Die Molmassen der Polymere korrelieren hier meist mit der Aktivität der Metallocene. Hohe Aktivitäten gehen mit höheren Molmassen einher.

Entgegen diesem Trend weist das Metallocen *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ gute Aktivitäten auf, die Molmassen sind mit 10 000-50 000 g/mol jedoch bei relativ geringen Werten. Ein großer Öffnungswinkel des Metallocens erlaubt zum einen den hohen Styroleinbau, gleichzeitig aber wird auch die β -Hydrideliminierung als Abbruchreaktion erleichtert.

Die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen sind stark von dem Styrolgehalt der Polymere abhängig. So sinkt die Schmelztemperatur mit zunehmendem Styrolgehalt. Ab einem Styrolgehalt von 20 mol% sind die Copolymere amorph. Die mittlere Methylensequenzlänge liegt hier bei etwa 14. Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmendem Styrolgehalt stark an und erreicht bei Styrolgehalten von 30 mol% Werte von 10°C.

Dieses Verhalten wird bei allen Copolymeren beobachtet und scheint weitgehend unabhängig von dem eingesetzten Metallocen zu sein. Einzig die mit dem *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ dargestellten Polymere weichen deutlich von diesem Trend ab. Zum einen liegen die Glasübergangstemperaturen generell unter denen der Copolymere der anderen Metallocene. Zum anderen weisen Copolymere mit Styrolgehalten von 30 mol% Schmelzpunkte geringer Enthalpie auf.

Die Besonderheit bei der Ethen/Styrol-Copolymerisation ist das gleichzeitige Auftreten von 1,2- und 2,1-Insertionen des Styrols. Dies führt dazu, daß nicht nur Strukturen mit ungerader Anzahl von Methylengruppen zwischen tertiären Kohlenstoffatomen auftreten (in Abb. 2-3 links dargestellt), sondern auch solche mit gerader Anzahl.



Abb. 2-3: Strukturen der Polymerketten, die bei hoher Regioselektivität (links) und bei geringer Regioselektivität (rechts) entstehen

Zur Ausbildung der N2-Struktur führen beispielsweise die beiden Insertionsfolgen 1,2–2,1 und 2,1–ethen–1,2. Die Monomerabfolge in der Polymerkette kann daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Statt dessen wurde die Methylensequenz analysiert. Hier zeigte sich unter anderem, daß nur *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ in der Lage ist, N1-Strukturen, und damit Styrolblöcke, zu bilden.

Im Vergleich zu den anderen Zirconocenen wurde mit rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ auch der höchste Styrolgehalt (48 mol%) erzielt, gefolgt von [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (38 mol%),

[Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (je 37 mol%). Ein Ersatz der Phenylgruppe durch eine Cyclohexylgruppe führte zu deutlich niedrigeren Styroleinbauten (maximal 16 mol%). Ebenfalls zu einem verringerten Styroleinbau führt der Wechsel der Verbrückung von einer Isopropyliden- zu einer Dimethylsilylbrücke (siehe auch Abb. 2-1).

Die Bildung der N2-Struktur wurde genauer untersucht. Die Symmetrie der verwendeten Metallocene wirkt sich unmittelbar auf die relative Stereochemie der tertiären Kohlenstoffe in der erzeugten Polymerkette aus. Dieser Zusammenhang wurde genutzt, um die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum den zugrundeliegenden Insertionsfolgen zuzuordnen. Dies gelang durch Überlegungen auf Basis von Modelling-Ergebnissen und konnte durch Versuche mit ¹³C-isotopenmarkiertem Styrol verifiziert werden.

Tab. 2-2:Zuordnung der ¹³C-NMR Signale zu den Insertionsfolgen

¹³ C-Signal		C _s -Symmetrie	C ₂ -Symmetrie
35,4 ppm	meso	1,2–2,1	1,2–2,1 und 2,1–ethen–1,2
34,6 ppm	rac	2,1-ethen-1,2	

Bei C_S-symmetrischen Metallocenen führt die 1,2–2,1 Insertion zu einer *meso*-Verknüpfung der tertiären Kohlenstoffe, die 2,1–ethen–1,2 Insertionsfolge dagegen zu einer *rac*-Struktur. Bei einer C₂-symmetrischen Katalysatorgeometrie werden durch beide Insertionsfolgen *meso*-Strukturen erzeugt. Das Verhältnis *meso-* zu *rac*-Strukturen wurde analysiert und seine Übertragbarkeit auf die Insertionsfolgen diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Ethen/Styrol-Copolymere für den Einsatz als vernetzbare Elastomere modifiziert. Hierzu wurde als nichtkonjugiertes Dien zur späteren Vulkanisation wurde Ethylidennorbornen eingesetzt. Durch zusätzlichen Einbau von 1-Octen sollte die Glasübergangstemperatur abgesenkt werden. Es wurden Quartärpolymere unter Variation der Monomerzusammensetzung hergestellt. Dabei wurde die Beeinflussung der Monomere untereinander ebenso untersucht wie die thermischen Eigenschaften und die Molmasse der Polymere. Mit den Katalysatoren [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ konnten Quartärpolymere mit Styrolgehalten von 10 bis 20 w% erzeugt werden, die bei einer Glasübergangstemperatur von <-20°C über 5 w% Dien enthalten.

Der dritte Teil der Arbeit wurde im Rahmen des EU-Networkprogramms POLYCAT in der Arbeitsgruppe von Prof. Carmona und Dr. Campora (CSIC, Sevilla) durchgeführt. Es wurden phosphinhaltige Nickelkomplexe für den Einsatz als Polymerisationskatalysatoren synthetisiert. Dabei handelt es sich zum einen um kationische Nickelkomplexe mit einem Diisopropylphosphinomethan-Liganden. In Abb. 2-3 ist die Kristallstruktur des $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ dargestellt. Dieser Komplex ist ohne weitere Aktivierung polymerisationsaktiv und wurde in der Ethenpolymerisation eingesetzt.



Abb. 2-3: Kristallstruktur des $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+$ Kations

Des Weiteren wurden die in Abb. 2-4 dargestellten Iminophosphin-Nickeldibromide synthestisiert und ihr Polymerisationsverhalten untersucht. Hier erwies sich der Katalysator mit dem Phenylrest im Liganden mit 370 kg_{Pol}/(mol_{Ni}·h·mol_{Mon}/l) als der aktivste.



Abb. 2-4: Iminophosphinkatalysatoren

3 Einleitung

Seit der Entdeckung der Ziegler-Natta Katalyse vor fast 50 Jahren hat sich diese in rasantem Tempo zu einer der herausragenden Technologien in der Kunststoffproduktion entwickelt ^[1]. Aufgrund ihres breit einstellbaren Eigenschaftsprofils sind Polyolefine sehr vielseitig einsetzbare Kunststoffe. Ihre katalytische Herstellung ist energiesparend und die erhaltenen Polymere können gut wiederverwertet werden. Bei der Verbrennung entstehen lediglich Kohlendioxid und Wasser.

K. Ziegler entdeckte 1952, daß Übergangsmetalle wie TiCl₄ in Kombination mit Aluminiumalkylen die Umsetzung von Ethen zu einem linearen, hochkristallinen Polymer katalysieren ^[2, 3]. *G. Natta* zeigte, daß auch Propen und andere α -Olefine polymerisiert werden können, wobei isotaktische Produkte gebildet werden ^[4, 5].

Ständige Weiterentwicklung führte zu enorm aktiven und hochstereoselektiven Katalysatoren. Wichtige Fortschritte waren die Trägerung der Titankomponente auf Magnesiumchlorid, sowie der Einsatz "interner" (im Träger) und "externer" Lewis Basen. Dadurch werden aus bis zu 80 % der Titanatome aktive Zentren gebildet, die stereoselektiv arbeiten ^[6].

Die heterogenen Katalysatoren besitzen strukturell verschiedene, katalytisch aktive Zentren. Dies erschwert kinetische und mechanistische Studien und so blieb der Ablauf der Ziegler-Natta Katalyse auf molekularer Ebene weitgehend ungeklärt.

Bereits 1957 setzten daher *D. S. Breslow*^[7] und *G. Natta*^[8] Metallocene als lösliche Katalysatoren zur Olefinpolymerisation ein.

Die Aktivitäten dieser Verbindungen waren gering und es konnte kein Polypropen hergestellt werden. Damit blieb die Verwendung von Metallocenen zunächst auf rein wissenschaftliche Untersuchungen beschränkt.

Methylaluminoxan (MAO)

K.H. Reichert und *K.R. Meyer* fanden Anfang der 70er Jahre, daß ein Zusatz von geringen Mengen des Katalysatorgiftes Wasser eine erstaunliche Aktivitätssteigerung bei der Ethenpolymerisation mit dem System Cp₂Ti(Et)Cl/EtAlCl₂ bewirkt ^[9]. *D.S. Breslow* fand den gleichen Effekt für Cp₂TiCl₂/Me₂AlCl ^[10].

Doch erst *H. Sinn* und *W. Kaminsky* konnten die Beobachtung, daß der Zusatz von Wasser auch dem halogenfreien und bis dahin als inaktiv geltenden System Cp₂ZrMe₂/AlMe₃ eine überraschend hohe Aktivität für die Ethenpolymerisation verlieh, auf die partielle Hydrolyse des Trimethylaluminiums zu Methylaluminoxan (MAO) zurückführen ^[11, 12].

Die gezielte Herstellung von MAO erfolgte zunächst durch die partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium mit kristallwasserhaltigen Salzen, später wurde eine gekühlte Eisoberfläche verwendet.

MAO hat eine mittlere Molmasse von 900-1300 g/mol. Die oligomere Struktur ist sehr komplex und bis heute noch nicht geklärt ^[13]. In Lösung führen dynamische Prozesse zu einem Austausch von Strukturelementen. Diese Assoziations- und Dissoziations- reaktionen erschweren die Strukturaufklärung.

Neben Ketten und Ringstrukturen werden auch Cluster diskutiert, wie sie von *A.R. Barron* für das ^{*tert*} Butylaluminoxan isoliert und charakterisiert werden konnten ^[14, 15].

Anstelle von MAO können auch Borate, z.B. Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als schwach koordinierende Gegenionen eingesetzt werden. *R.F. Jordan* konnte 1986 $[Cp_2Zr(Me)(THF)][BPh_4]$ ^[16] und $[Cp_2Zr(Bz)(THF)][BPh_4]$ ^[17] darstellen und ihre Strukturen aufklären. Diese Komplexe sind polymerisationsaktiv und belegen damit die kationische Struktur der aktiven Spezies.

Mit MAO als Cokatalysator erreichten die Metallocene Aktivitäten, die sie mit den Ziegler-Natta Katalysatoren konkurrenzfähig machen. Damit rückten die Metallocene in das Blickfeld der industriellen Forschung.

Mechanismus der Metallocenkatalyse

Für den Mechanismus der Olefinpolymerisation wurden verschiedene Modelle diskutiert, die für die heterogenen Systeme entwickelt worden waren. Dazu gehören der bimetallische Mechanismus nach *F. Patat* und *H. Sinn* ^[18, 19] und der monometallische *Cossée-Arlmann* Mechanismus ^[20-22].

Die aktive Spezies hat nach heutigem Kenntnisstand die Form [Cp₂ZrMe]⁺. Mit nur 14 Valenzelektronen ist die aktive Spezies elektronisch ungesättigt, stark lewissauer und hochreaktiv - auch gegenüber Lewisbasen, die so zur Zerstörung des Katalysators führen. Zwischen dieser kationischen Metallocenverbindung und dem voluminösen Gegenion (MAO) liegt eine schwache Koordination vor, es wird ein Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar und solvatisiertem Ionenpaar angenommen ^[23].

Ein Olefin kann das schwach koordinierte Gegenion von seiner Koordinationsstelle verdrängen und einen π -Komplex mit dem Metallzentrum ausbilden.

Nach *P. Cossée* und *E.J. Arlmann* wird aus diesem π -Komplex das Olefin über einen viergliedrigen Übergangszustand in die Metall-Kohlenstoffbindung insertiert.

Meist wird wie in Abb. 3-1 angenommen, daß es bei der Insertion zu einer Wanderung der Polymerkette kommt, die neue freie Koordinationsstelle also immer da entsteht, wo sich zuvor die Polymerkette befand. (Mechanismus unter Kettenwanderung)

Möglich ist jedoch auch, daß es zwischen den Insertionen zu einer Rückisomerisierung kommt ^[24-26]. In diesem Fall werden die Monomere nur auf einer Seite des Katalysators eingebaut. (Backskip-Mechanismus).

Berechnungen des Übergangszustandes der Etheninsertion und Isotopeneffekte deuten darauf hin, daß der Übergangszustand der Insertion durch α -agostische Wechselwirkungen stabilisiert wird ^[27, 28].

Die erneut entstehende kationische Spezies wird über γ -agostische und β -agostische Wechselwirkungen stabilisiert ^[29] und kann wiederum einen π -Komplex mit einem Olefin ausbilden.



Abb. 3-1: Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung; nach zwei Insertionen (1,2,3,4 und 4,5,6,1) wird wieder der Ausgangszustand erreicht

Als Nebenreaktion erfolgt aus der β -agostischen Wechselwirkung die β -Hydrid-Elimimierung, die die wesentliche Abbruchreaktion darstellt. Weitere Abbruchreaktionen sind die σ -Bindungsmetathese sowie Alkylgruppenaustauschreaktionen.

T. Ziegler führte theoretische Studien zur Etheninsertion in den $Cp_2Zr(C_2H_5)^+$ -Komplex durch ^[30-33]. Danach ist neben dem "frontside attack", der dem Insertionsmechanismus unter Kettenwanderung entspricht, auch ein "backside attack" möglich, bei dem das Ethen über die Metall-Alkylbindung insertiert wird. Eine Kettenwanderung findet dann nicht statt (Retentions-Mechanismus). Die Aktivierungsenergie hierfür ist allerdings deutlich höher als für den "frontside attack".

Stereoselektivität

G. Natta hatte bereits 1957 postuliert, daß die Bildung isotaktischer Produkte nur an chiralen katalytisch aktiven Zentren möglich sein sollte ^[34]. Bei der heterogenen Katalyse entsteht die Chiralität durch den Kristallverband, an dessen Oberfläche die aktiven Zentren sitzen. Bei homogenen Katalysatoren muß die chirale Umgebung durch das Zusammenwirken des prochiralen α -Olefins und des Ligandsystems erzeugt werden. Durch Einführung von ^{tert}Butylsubstituenten konnte *J. A. Ewen* beim (^{tert}BuCp)₂ZrCl₂ eine eingeschränkte Rotationsfreiheit erreichen und isotaktisches Polypropen erzeugen. Die notwendige Rotationsbarriere ist aber nur bei sehr niedrigen Temperaturen gegeben. Bei steigender Temperatur fluktuieren die aromatischen Ringe zunehmend und die Stereokontrolle geht verloren ^[35].

Der entscheidende Durchbruch zur isotaktischen Propenpolymerisation gelang mit den Anfang der 1980er Jahre von *H.H. Brintzinger* synthetisierten verbrückten Bisindenyltitanocenen und –zirconocenen ^[36, 37]. In diesen Komplexen ist die Geometrie des Liganden durch eine Brücke zwischen den Cp-Ringen fixiert. Die sogenannten *ansa*-Metallocene (ansa = Henkel) ermöglichen es, die Stereochemie der α -Olefininsertion auch bei technisch relevanten Temperaturen zu kontrollieren und so die Taktizität des Polymers zu bestimmen.

Bei der Synthese können beide Diastereomere, die *rac*- und die *meso*-Form, erhalten werden. Während die *meso*-Form ataktisches Polypropen erzeugt, führt die *rac*-Form zu isotaktischem Polypropen ^[38]. An den homotopen Koordinationsstellen eines der beiden Enantiomere (R,R) oder (S,S), beispielsweise des *rac*-[En(Ind-H₄)₂]ZrCl₂, koordiniert das Propen immer mit derselben prochiralen Seite der Doppelbindung.

J.A. Ewen und *A. Razavi* stellten 1988 das C_s -symmetrische Metallocen $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ vor, mit dem sich in hoher Stereospezifität und Aktivität syndiotaktisches Polypropen darstellen läßt ^[39]. Das Metallocen weist eine Spiegelebene senkrecht zur Insertionsebene auf. Die Koordinationsstellen sind enantiotop und das Monomer koordiniert beim Kettenwanderungsmechanismus abwechselnd mit der *re-* und der *si-*Seite der Doppelbindung.

Aus der Analyse der Stereofehler kann abgeleitet werden, daß in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen auch Kettenwanderungen ohne Insertion stattfinden können. Eine solche Analyse ist an den C₂-symmetrischen Metallocenen nicht möglich, da bei den homotopen Koordinationsstellen ein "Kettenwanderungsfehler" nicht zu einem Stereofehler führt.

Durch die festgelegte Symmetrie der *ansa*-Metallocene sind die prochiralen Seiten eines koordinierten α -Olefins nicht mehr gleichwertig. Die Übergangszustände, die bei einer Insertion von der *re*- oder *si*- Seite des α -Olefins durchlaufen werden, sind diastereotop, also in ihrer Energie unterschiedlich. Der Übergangszustand mit der geringeren Energie wird bevorzugt stattfinden.

Diese Kontrolle der Stereochemie wird als *enantiomorphic site control* bezeichnet. Abb. 3-2 veranschaulicht die Bildung von isotaktischem und syndiotaktischem Polypropen mit *ansa*-Metallocenen.



Abb. 3-2: "ENANTIOMORPHIC SITE CONTROL" bei C_2 - (oben) und C_s -symmetrischen Metallocenen (unten)

Die zweite Möglichkeit der Steuerung der Taktizität ist die *chain end control*. Dabei stammt die Chiralität, die zur Ausbildung diastereomerer Übergangszustände notwendig ist, aus der wachsenden Polymerkette. Das zuletzt insertierte Monomer übt einen gewissen Einfluß auf das neu koordinierte Monomer aus. Dieser Einfluß ist im Allgemeinen schwächer als die Kontrolle der Stereochemie, die durch *enantiomorphic site control* erreicht wird.

Ewen gelang es, durch *chain end control* bei -45 °C mit Cp₂TiPh₂/MAO isotaktisches Polypropen zu erzeugen ^[40].

Das wichtigste Beispiel ist jedoch die syndiotaktische Polymerisation von Styrol. Mit Halfsandwichverbindungen des Typs CpTiCl₃ wird Styrol auch bei höheren Temperaturen zu hochsyndiotaktischem Polystyrol umgesetzt.

Regiospezifität

In der Metallocenkatalyse verläuft die Insertion von α -Olefinen regioselektiv durch 1,2-Insertion (primäre Insertion).

Aus der Polymerisation von Propen ist bekannt, daß 2,1-Insertionen (sekundäre Insertionen) gegenüber der 1,2-Insertion energetisch deutlich ungünstiger sind ^[41]. Die Energiedifferenz hängt dabei von der Ligandstruktur ab. Mit zunehmender Temperatur steigt die Anzahl der sekundären Insertionen ^[42].

Folgeinsertionen nach 2,1-Insertionen sind kinetisch stark gehemmt ^[43]. Insertiert das nächste Monomer 1,2, so werden zwei tertiäre Kohlenstoff-Atome miteinander verknüpft. Stattdessen tritt häufig ein Kettenabbruch durch β -Hydrid-Eliminierung auf. Durch Zusatz geringer Mengen Ethen kann die Molmasse deutlich gesteigert werden, da nach einer 2,1-Insertion dann bevorzugt Ethen eingebaut wird ^[44-46].



Abb. 3-3: Primäre (1,2-) und sekundäre (2,1-) Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung

Styrol, formal ein in 2-Stellung verzweigtes Olefin, ließ sich bisher mit Zirconocen-Katalysatoren nicht mit nennenswerten Geschwindigkeiten polymerisieren. Dagegen polymerisieren Halbsandwichtitanocene wie CpTiR₃ Styrol mit guten Aktivitäten ^[47, 48]. Unter *chain end control* entsteht ein hoch syndiotaktisches Polymer. Das Kettenwachstum erfolgt hier durch 2,1-Insertion des Styrols.

Weitere Entwicklungen

Die Entdeckungen des MAO und der *ansa*-Metallocene haben die Grundsteine für eine der rasantesten Entwicklungen auf dem Gebiet neuer Technologien gelegt.

Unter Variation der Liganden sowie der Brücke wurden neue Katalysatoren synthetisiert, die die Isotaxie, die Molmassen und Schmelzpunkte der mit heterogenen Systemen dargestellten Polymere sogar übertreffen. Erwähnt werden sollen hier insbesondere die Arbeiten von *W. Spaleck* ^[49-51].

Katalysatoren vom Typ des Constrained Geometry Katalysator sind ebenfalls kovalent verbrückte Systeme, die in der Ethenpolymerisation Langkettenverzweigungen erzeugen und auch für die Copolymerisation von Ethen mit einer Reihe von auch sterisch anspruchsvollen Monomeren sehr geeignet sind ^[52-54].

R.M. Waymouth griff die Untersuchungen von *J.A. Ewen* zu dem System (^{tert}BuCp)₂ZrCl₂ auf und zeigte, daß mit unverbrückten, chiralen Metallocenen vom Typ Bis(2-Phenylindenyl)zirconocendichlorid isotaktisches Polypropen erzeugt werden kann ^[55]. Diese Systeme besitzen eine relativ hohe Rotationsbarriere. Durch geeignete Wahl der Polymerisationstemperatur und des Propendrucks kann während des Kettenaufbaus ein Wechsel zwischen den möglichen Koordinationsgeometrien stattfinden. Dadurch werden sogenannte Stereoblockpolymere des Propens erhalten, die thermoplastisch-elastomere Eigenschaften aufweisen ^[55-57].

Die Donor/Akzeptor-Metallocene von *K.A. Ostoja-Starzewski*, bei denen zwischen den konträr funktionalisierten Cp-Liganden eine stark polarisierte dative Wechselwirkung besteht, vereinen die Vorteile der Verbrückung (Monomereinbau) mit der Möglichkeit, blockartige Strukturen zu erzeugen ^[58].
Auf der Basis von Übergangsmetallen der 8. und 10. Gruppe wurden von *M. Brookhart* et al. Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen und höheren α -Olefinen entwickelt ^[59]. Hierbei handelt es sich vor allem um Nickel- und Palladium-Komplexe mit α -Diimin-Liganden, sowie Eisenkomplexe mit 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden ^[60, 61].

Technische Anwendung von Metallocenen

Im Gegensatz zu den heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren besitzen die homogenen Metallocene strukturell einheitliche aktive Zentren. Sie werden daher auch Single Site Katalysatoren genannt. Sie erzeugen ein sehr einheitliches Polymer. Die Molmassenverteilung folgt der *Schulz-Flory*-Statistik und liegt bei zwei. In der Copolymerisation werden die Comonomere homogen verteilt in die Polymerkette eingebaut.

Für spezielle Anwendungen weisen Metallocenprodukte daher ein den Ziegler-Natta Produkten überlegenes Eigenschaftsprofil auf. Dazu zählen spezielle HDPE und LLDPE-Typen wie METOCENE (Basell), ACHIEVE (ExxonMobil), FINACENE (AtoFina Petrochemicals) ENGAGE, AFFINITY und INSPIRE (Dow Plastic).

Vor allem aber sind erst durch den Einsatz von Metallocenen neue Polymere zugänglich geworden, wie beispielsweise das syndiotaktische Polypropen FINAPLAS (AtoFina Petrochemicals). Außerdem werden syndiotaktisches Polystyrol (Idemitsu), Cycloolefincopolymere TOPAS (Ticona) und Ethen/Styrol-Copolymere INDEX (Dow) erfolgreich vermarktet.

4 Ethen/Styrol-Copolymerisation

4.1 Einleitung

Ethen/Styrol-Copolymere werden von der Dow Chemical Company mit der INSITE Technologie (Constrained Geometry Katalysator) hergestellt und gegenwärtig unter dem Namen INDEX Interpolymere in den Markt eingeführt ^[62]. Die Ethen/Styrol-Copolymere besitzen ein gutes Relaxationsverhalten, welches bei hohen Styrolgehalten das von Weich-PVC sogar übertrifft ^[63].

Sie zeichnen sich durch hohe Elastizität und gute Verarbeitbarkeit (Spritzguß, Extrusion, Blasformen) aus. Die Glastemperatur kann von –20 bis +30°C eingestellt werden. Hervorgehoben wird eine gute Kompatibilität mit Styrol-, Olefin- und weiteren Polymeren, die eine Herstellung von Blends ermöglicht ^[64]. Die Polymere lassen sich sowohl mit Polyethen- als auch mit Polystyrol- Pigmenten einfärben.

Dow unterscheidet zwischen semikristallinen Elastomeren der "E-Series" mit höherem Ethengehalt und starren amorphen Polymeren der "S-Series" mit höherem Styrolgehalt. Als mögliche Anwendungen werden u.a. Verpackungen, Spielzeuge, Schäume (Sportartikel), Kabel und Elastomere angeführt.

S. Kobayashi stellte bereits 1964 Ethen/Styrol-Copolymere mit einem Ziegler-Natta Katalysator her. Der Styrolgehalt lag allerdings bei nur 1% ^[65]. *K. Soga* untersuchte solche Copolymere mit isoliertem Styrol durch ¹³C-NMR-Spektroskopie und traf erste Zuordnungen der Resonanzen ^[66].

M. von Deessen und *W. Kaminsky* setzten 1987 erstmals homogene Katalysatoren ein. Mit den Metallocenen Cp_2ZrCl_2 und *rac*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ gelang es, Ethen/Styrol- und Ethen/*para*-Cl-Styrol-Copolymere mit Styrolgehalten von knapp 3 mol% herzustellen ^[67].

In einem Patent der Dow Chemical Company berichteten *J.C. Stevens* et al. 1990, daß mit dem Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ auch bei höheren Temperaturen Copolymere mit hohen Styrolgehalten erzeugt werden können ^[53]. Sie fanden dabei keine 1,2-1,2-verknüpften Styroleinheiten im Copolymer, sondern nur "tailto-tail"-Verknüpfungen des Styrols. Sie bezeichneten die Struktur daher als "pseudorandom".

R. Mülhaupt und *F*.*G*. Sernetz, untersuchten 1996 den Einfluß der Copolymerisationsbedingungen bei diesem Katalysator und veröffentlichten Copolymerisationsparameter^[68]. Außerdem variierten sie die Ligandstruktur und untersuchten den Einfluß unterschiedlicher Substituenten am Cyclopentadienylring und dem Amido-Stickstoff^[69]. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, daß gegenüber dem Ausgangssystem [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ keine Verbesserung erzielt werden konnte. Dies galt insbesondere für die Aktivität, aber auch für den Styroleinbau.

T.C. Chung copolymerisierte unter Verwendung von [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ para-Methylstyrol und Ethen ^[70]. Aufgrund des +I-Effektes wird das *para*-Methylstyrol etwas besser eingebaut als Styrol.

G. Xu setzte $[Me_2Si(Flu)(N^{tert}Bu)]TiMe_2 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ein und erhielt ein perfekt isotaktisch alternierendes Ethen/Styrol-Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 30°C und einem Schmelzpunkt von 118°C ^[71].

M. Kakugo veröffentlichte 1991 in einem Patent die Verwendung von Titanbisphenolaten, mit denen er alternierende Copolymere gemischt mit syndiotaktischem Polystyrol erzeugte ^[72, 73].

R. Mülhaupt und *J. Okuda* untersuchten 1997 eine Reihe unterschiedlich verbrückter Titanbisphenolate ^[74] und erhielten Copolymere, deren Struktur im Gegensatz zu Kakugos Resultaten nicht alternierend war. Stattdessen wurden Styrolblöcke im Copolymer gefunden. Sowohl bezüglich des Styroleinbaus als auch der Molmassenverteilung wiesen die erhaltenen Ethen/Styrol-Copolymere die für "multi-site"-Katalysatoren typische Inhomogenität auf.

Ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse wurden für Halfsandwich-Titanocene veröffentlicht: *P. Longo* und *L. Oliva* berichteten 1990, daß mit dem aus der syndiospezifischen Styrolpolymerisation bekannten CpTiCl₃ auch Ethen/Styrol-Copolymere darstellbar sind ^[75]. Durch Hydrierung der Ethen/Styrol-Copolymere und Vergleich der erhaltenen NMR-Spektren mit denen von Ethen/Vinylcyclohexan-Copolymeren konnten sie weitere charakteristische ¹³C-NMR Resonanzen zuordnen. In der Folge war es umstritten, ob tatsächlich Copolymere oder nur beide Homopolymere erzeugt werden ^[76-78]. In weiteren

Veröffentlichungen zeigte *L. Oliva*, daß ein Gemisch des Copolymers mit den Homopolymeren vorliegt ^[79]. *G. Xu* wies nach, daß das Al/Zr-Verhältnis sowie der TMA-Gehalt des MAO entscheidend für die Bildung des Copolymers sind ^[80]. Das Copolymer konnte durch Extraktion isoliert werden.

C. Pellechia berichtete bei Verwendung eines Borats als Gegenion über eine alternierende Copolymerisation von Ethen und Styrol mit System $CpTi(CH_2Ph)_3/B(C_6F_5)_3$ ^[81].

N. Inoue et al. beschrieben 1993 die Ethen/Styrol-Copolymerisation mit dem Metallocen $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ in einem Patent ^[82].

J. Ren stellte 1995 mit dem C_S-symmetrischen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ Ethen/Styrol-Copolymere mit einem Styrolgehalt von 10 mol% her ^[83]. *K. Schreckenberg* erreichte mit diesem Metallocen Styrolgehalte von bis zu 31 mol% ^[78].

A. Zambelli untersuchte die Regiospezifität der Styrolinsertion im Startschritt an dem Zirconocen [(Me)(Ph)C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ ^[84]. Er stellte fest, daß die Insertion des Styrols in die Zr-¹³CH₃-Bindung nicht regiospezifisch erfolgt. Die 2,1-Insertion wird dabei gegenüber der 1,2-Insertion bevorzugt.

L. Oliva stellte mit dem Zirconocen *rac*- $[En(Ind)_2]ZrCl_2$ bei $-25^{\circ}C$ ein nahezu alternierendes kristallines Copolymer her ^[85, 86]. Er beschrieb ein komplexes Schmelz-verhalten und führte WAXS Untersuchungen durch.

Parallel zu der vorliegenden Arbeit untersuchten *L. Caporaso* und *L. Oliva* die Copolymerisation von Styrol und Propen in Gegenwart geringer Mengen Ethen^[87]. Sie zeigten dabei, daß die Styrolinsertion ausschließlich in 2,1-Richtung erfolgt und konnten die Stereoselektivität relativ zur bekannten Selektivität der 1,2-Propeninsertion bestimmen. Danach erfolgt die 2,1-Insertion des Styrols an dem (R,R)-C₂-symmetrischen Katalysator von der *re*-Seite; auf der R-Seite des C_S-symmetrischen Katalysators erfolgt die 2,1-Insertion von der *si*-Seite.

T. Arai untersuchte eine Reihe von Zirconocenen und betonte dabei die Rolle des Öffnungswinkels für die Insertion des Styrols ^[88].

Die Kettenwanderung ohne Insertion (Backskip) wird als Grund für die gefundenen Unterschiede in der Taktizität diskutiert.

In der jüngsten Publikation von 2002 gelang es *L. Oliva* und Mitarbeitern mit *rac*-[CH₂(3-^{*tert*}Bu-Ind)₂]ZrCl₂ ein Ethen/Styrol-Blockcopolymer zu synthetisieren ^[89]. Die isotaktischen Styrolblöcke weisen trotz einer Länge von nur 10 Einheiten Kristallinität auf. Das ungewöhnliche Copolymerisationsverhalten wird von den Autoren die ^{tert}Butyl-Substituenten am Liganden des Zirconocens zurückgeführt, die eine ausschließliche 1,2-Insertion des Styrols erzwingen.

4.2 Zielsetzung

Insbesondere mit Zirconocenen ist es möglich, über die Struktur des Liganden einen deutlichen Einfluß auf die Mikrostruktur der Copolymere auszuüben, wie in der Ethen/Propen und der Ethen/Norbornen-Copolymerisation gezeigt werden konnte ^[90, 91]. In der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Zirconocene zur Copolymerisation von Styrol und Ethen eingesetzt werden. Der Einfluß der Ligandstruktur auf das Copolymerisationsverhalten und die Eigenschaften der erhaltenen Copolymere sollen eingehend untersucht werden.

Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei der Mikrostruktur. Es soll versucht werden, das Auftreten der sogenannten "tail-to-tail" Strukturen, in denen zwei Methyleneinheiten zwischen zwei tertiären Methineinheiten auftreten, zu beschreiben und besser zu verstehen.

4.3 Auswahl der Metallocene

Zur Copolymerisation von Ethen und Styrol wurden die in Abb. 4.3-1 dargestellten Metallocene eingesetzt. Um sie zunächst bezüglich ihrer Fähigkeit, Styrol in das Copolymer zu insertieren, zu vergleichen, wurden Copolymerisationen mit 90 mol% Styrol im Ansatz bei 30°C durchgeführt. Die Styrolgehalte der entstandenen Copolymere sind jeweils unter dem Metallocen angegeben.

Ihrer Symmetrie nach lassen sich die Metallocene in drei Gruppen einteilen:

C _S -symmetrisch:	$[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2, [Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2, [Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2, [Me_2Si(Flu)]ZrCl_2, [Me_2Si(Flu)]ZrCLCLC, [Me_2Si(Flu)]ZrCLCLC, [Me_2Si(Flu)]ZrCLCLC, [Me_2Si(Flu)]Z$
	$[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$
C ₂ -symmetrisch:	rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂ , rac-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂
C ₁ -symmetrisch:	[Me ₂ C(Ind)(Flu)]ZrCl ₂ , [Me ₂ C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl ₂ ,
	$[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2.$



Abb. 4.3-1: Eingesetzte Metallocene und Styrolgehalt der Copolymere bei Xs = 0.9

Die Auswahl der Katalysatoren ermöglicht es außerdem, den Einfluß verschiedener Strukturelemente des Metallocens auf die Copolymerisation zu untersuchen. Ausgehend von [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ wurde mit [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ die Verbrückung des Cyclopentadienund Fluorenylringes variiert, mit ([Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂, rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂, sowie [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ und rac- $[Me_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$ das Ligandsystem generell verändert und mit $[Me_2C(3$ cHexCp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ ein Substituent in 3-Stellung des Cyclopentadiens eingeführt. Außerdem wurde der Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{*tert*}Bu)]TiCl₂ in die Untersuchung mit einbezogen.

Die Verbrückung des Metallocens stellt ein wesentliches Kriterium für die Ethen/Styrol-Copolymerisation dar.

Die Dimethylsilyl-Verbrückung führt zwar zu hohen Molmassen, erlaubt aber kaum die Insertion des Comonomers Styrol. Das isopropyliden-verbrückte [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ führte zu einem Copolymer mit 21 mol% Styrol. Auch mit dem diphenylmethylenverbrückten [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ wurden 15 mol% Styrol im Copolymer gefunden. Der Wert für das analoge dimethylsilyl-verbrückte System lag dagegen mit 2 mol% Styrol deutlich niedriger.

Mit dem Bisindenyl-System rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ wurden 41 mol% Styrol in das Polymer gebracht, während mit dem dimethylsilyl- Analogen ein Copolymer mit nur 5 mol% Styrol erhalten wurde.

Das wiederholt sich auch im Fall des Indenyl-Fluorenyl-Systems. Hier stehen sich 22 mol% Styrol mit dem isopropyliden-verbrückten System und 10 mol% mit dem dimethylsilyl-verbrückten gegenüber.

Die folgenden Untersuchungen konzentrieren sich auf die Copolymerisation mit den isopropyliden-verbrückten Metallocenen.

4.4 Polymerisationsergebnisse

Auf den folgenden Seiten sind jeweils die Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisationen zusammengefaßt.

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	5 400	380 000	137	n.d.
0.4	<0.01	3 600	340 000	122	n.d.
0.6	0.03	1 500	210 000	98	n.d.
0.8	0.09	1 000	218 000	65	-15
0.9	0.21	1 000	171 000	а	-16
0.95	0.32	200	83 000	а	10
0.98	0.37	50	77 000	а	24

 Tab. 4.4-1:
 Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO bei 30°C in Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert

Tab. 4.4-2:

	A L (: :(, 2)	 	
in Toluol			

Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO bei 60°C

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	32 000	177 000	135	n.d.
0.4	<0.01	12 800	93 000	133	n.d.
0.6	0.017	3 000	116 000	116	n.d.
0.8	0.052	1 300	90 000	90	n.d.
0.9	0.10	2 300	51 000	59	n.d.
0.95	0.18	200	31 000	а	-16
0.98	0.34	20	n.b.	а	11

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b. : nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	8 700	764 000	136	n.d.
0.2	n.d.	4 000	n.b. ^{b)}	119	n.d.
0.4	n.d.	7 800	n.b. ^{b)}	110	n.d.
0.6	<0.01	1 600	264 000	100	n.d.
0.8	0.07	800	363 000	82	-18,5
0.9	0.16	200	265 000	47	-20
0.95	0.22	300	70 000	а	3,5
0.98	0.27	20	9 000	n.b.	n.b.

Tab. 4.4-3:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Ph2C(Cp)(Flu)]ZrCl2/MAO bei 30°C in
Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], ^{b)} nicht löslich in Decalin (135°C), a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt

 Tab. 4.4-4:
 Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO bei 60°C in Toluol

Xs	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	184 000	817 000	140	n.d.
0.4	<0.01	48 000	766 000	125	n.d.
0.6	0.01	21 500	n.b.	126	n.d.
0.8	0.03	8 000	272 000	103	n.d.
0.9	0.06	1 000	132 000	87	n.d.
0.95	0.15	370	67 000	48	-19

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b. : nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	60 100 ^{b)}	320 000 ^{b)}	127 ^{b)}	n.d.
0.4	0.01	6 800	292 000	124	n.d.
0.6	0.01	6 800	267 000	117	n.d.
0.8	0.04	1 200	256 000	102	n.d.
0.9	0.08	500	128 000	82	-13
0.95	0.09	100	n.b.	а	-15
0.98	0.16	100	101 000	а	-13

Tab. 4.4-5:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me2C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl2/MAO bei
30°C in Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/I)], ^{b)} Werte aus ^[92], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

Tab. 4.4-6:	Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂ /MAO bei
	30°C in Toluol

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	20 000	440 000	138	n.d.
0.4	0.02	11 000	422 000	110	n.d.
0.6	0.04	8 300	561 000	97	n.d.
0.8	0.11	2 100	233 000	66	-16
0.9	0.20	800	211 000	28	-15
0.95	0.32	200	107 000	а	6
0.98	0.38	50	96 000	а	21

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/I)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert

X _S	Х _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	4 300	123 000	138	n.d.
0.2	0.02	4 800	n.b.	111	n.d.
0.4	0.06	9 600	82 000	93	n.d.
0.6	0.14	1 900	54 000	60	-17
0.8	0.28	3 100	40 000	а	-19
0.9	0.41	1 400	29 000	а	6
0.95	0.47	660	22 000	а	26
0.98	0.48	450	13 000	а	28

Tab. 4.4-7:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit rac-[Me2C(Ind)2]ZrCl2/MAO bei 30°Cin Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

Tab. 4.4-8:	Ethen/Styrol-Copolymerisation mit <i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO bei 60°C
	in Toluol

X _S	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	38 000	49 600	139	n.d.
0.4	0.03	47 000	34 000	112	n.d.
0.6	0.07	35 400	n.b.	97	n.d.
0.8	0.19	8 700	29 000	40	-18
0.9	0.32	9 600	20 000	а	0
0.95	0.45	2 900	11 000	а	16
0.98	0.48	1 100	10 000	а	27
	1				

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

X _S	X _S	Aktivität ^{a),b)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	4 200	n.b.	137	n.d.
0.2	0.01	2 200	n.b.	116	n.d.
0.4	0.04	1 800	n.b.	103	n.d.
0.6	0.08	300	n.b.	79	n.d.
0.8	0.12	700	110 000	60	-20
0.9	0.22	120	71 000	-	-12
0.95	0.37	20	17 000	-	8
0.98	0.36	20	6 000	-	10

Tab. 4.4-9:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me2C(Ind)(Flu)]ZrCl2/MAO bei 30°Cin Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], ^{b)} Katalysator enthält überschüssigen Ligand, a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

Tab. 4.4-10:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me2Si(Me4Cp)(NtertBu)]TiCl2/MAObei 30°C in Toluol

Xs	X _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	7 000	1 580 000	140	n.d.
0.2	<0.01	2 600	1 170 000	124	n.d.
0.4	0.03	2 600	1 060 000	110	n.d.
0.6	0.05	1 700	260 000	95	n.d.
0.8	0.13	1 400	150 000	71	-11
0.85	0.19	390	136 000	а	-4
0.9	0.30	340	35 000	а	16
0.95	0.34	140	23 000	а	17

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

X _S	x _S	Aktivität ^{a)}	M _η [g/mol]	T _m [°C]	T _g [°C]
0	0	200 000	900 000	143	n.d.
0.4		27 000	950 000	108	n.d.
0.6		25 000	n.b.	101	n.d.
0.8	0.14	3 100	140 000	62	-11
0.9	0.20	4 600	100 700	59	-9
0.95	0.35	1 300	23 000	а	9
0.98	0.52	240	4 400	а	21

Tab. 4.4-11:Ethen/Styrol-Copolymerisation mit [Me2Si(Me4Cp)(NtertBu)]TiCl2/MAObei 60°C in Toluol

^{a)} [kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)], a: amorph, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt, da nicht vollständig in Decalin löslich (135°C)

4.4.1 Comonomergehalt der Polymere

Die mechanischen, thermischen und optischen Materialeigenschaften von Copolymeren werden wesentlich von der Zusammensetzung der Polymerketten bestimmt. Dabei sind sowohl der Comonomergehalt als auch die Mikrostruktur, das heißt die Verteilung der Monomere in der Polymerkette, entscheidend.

4.4.1.1 Bestimmung des Styrolgehaltes

Zur Bestimmung des Styrolgehaltes der Copolymere können die ¹³C-NMR Spektren unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ ausgewertet werden. Der Kern-Overhauser-Effekt (NOE), der bei ¹H-breitbandentkoppelten Spektren eine Zunahme der Signalintensität der Kohlenstoffatome um bis zu 200 % bewirken kann, muß für alle Kohlenstoffatome gleich groß sein. Daher werden in dieser Arbeit für die Auswertung ausschließlich Methylenkohlenstoffsignale herangezogen.

Es wurden Inverse Gated Decoupling Messungen (IGAT), die den NOE-Effekt vermeiden, durchgeführt und mit breitbandentkoppelten Messungen verglichen. Mit einer Relaxationszeit von $D_0 = 5s$ werden die zeitsparenden breitbandentkoppelten Spektren quantitativ auf $x_s = +-1$ % auswertbar.

Abb. 4.4-1 zeigt typische ¹³C-NMR-Spektren von Ethen/Styrol-Copolymeren mit unterschiedlichen Styrolgehalten. Die Zuordnungen der ¹³C-Signale sind in Tab. 4.4-12 aufgeführt und in Abb. 4.4-2 die möglichen Strukturen dargestellt ^[89, 93, 94].

Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome erfolgt nach *C.J. Carman* und *C.E. Wilkes* ^[95]. Die großen Buchstaben S und T stehen für sekundäre bzw. tertiäre Kohlenstoffatome. Mit den griechischen Buchstaben werden die Entfernungen zu den nächsten tertiären Kohlenstoffatomen angegeben. Dabei steht δ + für eine Entfernung von vier oder mehr Kohlenstoffatomen.



Abb. 4.4-1: ¹³C-NMR-Spektren von Ethen/Styrol-Copolymeren mit unterschiedlichen Styrolgehalten



Abb. 4.4-2:Strukturen von Ethen/Styrol-Copolymeren mit Bezeichnung der
Kohlenstoffatome nach C.J. Carman und C.E. Wilkes [95]

Tab. 4.4-12 Zuordnung der Resonanzen

Chem. Verschiebung	Bezeichnung des
[ppm]	Kohlenstoffatoms
25,5	S _{ββ}
27,8	$S_{\beta\delta} S_{\beta\gamma} = S_{\beta\gamma^+}$
34,5; 35,2	$S_{\alpha\beta}$
29,2 - 30,0	$S_{\delta\delta} \; S_{\gamma\delta} \; S_{\gamma\gamma} \; = S_{\gamma+\gamma+}$
37,0	$S_{\alpha\delta}\;S_{\alpha\gamma}{=}S_{\alpha\gamma^{+}}$
41,3	$T_{\beta\beta}$
43,6	S _{αα}
45,0 - 46,5	$T_{\delta\delta},T_{\gamma\delta}$

Der Molenbruch des Styrols im Copolymer lässt sich mit folgender Formel berechnen*:

$$x_{s} = \frac{s}{s+e} = \frac{2 \cdot S\alpha\alpha + S\alpha\beta + S\beta\beta + 0.5 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 0.5 \cdot S\beta\gamma^{+}}{2 \cdot S\alpha\alpha + 1.5 \cdot S\alpha\beta + 1.5 \cdot S\beta\beta + 1.25 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 1.25 \cdot S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+}}$$
(1)

Es ist außerdem möglich, den Styrolgehalt aus ¹H-NMR-Spektren zu bestimmen. Dies wurde vor allem bei Copolymeren mit geringen Styrolgehalten genutzt. (siehe Anhang A)

Ist die Homopolymerisation eines Monomers nicht möglich, so wird der maximal erreichbare Gehalt dieses Monomers im Copolymer durch die mögliche Monomerabfolge bestimmt.

Im Fall der Ethen/Styrol-Copolymerisation ist mit den verwendeten Katalysatorsystemen die Styrolhomopolymerisation kaum möglich. Das Styrol wird aber sowohl durch 1,2-Insertion als auch durch 2,1-Insertion in die Polymerkette eingebaut. Darauf weisen die ¹³C-Signale bei 34,5 und 35,2 ppm hin.

Mit der Annahme, daß keine regioregulären Styrolblöcke gebildet werden, lässt die Abfolge 1,2–2,1–ethen–1,2–2,1–ethen– etc. einen maximalen Einbau von 66 mol% Styrol zu. Maximal zwei von drei Monomereinheiten können Styrol sein.

Wird allerdings nach einer Etheninsertion Styrol in 2,1-Richtung eingebaut, kann darauffolgend nur Ethen insertiert werden. Es kommt zu einer alternierenden Monomerabfolge. Der maximale Styrolanteil eines solchen (tendenziell) alternierenden Copolymers ist 50 mol%.

Tab. 4.4-13:	Zusammenhang zwisch	en maximaler Styrolmenge und	Insertionsart
--------------	---------------------	------------------------------	---------------

Bevorzugte	Konsequenz	Max. Styrolmenge
Styrolinsertion		
1,2-Insertion	2,1-Insertion nur nach einer 1,2-Insertion	66 mol%
1,2 und 2,1 ähnlich		50 < x < 66 mol%
2,1-Insertion	keine 1,2-Insertionen	50 mol%

^{*} Zur Herleitung siehe Anhang A

4.4.1.2 Copolymerisationsdiagramme

Die Auftragung des Styrolgehaltes der Copolymere x_s gegen den Styrolmolenbruch im Ansatz X_s ergibt das Copolymerisationsdiagramm.

Aus den Copolymerisationsdiagrammen ist ersichtlich, daß extrem hohe Molenbrüche im Ansatz notwendig sind, um hohe Styrolgehalte in den Copolymeren zu erhalten. Mit keinem der verwendeten Metallocene konnte ein Polymer mit mehr als 52 mol% Styrol dargestellt werden.

Der Einfluß eines Substituenten am Cyclopentadienylring wird in Abb. 4.4-3 deutlich. In die Abbildung wurden auch die Ergebnisse für die Zirconocene [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂C(3-^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ aufgenommen ^[96].



Abb. 4.4-3: Copolymerisationsdiagramm [Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO

Diese fünf Katalysatoren können in zwei Gruppen geteilt werden: Das phenylsubstituierte und das nicht substituierte Zirconocen setzen sich deutlich von den alkylsubstituierten Zirconocenen ab. Im Vergleich zum nicht substituierten System führen alle Alkylsubstituenten zu einem starken Rückgang des Styroleinbaus. Dieser Rückgang korreliert mit dem sterischen Anspruch des Substituenten (H < Me < cHex < tertBu).

Wird bei einer Ansatzzusammensetzung von 95 mol% Styrol mit dem nicht substituierten System ein Copolymer mit 32 mol% Styrol erhalten, sind dies 13 mol% beim methylsubstituierten, 9 mol% beim cyclohexylsubstituierten und nur 5 mol% beim ^{tert}butylsubstituierten System. Im Gegensatz dazu erzeugt auch das Metallocen [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ ein Copolymer mit 20 mol% Styrol.

Über den gesamten Molenbruch weist [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ keine signifikanten Unterschiede zum nicht substituierten System auf.

Die sterische Hinderung durch den Phenylsubstituenten ist aufgrund der sp²-Hybridisierung im Aromaten geringer als bei einer Alkylsubstitution. Trotzdem wird die Insertion des Styrols stark durch die Geometrie des Liganden beeinflußt, wie in Kapitel 4.5 dargestellt wird.

Die Unterschiede, die sich für den Styroleinbau bei Variation der Verbrückung und der Temperatur ergeben, zeigt das Copolymerisationsdiagramm in Abb. 4.4-4. Das "Basissystem" [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ erzielt über den gesamten Molenbruch höhere Einbauraten als das analoge [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂. So erreicht das isopropylidenverbrückte System 32 mol% Styrolgehalt bei einem Molenbruch von $X_S = 0.95$, während das System mit der Diphenylmethylenbrücke nur einen Einbau von 22 mol% zuläßt.

Bei 60°C Polymerisationstemperatur geht der Einbau des Styrols bei beiden Metallocenen zurück. Beide Verläufe liegen deutlich unter den bei 30°C erzielten Werten. Wiederum liegen die Werte des [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ unter denen des [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂. Bei einer Ansatzzusammensetzung von $X_S = 0.95$ werden bei 60°C 18 mol% Styrol mit dem isopropyliden-verbrückten und nur 15 mol% Styrol mit dem diphenylmethylen-verbrückten Metallocen im Copolymer erhalten.



Abb. 4.4-4: Copolymerisations diagramme von $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei 30°C und 60°C

Durch die Variation der Ligandgeometrie lassen sich die Styrolgehalte der Copolymere steigern. In Abb. 4.4-5 sind die Copolymerisationsdiagramme von *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂, [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂Si(Me₄Cp)(^{tert}Bu)]TiCl₂ dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind auch die Ergebnisse mit dem Metallocen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ noch einmal wiedergegeben.

Die höchsten Einbauraten wurden mit dem C₂-symmetrischen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ erzielt. Schon bei 60 mol% im Ansatz werden mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ Copolymere mit 14 mol% Styrol erhalten. Bei 95 mol% Styrol im Ansatz sind im Polymer 47 mol% eingebaut und selbst bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C wird eine Einbaurate von 45 mol% Styrol erreicht (siehe Tab. 4.4-8). Der Temperatureinfluß ist bei dem System

[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ deutlich größer: von 32 mol% Styroleinbau bei 30°C geht dieser bei 60°C auf 18 mol% zurück.

Auch das C₁-symmetrische [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ weist recht gute Einbauraten auf, die etwas oberhalb der Werte des [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ liegen.

Der Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(tert Bu)]TiCl₂ zeigt bei geringen Molenbrüchen Styrol im Ansatz einen ähnlichen Einbau wie [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂. Ab einem Molenbruch von X_S = 0,8 steigen die Einbauraten stark an.



Abb. 4.4-5: Copolymerisationsdiagramme bei 30° C von *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂, [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂

Die Copolymerisationsdiagramme zeigen, daß die Einbaurate sowohl durch Variation der Brücke als auch durch Einführung eines Substituenten am Cyclopentadienylring im Vergleich zu [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ als Basissystem verringert wird.

Die 3-Phenyl-Substitution bildet hier die einzige Ausnahme, bei der die Werte des $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ erreicht werden.

Höhere Einbauraten lassen sich dagegen durch Variation der Ligandstruktur erzielen. Insbesondere der Constrained Geometry Katalysator und das *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ zeigen sich hier geeignet.

4.4.2 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen

Auch die thermischen Eigenschaften von Polymeren sind entscheidend für mögliche Anwendungen als Werkstoff oder Komponente eines Blendmaterials.

Mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) wurden die thermischen Übergänge der Copolymere untersucht. Sie sind in Abb. 4.4-6 in Abhängigkeit des Styrolgehaltes des Polymers dargestellt.

Die Schmelztemperaturen der ethenreichen Copolymere sinken mit zunehmendem Styrolgehalt. Das gilt auch für die Kristallinität der Polymere. Sie ist auf ethenreiche Kristallite zurückzuführen. Mit abnehmender Kettenlänge der Methylensequenzen nimmt die Kristallinität ab und die Schmelzbereiche werden breiter. Ab einer mittleren Kettenlänge n4+ von weniger als 15 Methyleneinheiten (siehe dazu Kapitel 4.5.1) weisen die Copolymere keine Kristallinität mehr auf.

So sind nur 5 mol% Styrolgehalt ausreichend, um den Schmelzpunkt von 140°C, typisch für Polyethen, auf 96°C zu senken. Für teilkristalline Copolymere mit Styrolgehalten von 11 mol% sinkt der Schmelzpunkt auf 60°C, wobei auch die Schmelzenthalpie deutlich abnimmt. Ab einem Styrolgehalt von 20 mol% kann kein Schmelzpunkt mehr detektiert werden. Die Copolymere sind amorph.



Abb. 4.4-6: Schmelz- und Glasübergangspunkte der Copolymere in Abhängigkeit des Styrolgehaltes. Die gefüllten Symbole stehen für Polymere, die mit dem Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ hergestellt wurden, die leeren Symbole für alle anderen verwendeten Metallocene

Im Rahmen der Genauigkeit der Methode lassen sich hierbei nahezu keine Unterschiede zwischen Polymeren, die mit verschiedenen Metallocenen dargestellt wurden, feststellen. Deshalb wurden sie auch in der Abbildung nicht unterschieden. Die untersuchten Polymerisationstemperaturen (30°C und 60°C) haben ebenfalls keinen ersichtlichen Einfluß auf die Schmelzpunkte der Copolymere.

Eine Ausnahme bildet hier das Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂. Die styrolreicheren Copolymere, die mit diesem Metallocen hergestellt wurden, weisen Kristallinität auf und es werden Schmelzpunkte im ersten Aufheizzyklus der DSC detektiert. Beim zweiten

Aufheizen werden keine Schmelzpunkte beobachtet, erst nach Tempern des Polymers können Schmelzpunkte geringer Enthalpie detektiert werden.

Diese Kristallinität ist auf alternierende Strukturen zurückzuführen. *L. Oliva* et al. berichteten für Copolymere, die mit dem Metallocen *rac*- $[En(Ind)_2]ZrCl_2$ bei $-25^{\circ}C$ Polymerisationstemperatur erhalten wurden, Schmelztemperaturen von 128°C bzw. 135°C. Diese wurden den alternierenden Sequenzen in den 37 mol% bzw. 44 mol% Styrol enthaltenden Copolymeren zugeschrieben ^[97]. *G. Xu* bestimmte einen Schmelzpunkt von 118°C für ein perfekt alternierendes Copolymer, das er mit [Me₂Si(Flu)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/ [PPh₃][B(C₆F₅)₄] erhielt ^[71].

Obwohl die Alternanz einiger weiterer in der vorliegenden Arbeit untersuchten Copolymere sogar deutlich über denen der mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ dargestellten liegen, werden keine Schmelzpunkte detektiert.

Die Glasübergangstemperaturen für Copolymere mit geringen Einbauraten an Styrol liegen bei -20°C. Erst bei Styrolgehalten, bei denen die Copolymere amorph sind, steigen die Glasübergangstemperaturen deutlich an. Bei der ersten Beobachtung kann es sich jedoch auch um ein Artefakt aus der Messung handeln, da in den DSC-Diagrammen in diesem Bereich die Glasübergangstemperatur in den breiten Schmelzbereich übergeht und so schwer zu detektieren ist.

Für Copolymere mit Styrolgehalten von 30 mol% liegt die Glasübergangstemperatur bereits bei 0°C und steigt weiter bis auf über 20°C bei Styrolgehalten von 37-40 mol%.

Nur die Glasübergangstemperaturen der Copolymere, die mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ dargestellt wurden, liegen bei höheren Styrolgehalten unterhalb derer, die die Copolymere der anderen Metallocene aufweisen. Hier kommen vor allem die Molmassen der Copolymere als Ursache in Frage.

4.4.3 Molmassen

Die Molmasse ist ein wesentliches Kriterium für die guten mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Abhängig von der Kettensteifigkeit variiert die Kettenlänge, die zur Ausbildung von Verschlaufungen ausreicht. Auf diesen Verschlaufungen beruht die Festigkeit der Polymere.

Die Molmassen der Copolymere wurden mit Hilfe der Viskosimetrie bestimmt. Zur Berechnung wurden die *Mark-Houwink*-Konstanten für Polyethen verwendet. Mit zunehmendem Styrolgehalt vergrößert sich der Fehler, mit dem die so bestimmten Molmassen behaftet sind.

Die Molmassen der Copolymere sind in den Abb. 4.4-7 und Abb. 4.4-8 dargestellt.

Bei allen verwendeten Metallocenen gehen die Molmassen mit steigendem Styrolanteil im Copolymer deutlich zurück. So sinkt beispielsweise die Molmasse der Polymere, die mit dem Katalysator [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ dargestellt wurden, von 440 000 g/mol für Polyethen auf 50 000 g/mol bei einer Einbaurate von 38 mol% Styrol.

Ein Vergleich der am Cyclopentadienylring substituierten Metallocene (Abb. 4.4-7) führt zu dem Ergebnis, daß die Molmassen der Copolymere bei gleicher Einbaurate in dieser Substituenten-Reihenfolge steigen: tert Bu < Me < cHex < H < Ph.

Die Molmasse der Polymere wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Wachstums- und Abbruchreaktionen bestimmt. Wie auch in den Copolymerisationsdiagrammen deutlich wird, ist die Styrolinsertion bei den alkylsubstituierten Systemen so ungünstig, daß ihre Wahrscheinlichkeit gegenüber einer Abbruchreaktion geringer ist, als bei den anderen beiden Metallocenen.

Die Molmasse der Copolymere korreliert also mit dem Vermögen der Zirconocene, Styrol einzubauen.

Es fällt auf, daß die Phenylsubstitution in 3-Position des Cyclopentadienylrings zu Copolymeren führt, deren Molmassen etwa 50 % über denen der Produkte des unsubstituierten [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ liegen.



Abb. 4.4-7: Molmassen M_{η} der Copolymere, die mit den Metallocenen [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(3-^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ ^[96] und [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ ^[96] erhalten wurden

Bei der Untersuchung der Styrolgehalte wurde bereits die Sonderstellung deutlich, die der aromatische Substituent im Vergleich zu den Alkylsubstituenten einnimmt. Bei der Betrachtung der Molmassen zeigt sich, daß die 3-Phenylsubstitution die Polymerisation auch im Vergleich zu dem unsubstituierten System günstig beeinflußt.

Der Einfluß der Verbrückung der Metallocene auf die Molmasse weist ein ähnliches Verhalten auf, wie die eben diskutierte Alkylsubstitution des Cp-Ringes.

Das Metallocen $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (wie auch das hier nicht weiter betrachtete $[Me_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$) erzeugt Polyethen deutlich höherer Molmasse als das

isopropyliden-verbrückte Analogen. Dies kehrt sich in der Ethen/Styrol-Copolymerisation ab einem Styrolgehalt von 20 mol% um. Je mehr Styrol eingebaut wird, desto stärker geht die Geschwindigkeit des Kettenwachstums zurück und die Abbruchreaktionen werden wahrscheinlicher. Polymere, die mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ hergestellt wurden und 21 mol% Styrol enthalten, haben eine Molmasse von 170 000 g/mol, solche, die mit $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ dargestellt wurden nur 70 000 g/mol bei gleichem Styrolgehalt.

Die Variation der Ligandgeometrie hat ebenfalls einen starken Einfluß auf die Molmasse (siehe Abb. 4.4-8).



Abb. 4.4-8: Molmassen M_{η} der Copolymere, die mit den Metallocenen [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ bei 30°C und mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ bei 30°C und 60°C erhalten wurden

Die Molmassen der mit $[Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2$ dargestellten Polymere liegen deutlich unter denen der mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ synthetisierten.

Noch niedriger mit nur 20 000 bis 100 000 g/mol sind die Molmassen bei Katalyse mit rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂. Damit sind sie so gering, daß sie zu der Verringerung der Glasübergangstemperatur führen können, die in Kapitel 4.4.2 beobachtet wurde.

Durch die Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 30°C auf 60°C gehen die Molmassen der mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ erhaltenen Polymere um etwa ein Drittel zurück. Der Rückgang ist damit stärker als bei dem Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂. Hier liegen Werte der bei 60°C erzeugten Polymere um die Hälfte unter denen, die bei 30°C dargestellt wurden.

Die Molmassen der Polymere, die mit dem Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{*tert*}Bu)]TiCl₂ hergestellt wurden, liegen mit über 1 Million g/mol deutlich über denen der hier untersuchten Zirconocene.

4.4.4 Aktivitäten

Die Aktivität ist eine wichtige Größe, die die Produktivität eines Katalysators angibt. Da auch die Zeit mit eingeht, findet die Kinetik keine Berücksichtigung.

Bei allen Katalysatoren sinkt die Aktivität mit zunehmendem Styrolmolenbruch im Ansatz. Die Etheninsertion ist deutlich schneller als die des Styrols. Das wird auch in den Copolymerisationsdiagrammen deutlich.

Beim Vergleich der Cp-Substitution besitzt das System $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ die höchste Aktivität bezüglich der Ethen/Styrol-Copolymerisation. Es ist etwa doppelt so aktiv wie das unsubstituierte $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$. Die mit den alkylsubstituierten Zirconocenen erzielten Aktivitäten liegen für das Polyethen sehr hoch, wie die Molmassen sinken sie aber drastisch ab, sobald Styrol in das Polymer eingebaut wird.



Abb. 4.4-9: Aktivitäten in Abhängigkeit von x_S im Polymer für Polymerisationen mit den Metallocenen [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(3-^{*tert*}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ ^[96] und [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ ^[96]

Auch bei Variation der Brücke wiederholt sich die Beobachtung, die bei den Molmassen gemacht wurde. Ein Einbau von Styrol führt zu einem starken Rückgang der Aktivität. Die pro Zeiteinheit gebildete Polymermenge (also die Geschwindigkeit der Polymerisation) sinkt drastisch. Entsprechend werden beim $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ deutlich geringere Molmassen in der Copolymerisation verglichen mit der Ethenpolymerisation beobachtet.

Ein anderer Verlauf kann dagegen durch Variation der Ligandgeometrie erzielt werden. Bei dem Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ wird sogar ein positiver Comonomereffekt beobachtet. Bei 30°C Polymerisationstemperatur steigt die Aktivität für PE von 4300 auf 9600 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l) bei 40 mol% Styrol im Ansatz. Bei 60°C Polymerisationstemperatur liegt das Maximum ebenfalls bei 40 mol% im Ansatz, und mit 47 000 ebenfalls deutlich über dem Wert der Ethenhomopolymerisation (38 000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)).

rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ ist auch der Katalysator, der bei steigendem Styrolgehalt den geringsten Aktivitätsverlust aufweist. Bei 98 mol% Styrol im Ansatz und der höchsten Einbaurate der eingesetzten Zirconocene liegt die Aktivität immer noch bei einem Zehntel der Aktivität für Polyethen. Die Aktivität der anderen Zirconocene geht unter diesen Bedingungen auf ein Hundertstel zurück.

Der Einfluß der Temperatur lässt sich bereits gut in der Ethenhomopolymerisation beobachten. Die Aktivität steigt generell mit der Polymerisationstemperatur. Bei 60°C ist $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ mit 184 000 das aktivste System gefolgt von *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ mit 38 000 und $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ mit 32 000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l).

An diesen Werten zeigt sich, daß *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ thermisch stabiler ist als $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$. Während das erste Metallocen auch bei 60°C über die Polymerisationszeit konstant Polymer erzeugt, deaktiviert das $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ während der Polymerisation. So erklärt sich, warum dieses bei 30°C aktivere Metallocen bei 60°C eine deutlich niedrigere Aktivität aufweist.

Die Aktivität ist insofern eine unzulängliche Größe, da sie keine zeitlichen Veränderungen widerspiegeln kann.

Wie schon bei der Betrachtung der Molmassen zeigt sich bei der Aktivität die besondere Stärke des [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂: Während bei 30°C die Aktivität, mit der ein 14 mol% Styrol enthaltendes Copolymer gebildet wird. noch bei 60°C $1000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{Zr} \cdot \mathbf{h} \cdot \text{mol}_{\text{Mon}}/l)$ liegt, steigt sie bei deutlich auf 3000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l) an. Insbesondere ist die Temperaturstabilität der aktiven Spezies hervorzuheben. Es wird keine Deaktivierung beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, daß der Katalysator z.B. in der Ethen/Octen-Copolymerisation auch bei 90°C Polymerisationstemperatur sehr hohe Aktivitäten aufweist ^[98]. Für die Ethen/Styrol-Copolymerisation ist diese Temperatur allerdings zu hoch, da das Styrol dann verstärkt radikalisch zu ataktischem Polystyrol reagiert.

4.5 Mikrostruktur und Mechanismus

Die Mikrostruktur ist in gewisser Weise der "Fingerabdruck" des verwendeten Metallocens und des Polymerisationsmechanismus. Die genaue Kenntnis der Monomerabfolge und der Taktizität erlaubt den Vergleich zu der Mikrostruktur, wie sie bei Vorliegen eines bestimmten Polymerisationsmechanismus entstehen würde. So kann auf den wahrscheinlich vorliegenden Mechanismus geschlossen werden.

In der Literatur sind für die Copolymerisation verschiedene Modelle beschrieben, die den Einfluß des zuletzt insertierten (Markov 1), den Einfluß der zwei letzten insertierten Monomere (Markov 2) und auch diastereotope Koordinationsstellen (TSAM)^[99] berücksichtigen. Sie erlauben es, den mechanistischen Ablauf der Copolymerisation anhand von relativ einfachen Modellen zu beschreiben.

L. Oliva et al. vernachlässigten die "tail-to-tail"-Verknüpfung zweier Styrolmoleküle, um mechanistische Aussagen treffen zu können ^[100]. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Polymerisation in dem behandelten Fall durch ein Markov-Modell 2. Ordnung beschrieben werden kann.

Generell aber kann die Mikrostruktur von Ethen/Styrol-Copolymeren aufgrund der nicht regiospezifischen Insertion des Styrols nicht wie die anderer Copolymere betrachtet und mit den verschiedenen Copolymerisationsmodellen beschrieben werden. Vielmehr handelt es sich mechanistisch um eine Terpolymerisation von Ethen, 1,2-insertiertem Styrol und 2,1-insertiertem Styrol.

Ein solches Terpolymerisationsmodell wurde von *M. Arndt-Rosenau* aufgestellt ^[99]. Die Signalinformation, die aus den ¹³C-NMR-Spektren für Ethen/Styrol-Copolymere gewonnen werden kann, reicht aber nicht aus, um das Modell ausreichend zu beschreiben.

4.5.1 Methylensequenzlängenverteilung

Aufgrund des gleichzeitigen Auftretens der 1,2- und 2,1-Insertion ist es schwierig, die ¹³C-Signale eindeutig einer Styrol- oder Etheneinheit zuzuordnen und eine Analyse der Mikrostruktur auf dem Niveau von Diaden oder Triaden durchzuführen.

Um trotzdem eine Aussage über die Mikrostruktur treffen zu können, kann auf eine Auswertung zurückgegriffen werden, die von *C.J. Carman* ^[101] und *J.C. Randall* ^[102] für regioirreguläre Ethen/Propen-Copolymere entwickelt wurde. Vor kurzem wurde die Methylensequenzlängenverteilung wieder aufgegriffen, um die Mikrostruktur von Ethen/ α -Olefin-Copolymeren zu beschreiben, die mit dem stereo- und regiounspezifischen Constrained Geometry Katalysator hergestellt wurden ^[98, 103].



Abb. 4.5-1: Mikrostrukturen von Ethen/Styrol Copolymeren mit gerader und ungerader Anzahl von Methylenkohlenstoffen zwischen zwei tertiären Kohlenstoffen

Dabei wird das Terpolymer aus Ethen, α -Olefin und invertiertem α -Olefin als eine Abfolge von Methylen- und methylverzweigten Methinkohlenstoffen betrachtet. Als Ergebnis wird eine Sequenzlängenverteilung der ununterbrochenen Sequenzen von Methylenkohlenstoffen erhalten. Während regioreguläre Polymere lediglich ungeradzahlige Methylensequenzen (N1, N3, N5) aufweisen, kommen bei irregulären Polymeren auch geradzahlige Sequenzen hinzu (N2, N4).

Im Fall der Ethen/Styrol-Copolymerisation lassen sich lediglich Sequenzen von 1 bis 3 Methyleneinheiten eindeutig zuordnen. Bereits Sequenzen von 4 und mehr Methylenkohlenstoffen sind nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Die $S_{\alpha\gamma}$ Signale lassen sich nicht von $S_{\alpha\delta+}$ Signalen unterscheiden, genau wie $S_{\beta\gamma}$ mit $S_{\beta\delta+}$ zusammenfällt (siehe Tab. 4.4-12).

Die Methylensequenzen berechnen sich wie folgt:

$$N_1 = kS\alpha\alpha \tag{2}$$

$$N_2 = k \frac{S\alpha\beta}{2}$$
(3)

$$N_3 = kS\beta S \tag{4}$$

$$N_{4+} = k \frac{S\alpha\delta^{+}}{2} = k \left[\frac{S\alpha\gamma^{+}}{2} - S\beta\beta \right]$$
(5)

$$\sum_{i=1}^{n} Ni = k \left[S\alpha\alpha + S\beta\beta + \frac{S\alpha\beta + S\alpha\delta^{+}}{2} \right] = k \left[S\alpha\alpha + S\beta\beta + \frac{S\alpha\beta + \left(S\alpha\gamma^{+} - 2S\beta\beta\right)}{2} \right]$$
(6)

Der Molenbruch der Sequenzlängen ist dann:

$$x_{n,i} = \frac{Ni}{\sum_{i=1}^{n} Ni}$$
(7)

Die so erhaltenen Molenbrüche der Sequenzlängen korrelieren mit der Verteilung des Styrols. Um die Verteilung des Ethens im Polymer zu beschreiben, müssen die einzelnen Strukturen gewissermaßen "gewichtet" werden. So wird der Molenbruch der CH₂-Einheiten erhalten:

$$y_{n,i} = \frac{i \cdot Ni}{\sum_{i=1}^{n} i \cdot Ni}$$

$$y_{n,4+} = \frac{S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+} + (S\alpha\gamma^{+} - 2S\beta\beta)}{\sum_{i=1}^{n} i \cdot Ni}$$
(8)

mit

$$\sum_{i=1}^{n} i \cdot Ni = k \Big[S\alpha\alpha + S\alpha\beta + 3S\beta\beta + S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+} + (S\alpha\gamma^{+} - 2S\beta\beta) \Big]$$

$$= k \Big[S\alpha\alpha + S\alpha\beta + S\alpha\gamma^{+} + S\beta\beta + S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+} \Big]$$
(9)

Damit lässt sich auch n4+, die mittlere Kettenlange der N4+ Strukturen berechnen:

$$n4+ = \frac{k[S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+} + S\alpha\gamma^{+} - 2S\beta\beta]}{k\left[\frac{S\alpha\gamma^{+}}{2} - S\beta\beta\right]}$$
(10)

Die Sequenzlängenverteilungen der dargestellten Copolymere sind in einer Tabelle in Anhang B aufgelistet. Hier sollen einige Beispiele diskutiert werden.

$[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$

Die Methylensequenzlängenverteilung der mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ dargestellten Copolymere ist in Abb. 4.5-2 dargestellt.

Der Anteil der alternierenden Strukturen (N3) steigt mit zunehmendem Styrolgehalt nahezu linear an. Er erreicht 70 % wenn das Copolymer 44 mol% Styrol enthält. Ab einem Styrolgehalt von 30 mol% treten mehr als 5 % N2-Strukturen auf. Diese machen bei 44 mol% knapp 10 % der Methylensequenzen aus. Entsprechend verringern sich der Anteil und die Länge der N4+ Strukturen kontinuierlich.



Anteil Nx

Abb. 4.5-2: Methylensequenzlängenverteilungen der Copolymere, die bei 30°C und 60°C mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ dargestellt wurden

Bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C ist der Anteil der N4+ Methylensequenzen geringer als bei 30°C. Der Anteil der N3-Strukturen liegt dagegen deutlich über den Werten bei 30°C und auch bei den N2-Strukturen lässt sich eine Zunahme beobachten. Wie
auch aus der Tabelle in Anhang B hervorgeht, ist die mittlere Kettenlänge (n4+) der N4+ Strukturen bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C größer als bei 30°C. Abb. 4.5-3 stellt diese Situation für zwei Polymerketten gleichen Styrolgehalts dar.



Abb. 4.5-3:Zwei Polymerketten gleichen Styrolgehaltes, die sich in dem Anteil der N3-
Struktur und der mitteren Kettenlänge der N4+ Struktur unterscheiden

In Fall A liegt der N3-Anteil bei 33 mol% und die mittlere Kettenlänge der N4+-Strukturen bei 8. Der Fall B repräsentiert die Situation bei höherer Polymerisationstemperatur. Die Anteile der beiden Strukturen verschieben sich stark zugunsten der N3-Struktur, die hier 66 % ausmacht und die mittlere Kettenlänge der N4+-Struktur ist deutlich höher als im ersten Fall.

Die Wahrscheinlichkeiten für die Insertion der Monomere Ethen, "1,2-Styrol" und "2,1-Styrol" werden beeinflußt durch die Konzentrationen der Monomere, die Konzentration der Katalysatorzentren und die Insertionsgeschwindigkeiten der Monomere. In der Insertionsgeschwindigkeit ist die Aktivierungsenergie des Übergangszustandes enthalten.

Die Lage des Übergangszustandes wird dabei auch von dem letzten oder sogar vorletzten insertierten Monomer beeinflußt (ultimate bzw. penultimate Effekt).

Über die Aktivierungsenergie hat schließlich auch die Polymerisationstemperatur einen starken Einfluß auf die Monomerabfolge.



Anteil Nx

Abb. 4.5-4: Methylensequenzlängenverteilungen von Copolymeren, die mit [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (3-PhCp), [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ (Cp) und [Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂ (3-cHexCp) dargestellt wurden

Für die hier betrachtete Polymerisation mit $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ heißt das, daß der beobachtete Temperatureinfluß auf zwei Ursachen zurückzuführen ist. Zum einen muß berücksichtigt werden, daß bei 60°C ein deutlich höherer Styrolgehalt im Ansatz notwendig ist, um ein Copolymer mit einem Styrolgehalt wie bei der Polymerisation bei 30°C zu erreichen (vergleiche Copolymerisationsdiagramm Seite 49). Die Etheninsertion ist also bei 60°C noch stärker bevorzugt als bei 30°C. Außerdem muß gleichzeitig die Styrolinsertion dann günstiger sein, wenn das letzte (N2) oder vorletzte (N2 und N3) insertierte Monomer ebenfalls Styrol war.

$[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$

Die Methylensequenzlängenverteilung des $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ setzt sich deutlich von der des $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und der des entsprechenden cyclohexylsubstituierten Metallocens ab (Abb. 4.5-4).

Beim [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ ist ein höherer Anteil von N2- und N3-Strukturen als bei [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ zu beobachten. Genauso ist der Anteil der N4+-Strukturen geringer und die mittlere Sequenzlänge dieser Strukturen größer.

Wie zuvor am $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ bei der Erhöhung der Polymerisationstemperatur beobachtet, scheint auch hier die Styrolinsertion insbesondere dann bevorzugt zu werden, wenn das vorletzte insertierte Monomer Styrol ist.

$rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$

Auch beim *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ gibt die Methylensequenzlängenverteilung Aufschluß darüber, in welchen Strukturen sich das Styrol hauptsächlich befindet. In Abb. 4.5-5 sind die Verteilung der N1, N2 und N3-Sequenzen dargestellt. Bemerkenswert ist hier, daß das Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ die Bildung von Styrolblöcken (N1) im Copolymer erlaubt. Das Signal bei 43,6 ppm im ¹³C-NMR Spektrum stammt von einem S_{αα}, aus einer ethen-1,2-1,2-ethen bzw. ethen-2,1-2,1-ethen Sequenz. Diese Blöcke werden ab einem Styrolmolenbruch von 0,32 im Copolymer durch ¹³C-NMR Spektroskopie nachweisbar. Es konnten Copolymere mit maximal 12 mol% Styrol in solchen Blöcken dargestellt werden.



Abb. 4.5-5: Methylensequenzlängenverteilungen der Copolymere, die bei 30° mit rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ dargestellt wurden

$[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$

Abb. 4.5-6 zeigt, daß mit dem Constrained Geometry Katalysator bereits Copolymere, die nur 15 mol% Styrol enthalten, einen sehr hohen Anteil von N2- und N3-Strukturen aufweisen. Insbesondere der N2-Anteil steigt mit dem Styrolgehalt stark an; der N3-Anteil

entsprechend weniger. Der maximal beobachtete Wert für die N2-Struktur liegt bei 35% mit einem N3-Anteil von 50%. Im Vergleich zu den Zirconocenen ist der N2-Anteil enorm hoch.



Abb. 4.5-6: Methylensequenzlängenverteilungen der Copolymere, die bei 30°C und 60°C mit [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ dargestellt wurden

4.5.2 Stereochemie der invertierten Strukturen (N2)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der N2-Struktur, bei der sich zwischen zwei begrenzenden tertiären Kohlenstoffen eine ununterbrochene Methylensequenz von zwei Einheiten befindet. Sie liefert als einzige einen direkten Hinweis auf die Inversion von Styrol. Das Ziel ist, aus dieser Struktur abzuleiten, wie groß die Anteile von 1,2- und 2,1-Insertionen sind.

Wie in Abb. 4.5-7 dargestellt, kann diese Struktur auf zwei verschiedene Weisen gebildet werden: Als 2,1-Insertion von Styrol, die einer 1,2-Insertion folgt (1,2–2,1), oder als Abfolge 2,1-Insertion, Ethen, 1,2-Insertion (2,1–ethen–1,2).



1,2-2,1-Insertionsfolge

Abb. 4.5-7: Insertionsfolgen, die zur Bildung der N2-Struktur führen

Im ¹³C-NMR Spektrum liegen die charakteristischen Signale der beiden Methylenkohlenstoffe bei 34-36 ppm. Es fällt auf, daß bei den meisten in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren zwei Signale in diesem Bereich auftreten, mit Ausnahme der

 C_2 -symmetrischen Katalysatoren, bei denen nur ein scharfes Signal bei 35,4 ppm beobachtet wird.

Die Ursache dafür liegt in der Stereoselektivität der Metallocene. Die Stereochemie der Mikrostruktur soll mit der Symmetrie der Metallocene korreliert und so Erkenntnisse über die Monomerabfolge gewonnen werden.

Die folgenden Überlegungen beruhen auf Kraftfeldrechnungen, die von *M. Arndt-Rosenau* durchgeführt wurden ^[99]. Das Kraftfeld wurde mit Hilfe einer Reihe von Röntgenstrukturanalysen von Metallocenen parametrisiert ^[44]. Betrachtet wurden die Energiedifferenzen zwischen einem weit entfernten und einem koordinierten Monomer. Aus dem Vergleich dieser Energiedifferenzen für die möglichen Koordinationen wurde die energetisch bevorzugte Insertionsart des Styrols abgeleitet.

Parallel zu dieser Arbeit beschrieben *L. Caporaso* und *L. Oliva* die Copolymerisation von Styrol und Propen in Gegenwart geringer Mengen Ethen ^[87]. Sie leiteten aus der relativen stereochemischen Anordnung des Styrols gegenüber dem Propen die enantiofaciale Bevorzugung der 2,1-Insertion ab und kommen dabei zu demselben Ergebnis wie die hier diskutierten Kraftfeldrechnungen.

Die Kraftfeldrechnungen wurden für die aktiven Spezies $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrP^+$ und $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrP^+$ durchgeführt. Sie werden im Folgenden für $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrP^+$ dargestellt und auf das Metallocen *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ übertragen.

4.5.2.1 C_s – symmetrisch: [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂

Das Metallocen ist prochiral und weist enantiotope Koordinationsstellen auf. Die Kraftfeldrechnungen ergeben Folgendes:

Die 1,2-Insertion des Styrols erfolgt bevorzugt "down", das heißt die Struktur mit der niedrigsten Energie ist die, bei der die Polymerkette in einem der Quadranten neben dem Cyclopentadienylring ist, und der Phenylring des koordinierten Styrols in den freien Raum vor dem Fluorenylsystem zeigt.



Abb. 4.5-8: 1,2-,,down"-Insertion an $[Me_2C(Cp)(Flu)]Zr^+P$

Die 2,1-Insertion erfolgt bevorzugt "up", das heißt hier ist die Struktur mit der niedrigsten Energie die, bei der sich die Polymerkette wiederum in einem der Quadranten neben dem Cyclopentadienylring befindet, gleichzeitig das Styrol jedoch koordiniert ist, daß der aromatische Ring in den anderen freien Quadranten neben dem Cyclopentadienylring ragt.



Abb. 4.5-9: 2,1-,,up"-Insertion an $[Me_2C(Cp)(Flu)]Zr^+P$

In Abb. 4.5-10 sind die 1,2-Insertion und die 2,1-Insertion des Styrols auf den beiden Seiten des Metallocens dargestellt. Die prochirale Seite, von der das Styrol insertiert, ist nach *Cahn-Ingold-Prelog* benannt.

Aufgrund der C_S -Symmetrie des Metallocens erfolgt die Styrolinsertion auf den enantiotopen Seiten jeweils mit der entgegengesetzten Stereoselektivität. Die Übergangszustände lassen sich durch Spiegelung ineinander überführen.



Abb. 4.5-10: Styrolinsertion an [Me₂C(Cp)(Flu)]Zr⁺P. Die schematischen Übergangszustände lassen sich durch Spiegelung ineinander überführen

4.5.2.2 C₂ – symmetrisch: rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂

Das chirale Metallocen weist homotope Koordinationsstellen auf. Die Übertragung der Ergebnisse der oben beschriebenen Kraftfeldrechnungen ergeben Folgendes: Im Falle der 1,2-Insertion ist die Struktur mit der niedrigsten Energie diejenige, bei der die Polymerkette in einen der "leeren" Quadranten neben einem der Indenylringe ragt, während sich der Phenylring des koordinierten Styrols vor dem Indenylring befindet. Aus dieser Konfiguration erfolgt die bevorzugte 1,2-Insertion des Styrols.

Bei der energetisch günstigsten 2,1-Insertion befinden sich sowohl die Polymerkette als auch der Phenylring des koordinierten Styrols in einem freien Quadranten.

In Abb. 4.5-11 sind die 1,2-Insertion und die 2,1-Insertion des Styrols auf den beiden Seiten des Metallocens dargestellt. Die prochirale Seite, von der das Styrol insertiert wird, ist gekennzeichnet. Die Seiten des Metallocens sind homotop und können durch eine Drehung um die C₂-Achse (senkrecht zur Papierebene durch das Zr) ineinander überführt werden. Daher wird das Styrol von dem betrachteten (R,R)-Enantiomer des Metallocens bei einer 1,2-Insertion immer von der *si*-Seite insertiert und im Fall der 2,1-Insertion immer von der *re*-Seite insertiert.

1,2-Insertion des Styrols



Abb. 4.5-11: Styrolinsertion am *rac*-[Me₂C(Ind)₂]Zr⁺P. Die schematischen Übergangszustände lassen sich durch Spiegelung ineinander überführen

4.5.2.3 Bildung der N2-Struktur

Mit diesen bevorzugten Insertionen des Styrols kann die N2-Struktur wie in Abb. 4.5-7 gezeigt zum einen durch 1,2–2,1-Insertion oder durch 2,1–ethen–1,2-Insertion gebildet werden.

Das entstehende stereogene Zentrum in der Polymerkette wird nach *Cahn-Ingold-Prelog* benannt. Das Zircon erhält bei beiden Insertionsarten des Styrols die höchste Priorität. Ausschlaggebend ist vor allem die relative Konfiguration der beiden stereogenen Zentren zueinander. Sie ist mit *meso* bezeichnet, wenn die Zentren durch eine Spiegelebene im Molekül ineinander überführt werden können (siehe Abb. 4.5-12). Ist dies nicht der Fall, handelt es sich um die *rac*-Konfiguration.



Abb. 4.5-12: Verdeutlichung der Spielgelebene in der meso-N2-Struktur

rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂

In Abb. 4.5-13 sind diese Insertionsfolgen für *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ dargestellt.

Es wird das *rac*-(R,R)-Enantiomer des Metallocens betrachtet. Die Ergebnisse gelten analog für das *rac*-(S,S)-Enantiomer.

1,2–2,1 Insertionsfolge

- Die 1,2-Insertion erfolgt von der *si*-Seite des Styrols.
 Führt zu R in der Kette.
- Die 2,1-Insertion erfolgt von der *re*-Seite des Styrols.
 Führt zu R in der Kette.
- → (R,R) meso-Verknüpfung

2,1-ethen-1,2 Insertionsfolge

- Die 2,1-Insertion erfolgt von der *re*-Seite des Styrols.
 Führt zu R in der Kette.
- 2. Ethen wird insertiert.
- Die 1,2-Insertion erfolgt von der *si*-Seite des Styrols.
 Führt zu R in der Kette
- → (R,R) meso-Verknüpfung

Beide Insertionsfolgen führen an den homotopen Koordinationsstellen des *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ zu der gleichen relativen Stereochemie in der Polymerkette. Sowohl die 1,2-Insertion über die *si*-Seite des Styrols als auch die 2,1-Insertion über die *re*-Seite des Styrols führen zu einer R-Konfiguration des stereogenen Methinkohlenstoffs in der Polymerkette.

Es wird also in jedem Fall eine *meso*-Struktur gebildet. Die Insertionsfolgen zur Bildung der N2-Struktur lassen sich auch über die Stereochemie nicht unterscheiden. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Beobachtung von nur einem Signal bei 35,4 ppm im ¹³C-NMR Spektrum.

1,2-2,1-Insertionsfolge





resultierende Polymerkette





(R,R) meso-Verknüpfung

2,1-ethen-1,2-Insertion



(R,R) meso-Verknüpfung

Abb. 4.5-13: Insertionsfolgen an *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂

$[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$

In Abb. 4.5-14 sind die Insertionsfolgen für das C_S -symmetrische [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ dargestellt, die zur Bildung der N2-Struktur führen. Die Nomenklatur der Stereochemie erfolgt wie zuvor beschrieben. Es wurde jeweils auf der R-Seite des Metallocens gestartet. Die Ergebnisse gelten analog für die S-Seite des Metallocens.

1,2–2,1

- Auf der R-Seite des Metallocens erfolgt die 1,2-Insertion des Styrols von der *si*-Seite. Führt zu R in der Kette.
- Auf der S-Seite des Metallocens erfolgt die 2,1-Insertion des Styrols von der *re*-Seite.
 Führt zu R in der Kette.
- → (R,R) meso-Verknüpfung

2,1-ethen-1,2

- Auf der R-Seite des Metallocens erfolgt die 2,1-Insertion des Styrols von der *si*-Seite. Führt zu S in der Kette.
- 2. Auf der S-Seite des Metallocens insertiert Ethen.
- Auf der R-Seite des Metallocens erfolgt die 1,2-Insertion des Styrols von der *si*-Seite.
 Führt zu R in der Kette
- → (S,R) *rac*-Verknüpfung

Anders als beim zuvor betrachteten Fall der C₂-Symmetrie führen die enantiotopen Koordinationsstellen des $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ zu verschiedenen relativen Stereokonfigurationen des Styrols in der Polymerkette.

Das Styrol wird auf den enantiotopen Seiten des Zirconocens von jeweils der entgegengesetzten prochiralen Seite insertiert.

Die 2,1-Insertion findet in der 1,2–2,1-Insertionsfolge auf der S-Seite des Metallocens, in der 2,1–ethen–1,2 Insertionsfolge aber auf der R-Seite des Metallocens statt. Da die 1,2-Insertion in beiden Fällen auf der R-Seite erfolgt, ergeben sich unterschiedliche relative Stereokonfigurationen der stereogenen Zentren.

1,2-2,1-Insertionsfolge

R - Seite des Metallocens

S - Seite des Metallocens





resultierende Polymerkette





(R,R) meso-Verknüpfung

2,1-ethen-1,2-Insertion



4

Abb. 4.5-14: Insertionsfolgen an $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$

Die 1,2–2,1-Insertion führt zu einer *meso*-Struktur. Dagegen ergibt die 2,1–ethen–1,2-Insertion eine *rac*-Struktur. In diesem Fall lassen sich die Insertionsfolgen also über die Stereochemie unterscheiden. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis werden im ¹³C-NMR Spektrum zwei Signale beobachtet.

Die N2-Strukturen sind hier durch ¹³C-NMR Spektroskopie unterscheidbar. Durch Vergleich zu den Spektren der Polymere, die mit rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ hergestellt wurden, lassen sich die Signale den Strukturen zuordnen.

Tab. 4.5-1: Zuordnung der ¹³C-NMR Signale zu den Insertionsfolgen

		[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂
35,4 ppm	meso	1,2–2,1	1,2-2,1 und 2,1-ethen-1,2
34,6 ppm	rac	2,1-ethen-1,2	

4.5.2.4 Isotopenmarkierung des Styrols

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die einzelnen Insertionsschritte und das Wachstum der Polymerkette zu erhalten, ist die Isotopenmarkierung.

Durch eine *Wittig*-Reaktion von ¹³C-Methyliodid und Benzaldehyd wurde in β -Position ¹³C-markiertes Styrol hergestellt (siehe Abb. 4.5-15). Dem erhaltenen, vollständig markierten Styrol wurde nicht markiertes Styrol zugesetzt. Der genaue ¹³C-Gehalt wurde in einem ¹³C-NMR Experiment bestimmt (siehe Abb. 4.5-16).



Abb. 4.5-15: Wittigreaktion zur Darstellung von ¹³C-markiertem Styrol



Abb. 4.5-16: ¹³C-NMR-Spekten von Styrol und in β -Position markiertem \star Styrol

Dieses in β -Position teilweise markierte Styrol wurde zur Polymerisation mit dem C_Ssymmetrischen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ eingesetzt. Alle S α x–Kohlenstoffe sind dann zu 4,2 % markiert, wenn sie aus einem Styrolmonomer stammen. Ihre Signalintensität im ¹³C-NMR-Spektrum wird vierfach verstärkt.

Abb. 4.5-17 veranschaulicht die Markierung bei den beiden möglichen N2-Strukturen. Das S $\alpha\beta$ -Signal wird nur dann verstärkt, wenn die Struktur durch direkte Verknüpfung zweier Styrolmonomere, also durch eine 1,2–2,1-Insertionsfolge entstanden ist.

1,2-2,1 Insertionsfolge



Abb. 4.5-17: ¹³C-Markierung ★ in den beiden möglichen N2-Strukturen. Nur die 1,2–2,1-Insertionsfolge führt zu einer ¹³C-Markierung der Methylenkohlenstoffe, die das Signal bei 35,2 ppm erzeugen

In Abb. 4.5-18 ist der Methylenbereich des ¹³C-markierten Copolymers abgebildet. Es wurde mit 90 mol% Styrol im Ansatz hergestellt und enthält 24 mol% Styrol. Zur

Berechnung des Styrolgehaltes wurden nur die nicht markierten S β x-Signale herangezogen (analog der auf Seite 46 dargestellten Formel).



Abb. 4.5-18: Methylenbereich des ¹³C-NMR Spektrums des Ethen/(β-¹³C)Styrol-Copolymers links und des nicht markierten Copolymers

Betrachtet wird der Effekt der ¹³C-Markierung auf die Signal bei 35,2 und 34,6 ppm.

Im Vergleich zu dem Spektrum eines nicht markierten Polymers mit der gleichen Einbaurate zeigt sich, daß das *meso*-Signal bei 35,2 ppm verstärkt wird.

Bei einem Styrolgehalt von 24 mol% liegen hier 61 % der Signalintensität bei 35,2 ppm. Bei einem nicht markierten Copolymer mit einem Styrolgehalt von 27 mol% liegen dagegen nur 33 mol% der Signalintensität der N2-Struktur bei 35,2 ppm.

Durch die ¹³C-Markierung des Styrols ist das Signal der N2-Struktur bei 35,2 ppm um den Faktor 3 verstärkt worden.

Damit wird das Ergebnis aus dem letzten Kapitel betätigt. Die *meso*-Struktur wird durch eine 1,2–2,1-Insertionsfolge gebildet.

4.5.3 Quantitative Betrachtung der invertierten Strukturen (N2)

Im letzten Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen der relativen Stereochemie der N2-Struktur und der Insertionsfolge abgeleitet und durch ¹³C-Markierungsexperimente belegt. Nun sollen die Häufigkeiten der *rac-* und *meso-*Verknüpfung quantifiziert werden. Die Metallocene können Gruppen zugeordnet werden, die sich im Anteil der *meso-*Strukturen im Copolymer voneinander unterscheiden. Wie vorher gezeigt, bilden die Metallocene [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und *rac-*[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ die beiden Hauptgruppen. Die C₁-symmetrischen Metallocene werden gesondert betrachtet.

Zunächst ist bemerkenswert, daß sich der *meso*-Anteil nicht mit steigender Einbaurate (x_s) verändert. Alle Copolymere, die mit einem Metallocen bei gleicher Temperatur dargestellt wurden, zeigen – im Rahmen der Auswertegenauigkeit – unabhängig von ihrem Styrolgehalt ein sehr ähnliches Verhältnis von *meso*- und *rac*-Strukturen. Dagegen hat der eingesetzte Katalysator einen großen Einfluß.

C_S-Symmetrie

Tab. 4.5-2 faßt die Ergebnisse der Polymerisationen mit Metallocenen mit enantiotopen Koordinationsstellen zusammen. Copolymere, die mit dem Constrained Geometry Katalysator [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ hergestellt wurden, zeigen ein sehr ausgeglichenes Verhältnis zwischen *meso*-Strukturen (1,2–2,1-Insertionsfolge) und *rac*-Strukturen (2,1–ethen–1,2-Insertionsfolge). Aus der Untersuchung der Methylensequenzlängenverteilung (Kapitel 4.5.1) hat sich außerdem ergeben, daß bei diesem Katalysator ein besonders hoher Anteil von N2-Strukturen gebildet wird.

Bei den Metallocenen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ scheinen die *rac*-Strukturen leicht zu überwiegen. Die 1,2–2,1-Insertionsfolge ist hier anscheinend ungünstiger als die 2,1–ethen–1,2-Insertionsfolge. *A. Zambelli* fand, daß im Fall des Metallocens [MePhC(Cp)(Flu)]ZrCl₂ bei der ersten Insertion die 2,1-Insertion des Styrols häufiger auftritt als die 1,2-Insertion ^[84].

Katalysator	Х _S	meso-Struktur	rac-Struktur	N2-	meso-Anteil
		1,2–2,1	2,1-ethen-1,2	Struktur	[%]
		(35,4 ppm)	(34,6 ppm)	gesamt	
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0.27	0.34	0.60	0.94	36
30°C	0.30	0.80	0.83	1.63	49
	0.34	0.63	1.05	1.68	37
	0.36	0.94	1.04	1.98	47
	0.37	0.72	1.26	1.98	36
	0.44	1.58	1.42	2.00	53
	0.44	1.38	1.54	1.92	47
	0.45	1.14	1.22	2.36	48
	0.46	1.76	1.66	3.42	51
	0.51	2.85	4.49	7.34	39
60°C	0.19	0.63	0.35	0.98	64
	0.35	1.54	0.98	2.52	61
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	0.16	0.39	0.66	1.05	37
30°C	0.23	0.63	0.68	1.31	48
	0.29	2.29	4.59	6.88	33
60°C	0.15	0.46	0.60	1.06	43
[Me ₂ Si(Me ₄ Cp)(N ^{tert} Bu)]	0.13	1.01	0.78	1.79	56
TiCl ₂	0.15	1.12	1.08	2.20	51
30°C	0.19	1.55	1.42	2.97	52
	0.30	3.25	2.88	6.13	53
	0.31	3.25	3.13	6.38	51
	0.34	4.23	3.72	7.95	53
60°C	0.14	0.97	1.01	1.98	49
	0.20	1.78	1.92	3.70	48
	0.35	4.07	3.15	7.22	56
	0.52	9.96	9.67	19.63	51

Tab. 4.5-2:Anteile der *meso-* und *rac-*Verknüpfung an der N2-Struktur beiMetallocenen mit enantiotopen Koordinationsstellen

Interessanterweise zeigen die Copolymere, die bei 60°C mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden, mit 60% einen deutlich angestiegenen *meso*-Anteil gegenüber den bei 30°C hergestellten Polymeren. Dies kann daran liegen, daß die Energien der Übergangszustände der Insertion von der *si*-Seite (geringere Energie) und der *re*-Seite (höhere Energie) relativ eng beisammen liegen. Durch die Temperaturerhöhung könnte so die 2,1-Insertion nach einer 1,2-Insertion leichter möglich werden. Dafür spricht, daß die Intensität des NMR-Signals der *rac*-Verknüpfung bei einem Copolymer, das bei 60°C hergestellt wurde und 35 mol% Styrol enthält, ähnlich der eines bei 30°C erhaltenen Copolymers ist (0,98 und 1,00), während andererseits die Intensität der *meso*-Verknüpfung von 0,6 bei 30°C auf 1,5 bei 60°C steigt.

Es ist aber auch eine andere Erklärung möglich: *T. Arai* hat andere Beobachtungen für diesen Katalysator auf Kettenwanderungsfehler zurückgeführt ^[88]. Eine Kettenwanderung ohne Insertion (Epimerisierung) führt dazu, daß sich bei einem C_S-symmetrischen Katalysator die Stereochemie für die nächste Insertion umkehrt. Dann wird auch eine 2,1– ethen–1,2-Insertionsfolge zu einer *meso*-Struktur führen.

Dieser Temperatureffekt wird bei Copolymeren, die mit $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ hergestellt werden, nicht beobachtet, obwohl *T. Arai* den Kettenwanderungsfehler auch für dieses Metallocen findet.

C₂-Symmetrie

Das Metallocen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ repräsentiert die zweite Hauptgruppe, die hier untersucht wird. Es weist homotope Koordinationsstellen auf. Damit erfolgen die Styrolinsertionen auf beiden Seiten mit denselben Präferenzen und aufgrund der Symmetrie sind auch die 1,2–2,1 und 2,1–ethen–1,2-Insertionsfolgen nicht in ihrer Stereochemie zu unterscheiden. Das wurde bereits in Kapitel 4.5.2.2 ausführlich dargestellt. Es werden nahezu ausschließlich *meso*-Strukturen beobachtet (siehe Tab. 4.5-3). Über den Mechanismus, der bei der Polymerisation mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ vorliegt, kann anhand dieser Ergebnisse keine Aussage getroffen werden.

Katalysator	X _S	<i>meso</i> -Struktur (35,4 ppm)	<i>rac</i> -Struktur (34,6 ppm)	<i>meso</i> -Anteil [%]
rac-[Me ₂ C(Ind) ₂]ZrCl ₂	0.06	0.37	0	100
30°C	0.14	0.60	0	100
	0.28	1.82	0	100
	0.41	3.66	0	100
	0.48	4.85	0	100
60°C	0.07	0.41	0	100
	0.19	1.49	0	100
	0.32	3.06	0.33	90
	0.46	5.01	0	100
	0.51	6.09	0	100

Tab. 4.5-3:Anteile der *meso-* und *rac-*Verknüpfung an der N2-Struktur bei
Copolymeren des Metallocens *rac-*[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂

C₁-Symmetrie

$[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$

Für dieses Metallocen wurden ebenfalls Kraftfeldrechnungen von *M. Arndt-Rosenau* durchgeführt. Wie bei dem Metallocen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ erfolgt die 1,2-Insertion bevorzugt "down" und die 2,1-Insertion bevorzugt "up" (siehe Kapitel 4.5.2.1). Der 3-Phenylsubstituent reduziert zusätzlich die Symmetrie zu C₁ und die Insertionsseiten sind diastereotop. Die substituierte und die unsubstituierte Seite unterscheiden sich in ihrem Insertionsverhalten.

Aus den Kraftfeldrechnungen ergibt sich, daß die Styrolinsertion bevorzugt auf der unsubstituierten Seite 2,1-,,up" erfolgt. Auf der substituierten Seite ist sie ungünstiger und 1,2-,,down". Damit sind für dieses Metallocen viele 2,1-Insertionen und bei hohen Anteilen Styrol im Ansatz eine alternierende Struktur zu erwarten.

Katalysator	Х _S	meso-Struktur	rac-Struktur	N2-	meso-Anteil
		1,2–2,1	2,1-ethen-1,2	Struktur	[%]
		(35,4 ppm)	(34,6 ppm)	gesamt	
[Me ₂ C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	0.28	1.05	0.68	1.73	61
30°C	0.31	1.55	0.57	2.12	73
	0.32	1.86	0.64	2.50	74
	0.32	1.63	0.97	2.60	63
	0.38	3.29	0.92	4.21	78
	0.51	4.30	1.55	5.85	74
	0.51	4.42	1.57	5.99	74
0°C	0.33	1.30	0.53	1.83	71

Tab. 4.5-4:Anteile der *meso-* und *rac-*Verknüpfung an der N2-Struktur bei
Copolymeren des Metallocens [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂

Bei Copolymeren des Metallocens [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ überwiegt der Anteil der *meso*-verknüpften N2-Struktur mit 60-70 % deutlich und unabhängig von der Temperatur.

In Abb. 4.5-19 ist dargestellt, daß mit dem zusätzlichen Kriterium der 2,1-Insertion auf der unsubstituierten und der 1,2-Insertion auf der substituierten Seite die 1,2–2,1-Insertionsfolge möglich ist, während die 2,1–ethen–1,2-Folge deutlich ungünstiger ist. In diesem Fall muß eine der beiden Styrolinsertionen entgegen der auf der jeweiligen Seite bevorzugten Insertionsrichtung erfolgen.

Die in Tab. 4.5-4 zusammengefaßten Daten belegen, daß diese Präferenz für die 1,2–2,1-Insertionsfolge gegenüber der 2,1–ethen–1,2-Insertionsfolge bei 70 % liegt.

Da auch bei 0°C dieser Wert erhalten wird, kann angenommen werden, daß bei 30°C Kettenwanderungsfehler keine wesentliche Rolle spielen und die Stereoselektivität der Insertionen relativ hoch ist.



Abb. 4.5-19: Insertionsfolgen am C₁-symmetrischen [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂.
S = substituierte Seite; U = unsubstituierte Seite.
Die dunkel hinterlegten Insertionen erfolgen entgegen der energetisch bevorzugten Insertionsrichtung

Die Analyse der Methylensequenzlängenverteilung hat für dieses Metallocen ergeben, daß im Vergleich zu dem unsubstituierten [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂, die N2-Strukturen und die N3-Strukturen häufiger auftreten. (Kapitel 4.5.1)

In beiden Fällen ist die Ursache darin zu suchen, daß die 2,1-Insertionen auf der unsubstituierten Seite des Metallocens stattfinden und dort im Verhältnis zur Etheninsertion weniger benachteiligt sind, als an den enantiotopen Koordinationsstellen des [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂.

$[Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2$

Das Metallocen [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ erzeugt ein Copolymer, das wie das Copolymer des C₂-symmetrischen *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ fast ausschließlich das der *meso*-N2-Struktur zuzuordnende Signal im ¹³C-NMR aufweist.

Die Koordinationsstellen des C₁-symmetrischen Metallocens sind diastereotop. Daher muß hier ein anderer Mechanismus zu der *meso*-Verknüpfung führen als beim *rac*- $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$.

Katalysator	XS	<i>meso</i> -Struktur (35,4 ppm)	<i>rac</i> -Struktur (34,6 ppm)	<i>meso</i> -Anteil [%]
$[Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2$	0.22	0.17	0.04	80
30°C	0.37	2.10	0	100
	0.36	2.36	0	100

Tab. 4.5-5:Anteile der meso- und rac-Verknüpfung an der N2-Struktur bei dem
Metallocen [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂

Zunächst soll die Insertion auf der "geschlossenen" Seite des Metallocens betrachtet werden. Die Polymerkette wird die günstigste Position auf der "offenen" Seite einnehmen. Damit ist wie in den vorherigen Beispielen auf der geschlossenen Seite die 1,2-"down"-Styrolinsertion am günstigsten. Die 2,1-Insertion sollte bei beiden möglichen Anordnungen ("up" und "down") sehr ungünstig sein, da jeweils ein Phenylring des Liganden in den Quadranten ragt.

Bei der Insertion auf der "offenen" Seite des Metallocens muß sich die Polymerkette auf der "geschlossenen" Seite befinden. Beide Quadranten sind sterisch gleichermaßen durch einen Phenylring besetzt und damit beide ungünstig für die Polymerkette. Damit wird die Styrolinsertion selbst der ausschlaggebende Faktor. Das Styrol nimmt den günstigsten Raum während der Insertion in Anspruch. Die 2,1-Insertion des Styrols erfolgt wie zuvor "up". Die 1,2-Insertion erfolgt jetzt ebenfalls "up".

Erfolgt die Polymerisation unter strenger Kettenwanderung, wird die 1,2–2,1-Folge erzeugt, indem das Styrol mit unterschiedlichen prochiralen Seiten insertiert wird (Abb. 4.5-20). Es entsteht eine *meso*-Struktur. Auch bei der 2,1–ethen–1,2-Insertionsfolge erfolgen die Styrolinsertionen auf der offenen Seite des Metallocens mit unterschiedlichen prochiralen Seiten. Damit wird in jedem Fall eine *meso*-Verknüpfung erzeugt.



```
Abb. 4.5-20: Insertionsfolgen am [Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2
G = geschlossene Seite, O = offene Seite
```

Kommt es bei der Polymerisation verstärkt zu Kettenwanderungsfehlern, bei denen die Polymerkette von der geschlossenen Seite zurück auf die offene Seite wandert, ohne daß eine Insertion stattfindet, werden ebenfalls nur *meso*-Verknüpfungen erhalten. Die Styrolinsertionen erfolgen dann immer auf der offenen Seite und damit die 1,2- und die 2,1-Insertion von unterschiedlichen prochiralen Seiten.

4.6 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, daß die Geometrie des Metallocens einen deutlichen Einfluß auf die Mikrostruktur ausübt und damit auch auf die Polymereigenschaften, wie Einbauraten, Molmassen und Kristallinität.

Die Zirconocene können über die Ligandstruktur so optimiert werden, daß sie den Constrained Geometry Katalysator sogar in einzelnen Polymereigenschaften übertreffen. So konnte mit *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ ein bei niedrigen Styrolgehalten im Ansatz ein höherer Styrolgehalt erzielt werden. Derselbe Katalysator führt zu alternierenden, kristallisierbaren Sequenzen, die mit dem CGC nicht erzeugt werden können.

Insbesondere hinsichtlich der Molmassen der Polymere und der Temperaturstabilität des Katalysators können die Zirconocene allerdings kaum mit dem CGC konkurrieren.

Die Möglichkeit, die Mikrostruktur zu verändern, erlaubt es auch, Erkenntnisse über den Mechanismus der Polymerisation zu gewinnen. Daher sollen hier noch einmal einige Eigenschaften der erhaltenen Copolymere vor dem Hintergrund der Mikrostruktur, das heißt ihrer Methylensequenzlängenverteilung und der Stereochemie der N2-Struktur diskutiert werden.

Die Methylensequenzlängenverteilung des rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ weist als einzige auch N1-Strukturen auf. Dieses Metallocen erlaubt also auch die Blockbildung des Styrols und es ist somit nicht verwunderlich, daß hier die höchsten Einbauraten der untersuchten Zirconocene erzielt werden konnten. Neben der N1-Struktur tritt auch die N2-Struktur auf. *L. Oliva* fand vor kurzem für das Zirconocen rac-[CH₂(3-^{tert}Bu-1-Ind)₂]ZrCl₂ in weit größerem Ausmaß Blockstrukturen mit bis zu 10 Styroleinheiten ^[89]. Er konnte zeigen, daß die Polymerisation durch die großen ^{tert}Butylsubstituenten regioregulär abläuft (1,2-Insertion); N2-Strukturen traten nicht auf.

Die N2-Struktur erlaubt im Fall des *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation. Aufgrund der Symmetrie des Metallocens wird in jedem Fall eine *meso*-Verknüpfung erhalten, unabhängig davon, ob es sich um eine 1,2–2,1- oder eine 2,1–ethen–1,2-Insertionsfolge handelt oder zwischen den Insertionen

Kettenwanderungsfehler auftreten. Auch ein reiner Retentionsmechanismus führt zu der gleichen N2-Struktur.

Dagegen erweist sich die Stereochemie der N2-Struktur als wertvolles Werkzeug, um das Insertionsverhalten des [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ genauer zu untersuchen. Aus Kraftfeldrechnungen ist die Bevorzugung der 2,1-Insertion gegenüber der 1,2-Insertion des Styrols ableitbar. Im letzen Kapitel wurde ausführlich diskutiert, wie diese Bevorzugung der 2,1-Insertions auf der unsubstituierten Seite des Metallocens dazu führt, daß die N2-Struktur hauptsächlich aus der Insertionsfolge 1,2–2,1 stammt. Gleichzeitig werden besonders viele alternierende Strukturen gebildet.

Während [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ zu einem sehr ähnlichen Copolymerisationsdiagramm führen, werden bei der genaueren Betrachtung der Mikrostruktur große Unterschiede deutlich, die direkt auf den Mechanismus zurückzuführen sind.

Vor diesem Hintergrund lassen sich auch die Molmassen, die beim $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ deutlich höher als beim $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ sind, verstehen. Die Bevorzugung der 2,1-Insertion führt zu mehr N3-Strukturen und zu mehr N2-Strukturen, die vor allem aus der 1,2–2,1-Insertionsfolge stammen. Die kinetische Auswirkung ist eine relative Erhöhung der Insertions- gegenüber der Abbruchgeschwindigkeit im Vergleich zu dem $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$. Dies spiegelt sich in den Molmassen wider.

Alle untersuchten Katalysatorsysteme erzeugen bei hohem Styrolgehalt der Polymere relativ hohe Anteile alternierender Sequenzen. Ein Schmelzpunkt, der auf die Kristallisation dieser Strukturen zurückzuführen ist, wurde allerdings nur bei *rac*-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ beobachtet.

T. Arai hat die Stereochemie der alternierenden Sequenzen genauer betrachtet und kommt zu dem Schluß, daß sie nur bei C_2 -symmetrischen Katalysatoren stereoregulär ist. Dafür kommen – wie bei der N2-Strukur – zwei Erklärungsansätze in Frage:

- Bei einem vorliegenden Kettenwanderungsmechanismus ist die Styrolinsertion bei C_ssymmetrischen Katalysatoren nicht stereoselektiv.
- Es kommt in großem Ausmaß zu Kettenwanderungsfehlern (Backskips). Dies bleibt bei C₂-symmetrischen Katalysatoren ohne Auswirkung auf die N3-Struktur, die hier in

jedem Fall isotaktisch ist. Bei C_s-Symmetrie wird die N3-Struktur stereoirregulär. Diese Erklärung wird auch von *T. Arai* gegeben.

Um den Mechanismus der Polymerisation besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Die Frage, ob ein ultimate oder penultimate Effekt vorliegt muß über die Bestimmung von Co- bzw. Terpolymerisationsparametern beantwortet werden. Diese sollten für die C₁-symmetrischen Polymere für beide Seiten des Metallocens analog des TSAM-Modells (Two Site Alternating Mechanism) berechnet werden.

Über die Berechnung der Copolymerisationsparameter für einen Retentionsmechanismus, also die ausschließliche Insertion des Styrols auf der offenen Seite des Metallocens beispielsweise beim [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂, könnte auch der Backskip-Mechanismus nachgewiesen, bzw. ausgeschlossen werden.

5 Ethen/Styrol/Octen/Dien-Polymerisation

5.1 Einleitung

Technische Elastomere zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine niedrige Glasübergangstemperatur bei einer amorphen Struktur aufweisen. Die Festigkeit wird durch Vernetzung (z.B. durch Vulkanisation) erreicht.

Um Ethen/Styrol-Copolymere als vernetzbare Elastomere einsetzen zu können, muß als drittes Monomer ein Dien verwendet werden. Dessen freie Doppelbindung kann nach der Polymerisation mit Schwefel vulkanisiert werden.

J. V. Seppälä untersuchte die Copolymerisation von Ethen und nichtkonjugierten Dienen ^[104, 105]. *R. Mülhaupt* untersuchte die Terpolymerisation mit 1,5-Hexadien, wobei es zur Ringbildung kommt ^[106].

Sowohl *R. Mühlhaupt* als auch *T. C. Chung* führten Polymerisationen mit α-Olefinen als Termonomer durch ^[107, 108]. *T. C. Chung* synthetisierte mit dem Constrained Geometry Katalysator Elastomere auf Basis von Ethen/Propen/*p*-Methylstyrol-Terpolymeren und Ethen/Octen/*p*-Methylstyrol-Terpolymeren.

5.2 Zielsetzung

Dieser Teil der Arbeit wurde im Rahmen der Hochschulkooperation "Homopolymerisation von Dienen und Copolymerisation mit Styrol und Ethylen" durchgeführt.

Es soll untersucht werden, ob sich Ethen/Styrol-Copolymere durch zusätzlichen Einbau einer Dienkomponente als vernetzbare Elastomere nutzen lassen.

Problematisch ist hier die Glasübergangstemperatur der Ethen/Styrol-Copolymere, die mit dem Styrolgehalt deutlich ansteigt. Es ist daher notwendig, die Glasübergangstemperatur zu verringern. Hier kann Octen als weiteres Monomer verwendet werden. Es senkt die Glasübergangstemperaturen der Polymere und stört gleichzeitig die Kristallisation. Ziel ist also die Herstellung von Quartärpolymeren, die neben Ethen und Styrol ein Dien als vernetzungsfähige Komponente und Octen zur Absenkung des Glaspunktes enthalten. Die Polymere sollen 10-20 w% Styrol und 2-5 w% eines Diens enthalten. Die Glasübergangstemperatur dieser amorphen Polymere sollte unterhalb –20°C liegen.

Um den Einfluß der jeweiligen Terpolymerkomponente auf die Eigenschaften des Polymers zu untersuchen wurden zunächst Ethen/Styrol/Octen- und Ethen/Styrol/Dien-Terpolymere hergestellt.

5.3 Ethen/Styrol/Octen-Terpolymere

Aus der Ethen/Octen-Copolymerisation ist bekannt, daß Octen im Copolymer zu relativ niedrigen Glasübergangstemperaturen führt. Ethen/Octen-Copolymere sind ab einem Comonomergehalt von etwa 15 mol% amorph und zeigen Glasübergangstemperaturen von -65°C bis -50°C ^[98].

5.3.1 Auswahl der Katalysatorsysteme

Aufgrund der Ergebnisse der Ethen/Styrol-Copolymerisationen wurden die Metallocene [Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂, [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ ausgewählt. Diese Katalysatoren bauen Styrol relativ gut in die Polymerkette ein, und die mit ihnen hergestellten Ethen/Styrol-Copolymere weisen ausreichen hohe Molmassen auf. Diese Katalysatoren wurden zunächst in Ethen/Styrol/Octen-Terpolymerisationen getestet. In Tab. 5.3-1 sind die Polymerisationsergebnisse zusammengefaßt.

	X _S	X O	\mathbf{x}_{E}	W _S	W _O	W_{E}	T_g	T _m	M _η
							[°C]	[°C]	[g/mol]
3-PhCp	0,07	0,10	0,83	0,17	0,27	0,56	-46	90	46 000
Ср	0,13	0,21	0,66	0,24	0,42	0,33	-45	85	30 000
CGC	0,28	0,19	0,53	0,44	0,33	0,23	-17		90 000

Tab. 5.3-1: Ergebnisse der Ethen/Styrol/Octen-Terpolymerisationen

3-PhCp = $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$, Cp = $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$, CGC = $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ x: molarer Anteil des Monomers im Polymer (Molenbruch), w: Gewichtsanteil des Monomers im Polymer

Im Gegensatz zur Ethen/Styrol-Copolymerisation zeigen die Zirconocene $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ hier deutliche Unterschiede in dem Einbau der Monomere. Während im Falle von $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ 13 mol% Styrol in das Terpolymer eingebaut werden, wird bei Einsatz des $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ das Styrol durch das zusätzliche Octen verdrängt. Hier wird etwa die Hälfte des Styrols durch Octen ersetzt.

Am geeignetsten zeigt sich das [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂. Hier wird das Octen zusätzlich eingebaut, ohne den Styrolgehalt merklich zu verringern.

Um den Effekt des Octens im Terpolymer auf die Glasübergangstemperatur zu verdeutlichen, wurden die Glasübergangstemperaturen von Ethen/Styrol-Copolymeren mit gleichem Styrolgehalt zum Vergleich herangezogen. In dem entsprechenden Terpolymer ersetzt das Octen also einen Teil der Etheneinheiten (Abb. 5.3-1).

Die mit den Katalysatoren $[Me_2C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ hergestellten Terpolymere zeigen Glasübergangstemperaturen um $-45^{\circ}C$. Sie enthalten weniger Styrol als Octen und weisen geringe kristalline Anteile auf. Ethen/Styrol-Copolymere mit entsprechendem Styrolgehalt zeigen deutlich höhere Glasübergangstemperaturen von $-24^{\circ}C$ bzw. $-18^{\circ}C$ und sind ebenfalls teilkristallin. Das mit $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ hergestellte Polymer enthält 28 mol% Styrol und 19 mol% Octen und ist amorph. Durch das zusätzliche Octen wird die Glasübergangstemperatur von 2°C auf –17°C abgesenkt.

Die Metallocene $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ eignen sich somit am besten für die Ethen/Styrol/Octen-Terpolymerisation. Alle weiteren Versuche wurden mit diesen Metallocenen durchgeführt.



Abb. 5.3-1: Glasübergangstemperaturen von Polymeren der drei Katalysatoren. Zum Vergleich sind die Glasübergangstemperaturen von Ethen/Styrol-Copolymeren angegeben, die den gleichen molaren Styrolgehalt, bzw. den gleichen molaren Ethengehalt aufweisen

5.3.2 Variation der Octenmenge

Mit dem Metallocen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen bei konstanter Styrol- und Ethenmenge das Volumen an Octen variiert wurde. So soll untersucht werden, wie stark Octen die Glasüberganstemperatur absenkt und somit zur Regulierung dieser eingesetzt werden kann.

Polymerisationsbedingungen:

-	Styrol/Ethen-Verhältnis:	9:1
-	Octenvolumen:	0,5 - 8 ml
-	MAO - Menge:	100 mg /100 ml
-	Katalysatormenge:	$4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
-	Polymerisationstemperatur:	30°C
-	Polymerisationszeit:	60 - 150 min

Octen	X _S	Х _О	x _E	W _S	W _O	W _E	Tg	Μη	Aktivität
[ml]							[°C]	[g/mol]	[1]
0,5	0,23	0,04	0,73	0,49	0,09	0,42	-16	73 000	300
1	0,21	0,04	0,75	0,47	0,09	0,44	-18	55 000	150
2	0,21	0,08	0,71	0,43	0,18	0,39	-23	38 000	100
4	0,18	0,12	0,70	0,36	0,27	0,37	-33	29 000	150
8	0,18	0,23	0,59	0,31	0,42	0,27	-42	19 000	70

 Tab. 5.3-2:
 Ergebnisse der Ethen/Styrol/Octen-Terpolymerisation bei Variation der Octenmenge

[1] $kg_{Pol}/(mol_{Zr} \cdot h \cdot mol_{Mon}/I)$

Die Polymere weisen Octengehalte von 4 bis 24 mol% bzw. 9 bis 42 w% auf. Der Molenbruch des Styrols wird gleichzeitig leicht verringert. Die Molmassen werden durch den zusätzlichen Octeneinbau abgesenkt (von 73 000 auf 19 000 g/mol). Alle hergestellten Polymere sind amorph.

Es konnte gezeigt werden, daß sich die Glasübergangstemperatur bei einem Styrolgehalt der Polymere von etwa 20 mol% auf Werte zwischen -10° C (für das reine E/S Copolymer) und -42° C einstellen lässt (Abb. 5.3-2).



Abb. 5.3-2: Einfluß des molaren Octengehaltes im Polymer auf die Glasübergangstemperatur der Terpolymere
5.4 Ethen/Styrol/Octen/Dien-Quartärpolymere

5.4.1 Einfluß der Monomere

Um den Einfluß der Monomere ENB und Octen auf den Einbau aller Monomere und auf die Glasübergangstemperatur zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen zu den Monomermengen an Styrol und Ethen zusätzlich Octen, ENB oder Octen+ENB in den Ansatz gegeben wurden.

Die Monomerkonzentrationen betrugen:

Styrol: 0,7 mol/l Ethen: 0,1 mol/l Octen: 0,4 mol/l ENB: 0,1 mol/l

In Abb. 5.4-1 ist der Einfluß der beiden zusätzlichen Monomere Octen und ENB, sowie ihr gemeinsamer Einfluß auf die Einbaurate der Monomere am Beispiel von $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere sind ebenfalls angegeben.

Jedes zusätzliche Monomer senkt die Einbaurate des Styrols weiter ab. Im Quartärpolymer wird zusätzlich deutlich, daß Octen und ENB auch gegenseitig ihren Einbau limitieren.

Die Glasübergangstemperatur beträgt für das Ethen/Styrol-Copolymer –18°C. Durch den zusätzlichen Einbau von ENB steigt sie auf –10°C, obwohl der Styrolgehalt dieses Polymers geringer ist. Durch den Einbau von Octen sinkt die Glastemperatur auf –45°C. Ein gewisser Anteil dieses Ergebnisses ist jedoch dem verringerten Styrolgehalt zuzuschreiben.

Das Quartärpolymer weist schließlich eine Glasübergangstemperatur von $-25^{\circ}C$ auf.



Abb. 5.4-1: Einbau der Monomere Styrol, Octen und ENB und die Glasübergangstemperatur der erhaltenen Polymere

Es konnte gezeigt werden, daß im Vergleich zu dem entsprechenden Ethen/Styrol-Copolymer das ENB wie erwartet zu einem Ansteigen der Glasübergangstemperatur und der Zusatz an 1-Octen zu einer deutlichen Verringerung der Glasübergangstemperatur führt. Über die eingesetzte Menge an 1-Octen läßt sich die Glasübergangstemperatur in einem gewissen Bereich "einstellen".

5.4.2 Variation der Styrol- und der 1-Octenmenge

Mit den Katalysatoren [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂/ MAO wurden Versuche bei zwei verschiedenen 1-Octenmengen mit jeweils variierter Styrolmenge durchgeführt.

Die Monomergehalte wurden so variiert, daß bei unterschiedlichem Styrolgehalt (0,4; 0,5; 0,6 mol/l) das Verhältnis der anderen Monomere Ethen/Octen/ENB von 7/2/1 bzw. 7/1/1 beibehalten wurde. Die Gesamtmonomerkonzentration betrug jeweils 1mol/l.

#*	X _S	X _E	Xo	X_{ENB}	Styrol [ml]	Octen [ml]	ENB [ml]	Ethen [bar]	c _{gesamt} [mol/l]
		7	1	1					
a30	0,40	0,47	0,07	0,07	18,5	4,2	3,6	4,0	1
b30	0,50	0,39	0,06	0,06	23,1	3,5	3,0	3,3	1
c30	0,60	0,31	0,04	0,04	27,7	2,8	2,4	2,7	1
c60	0,60	0,31	0,04	0,04	27,7	2,8	2,4	3,8	1
		7	2	1					
d30	0,40	0,42	0,12	0,06	18,5	7,5	3,2	3,6	1
e30	0,50	0,35	0,10	0,05	23,1	6,2	2,7	3,0	1
f30	0,60	0,28	0,08	0,04	27,7	5,0	2,2	2,4	1
f60	0,60	0,28	0,08	0,04	27,7	5,0	2,2	3,4	1
g60	0,60	0,3	0,08	0,02	27,7	5,3	1,1	3,6	1

 Tab. 5.4-1:
 Versuchsbedingungen zur Quartärpolymerisation

* Bezeichnung erfolgt nach Styrolgehalt und Monomerverhältnissen im Ansatz (a-f) und der Temperatur (30°C oder 60°C)

weitere Polymerisationsbedingungen:

Gesamtvolumen:	400 ml Toluol
MAO - Menge:	100 mg /100 ml
Katalysatormenge:	1.10 ⁻⁶ bis 5.10 ⁻⁶ mol

Die Ergebnisse der Quartärpolymerisationen sind in den folgenden Tab. 5.4-2 und Tab. 5.4-3 zusammengefaßt.

#*	W _S	W _{ENB}	W _{CH2} ^[1]			Tg	T _m	Μη	Aktivität
				W _O	W _E	[°C]	[°C]	[g/mol]	[2]
cpflu_a30	9	17	74	14	60	-21	75	120 000	800
cpflu_b30	14	16	70	13	57	-20	67	120 000	900
cpflu_c30	20	14	66	12	54	-21	62	100 000	400
cpflu_c60	30	10	60	-	-	-16	81	n.d.	400
cpflu_d30	8	14	78	20	58	-24	65	95 000	700
cpflu_e30	13	12	75	20	55	-24	60	93 000	500
cpflu_f30	19	12	69	-	-	-26	49	75 000	300
cpflu_f60	18	13	69	-	-	-22	72	n.d.	600

Ergebnisse mit dem Katalysator [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO Tab. 5.4-2:

* Bezeichnung erfolgt nach Katalysator (cpflu = [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂) und experimentellen Bedingungen aus Tabelle 2

[1] Summe des Ethen und Octengehaltes, [2] = kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l)

#*	WS	W _{ENB}	W _{CH2} ^[1]			Τ _g	T _m	Μη	Aktivität
				W _O	W_{E}	[°C]	[°C]	[g/mol]	[2]
cgc_a30	11	12	77	18	59	-23	68	350 000	300
cgc_b30	14	11	75	19	56	-24	64	470 000	600
cgc_c30	11	20	69	16	53	-20	60	n.b.	200
cgc_c60	16	5	79	-	-	-21	63	n.b.	7700
cgc_d30	9	10	81	30	51	-31	53	210 000	300
cgc_e30	14	8	78	30	48	-32	40	380 000	400
cgc_f30	22	11	77	26	51	-30	30	380 000	600
cgc_f60	19	5	76	-	-	-27	47	n.b.	4500
cgc_g60	21	3	76	24	52	-30	58	260 000	5700

Tab. 5.4-3:	Ergebnisse mit de	m Katalysator	[Me ₂ Si(Me ₄ Cp)	(N ^{tert} Bu)]TiCl ₂ /MAO
-------------	-------------------	---------------	---	---

* Bezeichnung erfolgt nach Katalysator (cgc = [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂) und experimentellen Bedingungen aus Tabelle 2 [1] Summe des Ethen und Octengehaltes, [2] = $kg_{Pol}/(mol_{Zr} \cdot h \cdot mol_{Mon}/l)$

5.4.2.1 Monomergehalte

Die Gewichtsprozente der Monomere im Polymer konnten über ¹³C-NMR-Spektroskopie und ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt werden. Die Ergebnisse beider Methoden zeigen relativ gute Übereinstimmung.

Die Monomergehalte der Polymere, die mit den beiden Katalysatorsystemen hergestellt wurden, sind in Abb. 5.4-2 und Abb. 5.4-3 dargestellt.



Abb. 5.4-2: Zusammensetzung der Polymere des [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂in w%

Durch Erhöhung des Molenbruchs Styrol im Ansatz kann der Styrolgehalt der Polymere entsprechend erhöht werden. Bei beiden Katalysatoren, [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂, gehen dabei die Gewichtsanteile des Octens und des ENBs im Polymer leicht zurück. Betrachtet man die Polymerisationen bei höherem Octengehalt im Ansatz, fällt auf, daß der Gewichtsanteil des Styrols fast an den mit geringerem Octenanteil im Ansatz herankommt. Dagegen wirkt sich der gesteigerte Octengehalt auf das ENB stärker aus. Hier wird ein Rückgang der Werte um 3-4 w% bewirkt.

Im Vergleich der Katalysatorsysteme führt der Constrained Geometry Katalysator zu einem höheren Octengehalt der Polymere als das Zirconocen. Vor allem die Gewichtsanteile des ENBs liegen hier niedriger, während mit beiden Systemen ähnliche Styrolgehalte erzielt werden.



Abb. 5.4-3: Zusammensetzung der Polymere des [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂in w%

5.4.2.2 Schmelz- und Glasübergangstemperaturen

Die thermischen Übergänge T_g und T_m wurden aus den zweiten Aufheizkurven der DSC-Diagramme bestimmt. In Abb. 5.4-4 sind die Glasübergangstemperaturen der Polymere, die mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ bei Temperaturen von 30°C bzw. 60°C hergestellt wurden, dargestellt. Sie liegen bei -20°C bzw. -25°C abhängig vom Octengehalt.



Abb. 5.4-4: Glasübergangstemperaturen der Polymere, die bei 30°C mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden. 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)



Abb. 5.4-5: Glasübergangstemperaturen der Polymere, die bei 30°C mit [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)] TiCl₂ hergestellt wurden. 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)

Die Polymere, die mit [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ dargestellt wurden, besitzen einen höheren Octengehalt und daher niedrigere Glasübergangstemperaturen von -24°C bis - 30°C.

Bei allen hergestellten Polymeren können Schmelzpunkte detektiert werden. Die Kristallinitäten sind jedoch relativ gering. Es wäre zu untersuchen, ob nach einer Vulkanisation die Kristallinität weiterhin auftritt.

5.4.2.3 Molmassen

Die Molmassen wurden viskosimetrisch und unter Verwendung der *Mark-Houwink*-Konstanten von PE bestimmt. In Abb. 5.4-6 und Abb. 5.4-7 sind sie in Abhängigkeit des Styrolgehaltes im Ansatz und des Octengehaltes dargestellt.

Die Molmassen der Polymere, die mit dem Constrained Geometry Katalysator erhalten wurden, liegen mit 200 000 bis 480 000 g/mol deutlich über denen derer, die mit dem Zirconocen erhalten wurden. Im zweiten Fall wurden 75 000 bis 120 000 g/mol erreicht. Mit beiden Katalysatoren gehen die Molmassen bei erhöhtem Octengehalt etwas zurück.



Abb. 5.4-6: Molmassen der Polymere, die bei 30°C mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ erhalten wurden 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)



Abb. 5.4-7: Molmassen der Polymere, die bei 30°C mit [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ erhalten wurden. 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)

5.4.2.4 Aktivitäten

In Abb. 5.4-8 und Abb. 5.4-9 sind die Aktivitäten dargestellt, mit denen die verwendeten Katalysatoren die Quartärpolymerisation katalysieren.



Abb. 5.4-8: Aktivitäten des Zirconocens [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ bei 30°C. 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)



Abb. 5.4-9: Aktivitäten des CGC $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ bei 30°C. 7:1:1 (hell) und 7:2:1 (dunkel)

Das Zirconocen [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ liefert moderate Aktivitäten, die mit höherem Styrolanteil und höherem Octenanteil im Ansatz zurückgehen. Durch Temperaturerhöhung läßt sich die Aktivität leicht steigern.

Während die Aktivitäten des $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl_2$ bei 30°C Polymerisationstemperatur sogar unter denen des $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ liegen, führt bei diesem System die Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu einem großen Aktivitätssprung. Bei 60°C wird die Quartärpolymerisation mit Aktivitäten von 8 000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l) bzw. bei höherem Octengehalt mit 4 000 kg_{Pol}/(mol_{Zr}·h·mol_{Mon}/l) katalysiert.

5.5 Diskussion

Die Katalysatorsysteme [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO und [Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)] TiCl₂/MAO sind in der Lage, Ethen, Styrol, Octen und ENB zu Quartärpolymeren umzusetzen.

Die Analyse der Zusammensetzung gelang durch NMR-Methoden (¹H und ¹³C).

Mit beiden Katalysatoren konnten vernetzbare Polymere hergestellt werden, die einen Styrolgehalt von 10 bis 20 w% bei einer Glasübergangstemperatur von unter -20° C aufweisen. Die Polymere enthalten mehr als 5 w% ENB.

Ein erhöhter Einbau an Styrol führt zu einem verringerten Einbau an Octen und ENB. Ein höherer Octengehalt führt zu einer niedrigeren Glasübergangstemperatur der Polymere. Die Quartärpolymere Polymere weisen Schmelztemperaturen von 40-80°C mit relativ geringen Schmelzenthalpien auf.

[Me₂Si(Me₄Cp)(N^{tert}Bu)]TiCl₂ zeigt ein besseres Einbauverhalten gegenüber 1-Octen als [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂, während der Einbau von ENB und Styrol bei beiden Katalysatoren vergleichbar ist. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere, die mit dem Constrained Geometry System hergestellt wurden, liegen daher niedriger als bei den Polymeren, die mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hergestellt wurden. Auch die niedrigeren Schmelzpunkte und die etwas geringeren Kristallinitäten sind in dem höheren Octengehalt begründet.

Insbesondere Versuche bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C belegen die herausragende Stellung des Constrained Geometry Katalysators. Seine Aktivität liegt im Vergleich zu dem zweiten untersuchten System etwa zehnmal höher.

6 Nickelkomplexe mit Phosphinliganden

6.1 Einleitung

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des EU-Network Programms POLYCAT in der Arbeitsgruppe von Prof. Ernesto Carmona am CSIC Centro Superior de Investigaciones Científicas in Sevilla, Spanien, unter der Leitung von Dr. Juan Campora angefertigt.

In dieser Arbeitsgruppe werden Komplexe der späten Übergangsmetalle, beispielsweise des Rhodiums und Iridiums synthetisiert und ihre Reaktion mit verschiedenen Substraten wie Carbonylverbindungen untersucht. Die Gruppe um Dr. Campora beschäftigt sich insbesondere mit Komplexen des Nickels und des Palladiums, die Imin- oder Phosphinliganden enthalten. Kationische und neutrale elektronenarme Komplexe werden auch zur Polymerisation von Ethen, Norbornen, Styrol und α -Olefinen eingesetzt.

Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle

Späte Übergangsmetalle dienen in einer ganzen Reihe von Umsetzungen als Katalysator [109].

Nickelsalze sind in Verbindung mit Aluminiumalkylen in der Lage, Ethen zu n-Buten zu dimerisieren. Dieser "Nickel-Effekt" ^[110] wurde von *G. Wilke* auch zur Oligomerisierung von Butadien eingesetzt ^[111]. In Anlehnung an Wilkes Arbeiten entwickelte *Y. Chauvin* ebenfalls auf Nickel basierende Katalysatorsysteme, die Propen und n-Buten dimerisieren ^[112, 113]. Der "Dimerisol"-Prozeß wird zur Herstellung von Octanzahlverbesserern und Weichmacherolefinen genutzt.

Der "Shell Higher Olefin Process" (SHOP) zur Oligomerisierung von Ethen zu linearen α -Olefinen (C4-C30) ist in diesem Zusammenhang das wichtigste technische Verfahren [114, ^{115]}. Die verwendeten Katalysatorsysteme wurden von *W. Keim* entwickelt und enthalten einen chelatisierenden P-O-Liganden, der die quadratisch planare Koordination des Nickels begünstigt. Die Steuerung der Kettenlänge erfolgt durch Variation der organischen Substituenten am Phosphor und der Alkylbrücke zwischen P und O.



Abb. 6.1-1: SHOP-Katalystor

Im SHOP-Verfahren wird die Tatsache genutzt, daß die Kettenabbruchreaktion (β -Hydrideliminierung) bei späten Übergangsmetallen energetisch vergleichsweise günstig ist. Zudem kann das eliminierte α -Olefin über eine π -Rückbindung gut stabilisiert werden. Um die Katalysatoren zur Polymerisation einsetzen zu können, muß genau dies verhindert werden.

K.A. Ostoja-Starzewski entwickelte Nickelkomplexe mit PO-Ylid-Liganden, mit denen Ethen zu verzweigten und linearen Produkten polymerisiert werden kann ^[116].

E. Drent synthetisierte kationische Palladiumphosphin-Komplexe, die durch schwach koordinierende Anionen wie Tetraphenylborat BPh₄⁻ stabilisiert werden. Mit ihnen können Ethen und CO copolymerisiert werden ^[117, 118].



Abb. 6.1-2: Anionenstabilisierter Pd(II)-Komplex

1995 setzte *M. Brookhart* geeignet substituierte Nickel- und Palladium- α -Diiminkomplexe erfolgreich zur Polymerisation von Ethen, α -Olefinen und cyclischen Olefinen ein ^[59, 119-122]. *Brookhart* et al. zeigten, daß 3 Faktoren für die Polymerisationsaktivität ihrer Komplexe ausschlaggebend sind: 1. Ein stark elektrophiles kationisches Nickel- oder Palladiummetallzentrum. 2. sterisch anspruchsvolle α -Diimin-Liganden und 3. ein nicht koordinierendes Gegenion oder Reagenzien, die ein solches bilden.



Abb. 6.1-3: Typischer Versipol-Komplex. Die aktive Spezies wird z.B. mit MAO erzeugt

Die Ni(II)-α-Diimin Katalysatorsysteme wurden von DuPont unter dem Namen "Versipol" patentiert und haben eine ganze Reihe von Veröffentlichungen nach sich gezogen, die in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt wurden ^[59].

6.2 Zielsetzung

Im Rahmen des EU-Network Programms POLYCAT sollten insbesondere kationische Nickelkomplexe synthetisiert werden, die ohne weitere Aktivierung zur Polymerisation von Ethen eingesetzt werden können. Als Liganden kamen dabei Diphosphine zum Einsatz. Außerdem sollten auch Iminophosphinliganden eingesetzt werden. Die synthetisierten Nickeldibromid-Komplexe wurden für die Polymerisation mit MAO aktiviert.

6.3 Kationische Nickelallylkomplexe mit Diphosphinliganden

E. Carmona et al. haben bereits in den 1980 und 1990er Jahren Mono- und Diphosphinkomplexe des Nickels synthetisiert und deren Reaktivität studiert ^[123, 124]. In jüngerer Zeit setzen sie diese Komplexe auch zur Olefin-Polymerisation ein.

6.3.1 Synthese

Die Komplexe $[(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$, $[(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BAr''_4]^-$, $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ und $(dippm)Ni(CH_2C_6H_4-(m-CF_3)_2)Cl$ wurden durch oxidative Addition ausgehend von Nickel(0) dargestellt.

Dazu wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt (Abb. 6.3-1). In Route A wird der Ligand mit Ni(cod)₂ umgesetzt, darauf folgt die oxidative Addition. In Route B wird der Phosphinligand eingeführt, nachdem die oxidative Addition durchgeführt wurde. Dadurch wird der Verlust von Phosphinligand gering gehalten.



Abb. 6.3-1 Syntheseschema

$[(dippe)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BPh_{4}]^{-}$ und $[(dippe)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BAr''_{4}]^{-}$

Diese Komplexe wurden über die zuvor dargestellte Route B dargestellt. Ni(cod)₂ wurde mit zwei Äquivalenten Trimethylphosphin umgesetzt. Darauf folgte die oxidative Addition der Benzylchloridverbindung.

Im letzten Schritt zum Nickelbenzylchlorid werden die beiden Trimethylphosphinliganden durch das chelatisierende Diphosphin substituiert. Durch diese Vorgehensweise wird nahezu kein Diphosphin verloren, da es erst im letzten, nahezu quantitativen Schritt eingesetzt wird.

Der Nickelbenzylchlorid-Komplex lässt sich leicht isolieren. Er wird dann weiter mit NaBPh₄ oder NaBAr"₄ zu den beiden kationischen Spezies umgesetzt.



Abb. 6.3-2 Synthese von $[(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]+[BPh_4]^-$ und $(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BAr''_4]^-$

$[(dippm)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BPh_{4}]^{-}$

Über Route A wurde $Ni(cod)_2$ direkt mit Diisopropylphosphinomethan umgesetzt. Der erhaltene Komplex (dippm)Ni(cod) wurde aus Petrolether umkristallisiert. Die Reinheit dieser Stufe stellte sich als entscheidend für das Gelingen der folgenden Syntheseschritte heraus.

Durch die oxidative Addition von 4-Chlormethylbenzotrifluorid (2 Åq) wird der Komplex $(dippm)(CH_2C_6H_4-p-CF_3)NiCl$ erhalten. Beim Versuch, diese Stufe zu isolieren, wurde der Benzylchlorid-Komplex immer mit geringen Mengen einer Verunreinigung erhalten, bei

der es sich sehr wahrscheinlich um ein chloridverbrücktes Dimer handelt. Das Produkt konnte ausgehend von dieser verunreinigten Verbindung nicht dargestellt werden.

Daher wurde die oxidative Addition mittels ³¹P-NMR Spektroskopie verfolgt und deren Produkt, sobald es sich gebildet hatte, *in situ* mit einem Überschuß von Natriumtetraphenylborat NaBPh₄ umgesetzt. So konnte $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ erfolgreich isoliert und kristallisiert werden.



Abb. 6.3-3 Synthese von $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$

$(dippm)(CH_2C_6H_3-(m-CF_3)_2)NiCl$

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte analog zu dem zuvor beschriebenen $(dippm)(CH_2C_6H_3-(m-CF_3)_2)NiCl. Ni(cod)_2$ wurde mit dippm umgesetzt. Das isolierte saubere Produkt wurde daraufhin mit zwei Äquivalenten $(m-CF_3)_2C_6H_3CH_2Cl$ versetzt. Dieser *meta*-substituierte Benzylchlorid-Komplex konnte isoliert und aus THF umkristallisiert werden.

Allerdings erwies sich die Verbindung als so stabil, daß der kationische Komplex nicht dargestellt werden konnte. Hier wurden NaBPh₄ und NaBAr $\widetilde{}_4$ vergeblich eingesetzt. Bei Verwendung der Silbersalze AgBPh₄ und AgBAr $\widetilde{}_4$ gelang es nicht die kationische Spezies zu isolieren, bevor Nebenreaktionen den Komplex wieder zerstörten.

6.3.2 Kristallstrukturanalyse

Von dem Komplex $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ konnten Einkristalle erhalten werden, die von E. Alvarez González dankenswerterweise ausgewählt, vermessen und ausgewertet wurden.

 $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit vier Molekülen pro Einheitszelle. Abb. 6.3-4 zeigt die erhaltene ortep-Struktur des Kations.



Abb. 6.3-4: Kristallstruktur des $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+$ Kations. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet

Abb. 6.3-4 belegt die η^3 -Koordination des *p*-(CF₃)-Benzyls und die nahezu quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Nickelzentrums. Der sterische Anspruch der Isopropylgruppen ist relativ gering und lässt die Bildung von oligomeren Produkten bei einer Umsetzung mit Ethen erwarten.

6.3.3 Insertionsreaktionen von [(dippm)(η^3 -CH₂C₆H₄-*p*-CF₃)Ni]⁺[BPh₄]⁻

Die Insertionsreaktionen von Kohlenmonoxid und Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADDM) in den Komplex $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ wurden mit Hilfe der ³¹P-NMR Spektroskopie untersucht.

Reaktion mit ADDM

 $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ wurde mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbosäuredimethylester umgesetzt. Der Fortgang der Reaktion wurde durch ³¹P-NMR beobachtet. Obwohl hauptsächlich ein Produkt gebildet wurde, schlug dessen Isolierung fehl. Abb. 6.3-6 zeigt das ³¹P-NMR Spektrum der Reaktion nach Abkondensieren des Lösungsmittels. ¹H- und ¹³C-NMR sind konsistent mit der Annahme, daß zwei Moleküle des Acetylens insertiert wurden. Solch ein Molekül könnte sich über eine Struktur, wie sie in Abb. 6.3-5 dargestellt ist, stabilisieren.



Abb. 6.3-5: Reaktion von $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ mit ADDM



Abb. 6.3-6: ³¹P-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts

Reaktion mit CO

Die Reaktion von $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ mit Kohlenmonoxid (CO) wurde zunächst in einem NMR-Röhrchen durchgeführt und die Reaktion durch ³¹P-NMR beobachtet. Abb. 6.3-8 zeigt Spektren der Ausgangsverbindung direkt nach Zugabe des CO und nach verschiedenen Reaktionszeiten. Das letzte Spektrum wurde aufgenommen, nachdem die CO Atmosphäre wieder durch Stickstoff ersetzt worden war.



Abb. 6.3-7 Reaktion von $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ mit CO



Abb. 6.3-8: ³¹P-NMR Studie von CO mit $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$

Direkt nach der Zugabe von Kohlenmonoxid werden zwei verschiedene Spezies beobachtet. Verbindung I (wie in Abb. 6.3-8 zugeordnet) zeigt zwei Dubletts bei 42 ppm und –7 ppm. Verbindung II besitzt zwei Dubletts bei 48 ppm und 35 ppm. Abb. 6.3-7 zeigt Strukturvorschläge für die beiden auftretenden Verbindungen.

Mit zunehmender Reaktionsdauer steigt die Intensität der Signale, die Verbindung II zugeordnet wurden, während die Signale der Verbindung I entsprechend abnehmen. Interessanterweise wird die Ausgangsverbindung, nachdem die CO Atmosphäre wieder durch Stickstoff ersetzt wurde, nicht wieder zurückgebildet. Bei der analogen Reaktion des $[(dippe)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]$ mit dem ethylenverbrückten Diphosphin als Ligand ist die Reaktion mit CO reversibel und die Ausgangsverbindung wird zurückgebildet¹.

Zwar steigt auch bei der hier untersuchten dippm-Verbindung das Verhältnis I zu II zunächst wieder an. Mit längerer Reaktionszeit jedoch treten neue Signale im ³¹P-NMR auf, die auf eine Zerstörung hindeuten.

Das Experiment wurde in einem Schlenkrohr unter vollständiger CO Atmosphäre wiederholt. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

¹ Noch nicht veröffentlichte Ergebnisse.

6.3.4 Polymerisationen mit [(dippm)(η^3 -CH₂C₆H₄-*p*-CF₃)Ni]⁺[BPh₄]⁻

Der Nickeldiphosphin-Komplex $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ wurde auch zur Polymerisation von Ethen eingesetzt. Dabei kam ein druckstabiler Glasreaktor zum Einsatz, der über einen Aufsatz mit der Ethenzufuhr verbunden wurde. Ein Ölbad diente zur Regulierung der Temperatur. Die Polymerisationen wurden mit jeweils 20 mg der Katalysatorspezies in 20 ml THF durchgeführt. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen und Drucken jeweils 24h polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Aufpressen des Ethens gestartet.

Polymerisationsbedingungen: 20 mg Katalysator 20 ml THF (CH₂Cl₂) 4 bar Ethen (2 bar, 6 bar) 25°C (40°C, 60°C, 80°C) 24 Stunden, Start durch Aufpressen des Ethens

Nach der Polymerisation wurde der Reaktionsansatz filtriert und so in eine THF-lösliche und eine THF-unlösliche Fraktion aufgeteilt.

Abb. 6.3-9 zeigt eine typische Verbrauchskurve von Ethen, die über den Druckabfall im Ethenvorratsvolumen bestimmt wurde.

Vor allem bei niedrigen Temperaturen wurde eine lange Aktivierungsperiode beobachtet, d.h. erst nach 2-3 Stunden konnte ein Ethenverbrauch festgestellt werden.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte durch eine Aktivierungsreaktion vor der eigentlichen Polymerisation gegeben werden, wie in Abb. 6.3-10 gezeigt.

Bei gaschromatographischen Untersuchungen der THF-Fraktion wird neben den in regelmäßigen Abständen auftretenden Peaks der Ethenoligomere ein weiterer Peak beobachtet, der der möglicherweise entstehenden aromatischen Allylverbindung zuzuordnen sein könnte. Die Verifizierung dieser Annahme durch GC-MS Experimente steht noch aus.



Abb. 6.3-9: Ethenverbrauchskurven bei verschiedenen Temperaturen



Abb. 6.3-10: Möglicher Aktivierungsschritt für die Ethenpolymerisation

6.3.4.1 Polymerisationsergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Polymerisationen bei unterschiedlichen Ethendrücken und unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen aufgeführt.

Tab. 6.3-1: Ergebnisse der Polymerisation von Ethen mit $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$

#	Lösungs-	Т	Ethen	Ethen ∆p _{max} /t [bar] [bar/h]	Ausbeute [g]		
	miller	[°C]	[bar]		gesamt	Oligomer	Polymer
р7	THF	25	2	0,54	0,50	0,26	0,24
p1	THF	25	4	0,65	0,88	0,19	0,69
p6	THF	30	6	0,91	1,04	0,31	0,73
p2	THF	40	4	0,90	0,65	0,28	0,37
р3	THF	60	4	n.b.	0,14	0,10	0,04
p4	THF	60	4	0,77	0,30	0,22	0,08
р5	THF	80	4	n.b.	0,07	0,02	0,05
p8	CH_2CI_2	25	4	n.b.	2,67	0,06	2,61

n.b.: nicht bestimmt

Lösungsmitteleffekt

Beim Übergang von THF zu CH₂Cl₂ wird eine deutliche Aktivitätssteigerung beobachtet. Diese ist möglicherweise auf die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel zurückzuführen. Die Diskussion soll an dieser Stelle jedoch nicht weitergeführt werden, da Angaben zu der Löslichkeit des Ethens in den beiden Lösungsmitteln fehlen.

Variation des Ethendruckes

Abb. 6.3-11 zeigt die Polymerausbeute in Abhängigkeit vom Ethendruck, das heißt auch in Abhängigkeit von der Ethenkonzentration. Mit höherer Ethenkonzentration wird mehr Polymer erhalten. Der maximale Druckabfall im Vorratsgefäß verhält sich wie die Polymerausbeute: je höher der Polymerisationsdruck desto höher ist auch der maximale Druckabfall pro Zeit. Er ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Polymerisation.





Variation der Polymerisationstemperatur

In der Literatur wurden keine Angaben zu der Löslichkeit von Ethen in THF angegeben und daher ist die Ethenkonzentration in den Experimenten unbekannt.

Die Polymerisationen wurden deshalb bei 4 bar Ethendruck durchgeführt.

Generell nimmt die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit ansteigender Temperatur ab. Folglich ist in den Experimenten die Ethenkonzentration bei höherer Temperatur verringert.

In den Experimenten ist also der Effekt der Temperaturerhöhung von dem Effekt der Konzentrationserniedrigung überlagert. Das wird deutlich, wenn man die Polymerausbeute oder den maximalen Druckabfall pro Zeit als Maß für die Geschwindigkeit der Polymerisation betrachtet.

Bei einer Polymerisationstemperatur von 80°C wurde kaum Polymer erhalten. Dies deutet darauf hin, daß der Katalysator nicht temperaturstabil ist. Die geringeren Polymerausbeuten bei 40°C und 60°C gegenüber 25°C können also auch in der Deaktivierung des Katalysators begründet sein.



Abb. 6.3-12 Druckabfall pro Zeit (grau) und Polymerausbeute (schwarz) in Abhängigkeit vom Ethendruck

Mit steigender Polymerisationstemperatur verschiebt sich auch das Verhältnis Oligomerzu Polymerfraktion zugunsten der Oligomere. Das Löslichkeitsverhalten der Polymere wird jedoch möglicherweise auch durch die Polymerisationstemperatur beeinflußt. Dann wäre eine quantitative Aussage aufgrund der Fraktionierung nicht möglich.

Der Rückgang der Molmasse mit der Erhöhung der Polymerisationstemperatur ist aus der Metallocenkatalyse bekannt. Auch eine Verringerung der Monomerkonzentration, wie sie bei der beschriebenen Polymerisationsdurchführung bedingt wurde, führt zu einem Rückgang der Molmasse, da die Monomerkonzentration in die Wachstumsgeschwindigkeit direkt eingeht. Die Geschwindigkeit der β -Hydrideliminierung als wichtigster Abbruchmechanismus ist dagegen nicht von der Monomerkonzentration abhängig.

6.4 Nickelkomplexe mit Iminophosphinliganden

Iminophosphin-Liganden sind zur Darstellung einer ganzen Reihe von Komplexen später Übergangsmetalle verwendet worden. Meist wurden Palladiumkomplexe synthetisiert ^[125], die in vielen Fällen Alkylsubstituenten am Iminstickstoff tragen ^[126-128].

Palladium-iminophosphinkomplexe wurden unter anderem als Katalysatoren zur Umsetzung von Organozinnverbindungen eingesetzt ^[129]. Chirale Iminophosphinliganden wurden von *Y. Suzuki* zur asymmetrischen allylischen Alkylierung genutzt ^[130].

G. Helmchen synthetisierte ebenfalls chirale Iminophosphinliganden zur Herstellung von Palladiumkatalysatoren für asymmetrische Allyl-Substitution ^[131].

Iminophospinkomplexe des Palladiums wurden auch für die Oligomerisierung von Ethen eingesetzt. Es wurde der Einfluß des Liganden auf den Oligomerisierungsgrad untersucht ^[132].

Nickeliminophosphinkomplexe wurden mit Pentafluorophenylliganden dargestellt und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert ^[133].

C.M. Killian et al. beschrieben in einem Patent für Eastman Chem. die Synthese von Iminophosphinkomplexen des Nickels für die Polymerisation von Ethen^[134].

6.4.1 Synthese

Iminophosphinliganden lassen sich, wie in Abb. 6.4-1 dargestellt, auf unterschiedliche Weise synthetisieren. Die Synthesen unterscheiden sich auch darin, wie leicht eine Gruppe variiert werden kann. Soll der Effekt bestimmter Strukturelemente untersucht werden, ist es günstig, diese Gruppen am Ende der Synthese einzuführen, so daß eine einheitliche Vorstufe genutzt werden kann.

In Route A wird die Phosphingruppe im letzten Schritt eingeführt, sie eignet sich also zum Testen verschiedener Phophine.

Route B ist günstig, um die Anilinkomponente zu variieren. Hier werden allerdings nur wenige Phosphine (PPh₂) die Anilinkupplungsreaktion zulassen.



Abb. 6.4-1 Synthesewege für Iminophosphine

Route C kann schließlich favorisiert werden, wenn der Substituent der "Brücke" variiert werden soll. Hier erhebt sich die Frage, in welcher Reihenfolge die einzelnen Schritte durchzuführen wären.

Schließlich wurde die Route A gewählt, obwohl insbesondere die Verbrückung gezielt verändert werden sollte. Im ersten Schritt der Synthese konnten so preisgünstige Chemikalien eingesetzt werden.

Die Einführung des Phosphins über die Substitution des Bromids gelang nicht. Daher wurde das Phosphin unter Verwendung von Palladium über einen Metallacyclus eingeführt. In Abb. 6.4-2 ist die dreistufige Synthese der Liganden dargestellt. Im ersten Schritt wird das Anilin mit der Carbonylverbindung in einer Kondensationsreaktion zum Imin umgesetzt. Im einfachsten Fall des Benzaldehyds gelingt diese Reaktion bereits in Ethanol unter Rückfluß. Zur Umsetzung des Acetophenons und des Benzophenons mußte allerdings TiCl₄ und ein Überschuß der Anilinkomponente angewendet werden. Die Imine wurden durch chromatographisch über eine Flashsäule aufgereinigt.



Abb. 6.4-2: Synthese der Iminophosphinliganden

Zur Einführung des Phosphins wurden die Imine zunächst durch Reaktion mit $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ in Gegenwart von Natriumacetat zu den Palladacyclen umgesetzt. Diese Reaktion ließ sich sehr gut durch IR-Spektroskopie beobachten, da sich die Iminbande deutlich verschiebt.

Die dimeren Palladacyclus-Komplexe wurden in Gegenwart von PPh₃ mit LiPPh₂ in Diethylether umgesetzt und die Produkte wiederum chromatographisch von überschüssigem PPh₃ getrennt.

Die Liganden wurden durch Umsetzung von Dimethoxyethan-Nickeldibromid metalliert.



Abb. 6.4-3: Metallierung der Liganden zum Nickeldibromidkomplex

Auf diese Weise wurden die Komplexe $[o-Ph_2P(C_6H_4)CHN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$, $[o-Ph_2P(C_6H_4)CMeN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$ und $[o-Ph_2P(C_6H_4)CPhN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$ hergestellt.

6.4.2 Polymerisationen

Die Komplexe $[o-Ph_2P(C_6H_4)CHN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$, $[o-Ph_2P(C_6H_4)CMeN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$ und $[o-Ph_2P(C_6H_4)CPhN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$ wurden am Institut für Technische und Makromolare Chemie der Universität Hamburg zur Polymerisation von Ethen eingesetzt. Die Aktivierung erfolgte durch MAO.

6.4.2.1 Polymerisationsergebnisse

Die Ergebnisse der Polymerisationen mit den verschiedenen Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Komplex	T _{Pol} [°C]	c(Ethen) [mol/l]	Aktivität [1]	Mη [g/mol]	T _m [°C]
Н	30	0,233	80	n.b.	n.b.
Ме	30	0,233	30	6 997	117
Ph	0	0,233	10	2 438	(65), 113
Ph	30	0,233	370	4 313	(68),117
Ph	60	0,233	90	5 103	(70), 114

 Tab. 6.4-1:
 Polymerisationsergebnisse mit den Iminophosphinkatalysatoren

[1] $kg_{Pol}/(mol_{Ni}\cdot h\cdot (mol/l)_{Ethen})$

Variation des Substituenten an der Brücke

Die Aktivitäten sind moderat: nur mit dem Phenylsubstituenten wird bei 30°C eine Aktivität von 370 kg_{Pol}/(mol_{Ni}·h·mol/l)_{Ethen}) erreicht. Durch die Veränderung des sterischen Anspruches des Substituenten an dem Iminkohlenstoff wird die Aktivität deutlich beeinflußt. Sie steigt in der Reihenfolge Me<H<Ph

Die Molmassen liegen mit 2000-7000 g/mol noch im Bereich von Oligomeren. Dabei wird die höchste Molmasse mit dem Methylsubstituierten Katalysator erzielt.

Die Schmelztemperaturen liegen bei 113-117°C und damit deutlich niedriger als bei linearem Polyethen. Zudem tritt bei 65-70 °C ein weiterer Schmelzbereich auf, der vor allem beim Polymer des Phenylsubstituierten Katalysators ausgeprägt ist.

¹³C-NMR-Spektroskopie belegt, daß es sich wie vom Schmelzpunkt her erwartet, um ein kurzkettenverzweigtes (SCB) Polymer handelt. Der Mechanismus, durch den diese Verzweigungen entstehen, entspricht wahrscheinlich weitgehend dem, der von Brookhart vorgeschlagen wurde ^[59].

Variation der Temperatur

Am Beispiel des aktivsten Systems (R=Ph) wurde der Einfluß der Polymerisationstemperatur untersucht.

Von 0°C auf 30°C steigt die Aktivität zunächst wie erwartet an. Bei 60°C Polymerisationstemperatur geht sie jedoch stark zurück. Diese Beobachtung läßt sich auf die Deaktivierung des Katalysators bei 60°C zurückführen.

Die Molmassen der Polymere steigen mit der Polymerisationstemperatur an. Die Schmelztemperaturen der Polymere erscheinen dagegen unabhängig von der Polymerisationstemperatur.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Aufgrund der Empfindlichkeit der dargestellten und eingesetzten Katalysatoren und des Methylaluminoxans wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Bei der Synthese und den Polymerisationen wurden getrocknete Lösungsmittel verwendet.

7.1.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996 % verwendet. Eine Nachreinigung erfolgte über eine Oxisorbpatrone der Firma Messer Griesheim.

7.1.2 Lösungsmittel

Toluol wurde mit einer Reinheit von 99,5 % von der Firma Riedel–de-Haën bezogen. Es wurde mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, filtriert und nach dem Entgasen über Molsieb 4 Å und über den BASF-Cu-Katalysator R3-11 geleitet.

Alle weiteren Lösungsmittel wurden mehrfach entgast, mit geeigneten Methoden getrocknet und destilliert, bevor sie zum Einsatz kamen.

Für die ¹H-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen wurden Benzol-d6, Chloroform-d1, Dichlormethan-d2 oder Tetrachlorethan-d2 verwendet, die über Kalziumhydrid getrocknet, abdestilliert und über Molsieb 4 Å gelagert wurden.

Für die ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Messungen an Polymeren wurde Hexachlorobutadien der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad >98 % und 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2 mit einem Deuterierungsgrad von über 99 % der Firma Deutero als Lockmittel verwendet. Für viskosimetrische Messungen diente das Decahydronaphthalin *cis-trans*-Gemisch der Firma Fluka mit einem Reinheitsgrad > 99.5 % als Lösungsmittel. Als Stabilisator wurde 2,6-Di-^{tert}butyl-4-methylphenol der Firma Merck zugesetzt.

7.1.3 Monomere

Das verwendete Ethen wurde von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,8 % bezogen. Zur Entfernung von Spuren von Sauerstoff und Schwefel wurde es über zwei Säulen in den Reaktor geleitet. Die erste Säule enthält Molsieb 4 Å, die zweite Säule ist mit dem BASF-Cu-Katalysator R3-11 gefüllt.

Das für die Polymerisation mit Diphosphin-Nickelkomplexen eingesetzte Ethen wurde ohne weitere Reinigung direkt wie bezogen verwendet.

Das eingesetzte Styrol der Firma Fluka mit einem Reinheitsgrad von >99 % wurde entgast und mehrere Tage unter Lichtausschluß über Kalziumhydrid gerührt. Das Styrol wurde abkondensiert und bei -20 °C und unter Lichtausschluß gelagert, um eine licht- oder wärmeinduzierte Polymerisation zu vermeiden.

Das eingesetzte 1-Octen wurde von der Firma Merck in einer Reinheit von > 96% bezogen. Es wurde entgast, über Natrium getrocknet und abdestilliert.

Das verwendete 5-Ethyliden-2-norbornen wurde als Gemisch der *endo*- und der *exo*-Form mit einer Reinheit \geq 99 % von der Firma Aldrich bezogen, entgast, mit n-Tributyl- aluminium der Firma Witco GmbH gerührt und abkondensiert.

7.1.4 Katalysatoren

Die Synthese von rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ und [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ nach Literaturmethoden wird im folgenden Kapitel 7.2.1 beschrieben.

[Me₂C(3-PhCp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂C(3-cHexCp)(Flu)]ZrCl₂ wurden von Ralf Werner synthetisiert [92, 96] dankenswerter und Weise Verfügung zur gestellt. $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ und wurde von Hans Winkelbach hergestellt^[135], [Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ wurde von S. Dessenne hergestellt. [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ und [Me₂Si(Ind)(Flu)]ZrCl₂ wurden von Inken Beulich synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt [136].

 $[Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ wurde von der Firma Hoechst und $[Me_2Si(N^{tert}Bu)(Me_4Cp)]TiCl_2$ von der Firma Witco GmbH freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Es wurden jeweils toluolische Stammlösungen angesetzt und zur Polymerisation verwendet. Im Fall der schwer löslichen rac-[Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ und [Me₂C(Ind)(Flu)]ZrCl₂ wurde der Stammlösung 100 mg MAO zugesetzt. Die gebildeten Zirconocendimethylverbindungen sind gut löslich.

Lösungen der Iminophosphin-nickeldibromide wurden in Fluorbenzol angesetzt.

7.1.5 Methylaluminoxan (MAO)

Das verwendete Methylaluminoxan (MAO) wurde als 10% ige toluolische Lösung von der Firma Witco erhalten. Es wurde filtriert und das Toluol vollständig abkondensiert, um so die Alterungsprozesse, die in Lösung stattfinden, zu vermeiden. Von dem Cokatalysator wurden toluolische Lösungen mit einem Methylaluminoxangehalt von 100 mg/ml hergestellt und zur Polymerisation eingesetzt.

7.2 Synthesen

Alle Synthesen empfindlicher Substanzen wurden unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte bei bekannten Verbindungen über ¹H-NMR-Spektroskopie. Dazu wurden einige Milligramm der Substanz in einem deuterierten Lösungsmittel gelöst, in ein NMR-Röhrchen überführt und sofort vermessen.

Für phosphorhaltige Liganden und Komplexe wurde die ³¹P-NMR-Spektoskopie genutzt. Zur online-Verfolgung von Reaktionen wurde unter Verwendung der Kanülentechnik eine Probe aus dem Reaktionsgefäß in ein NMR-Röhrchen überführt. In dem NMR-Röhrchen befand sich bereits ein abgeschmolzenes Röhrchen mit einer Mischung aus PPh₃ als Referenz und einem deuterierten Lösungsmittel als Lockmittel.

7.2.1 Synthese der Metallocene

Bis(2-Indenyl)-propan^[137]

Zu einer Suspension von 8g KOH-Pulver in 100 ml DMF wurden langsam 12 ml (100 mmol) frisch destilliertes Inden getropft. Es wurde unter Rückfluß erhitzt. 3,3 ml (50 mmol) Aceton wurde zugetropft und die Reaktionslösung wiederum für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit verdünnter Phosphorsäure neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde aus Diethylether/Hexan 1:1 umkristallisiert. Es wurden nach Filtration 9,5g Ligand erhalten (67%).

1H-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ : 7.37 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.02 (4H, m), 6.57 (2H, t), 3.37 (4H, d), 1.72 (6H, s) ppm.

$rac-[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ ^[49]

5 g Bis(2-Indenyl)-propan (17,6 mmol) wurden in Diethylether suspendiert und bei -79° C mit 22 ml n-BuLi in Hexan (1,6 M, 35,2 mmol) deprotoniert. Die Reaktion wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 4,2 g ZrCl₄ (18 mmol) fest zugegeben und die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-orange-farbene Suspension wurde auf Celite gegeben und mit Fluorbenzol extrahiert. Das Fluorbenzol wurde im Vakuum abkondensiert. Der orange-rot-farbene Rückstand wurde mehrfach mit Diethylether gewaschen und aus Fluorbenzol/Diethylether umkristallisiert. Es wurden 1,07 g isoliert (14 %).

1H-NMR (100 MHz, C_6D_6) δ : 7.40-6.95 (8H, m), 6.77 (2H, dd), 6.51 (2H, d), 3.14 (4H, d) ppm, entsprechend der Literatur.

2-Indenyl-6,6-dimethyl-fulven^[138]

10 ml (85 mmol) frisch destilliertes Inden, 6,3 ml Aceton (85 mmol) und 7 ml frisch destilliertes Pyrrolidin (85 mmol) wurden in 20 ml Methanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wurde mit 15 ml Eisessig versetzt. Es wurde Wasser zugegeben und mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es wurden 12,05 g 2-Indenyl-6,6-dimethylfulven erhalten (90 %).
1H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 8.02-7.94 (1H, t), 7.56-7.42 (3H, m), 7.13-6.99 (2H), 2.62 und 2.49 (6H, d) ppm.

2-Indenyl-2-fluorenyl-propan^[138]

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 5,32 g Fluoren (32 mmol) in 50ml Diethylether auf -10° C gekühlt. Es wurden 20 ml (32 mmol) einer 1,6M Buthyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Es wurde 1h bei Raumtemperatur gerührt. Bei – 10° C wurden 5g (32 mmol) 2-Indenyl-6,6-dimethylfulven in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Wasser zugegeben und mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Pentan wurden 5,2 g 2-Indenyl-2-fluorenyl-propan erhalten (50%).

¹H-NMR (100 MHz, TCE-d2) δ: 7.93 (1H , d), 7.70-7.52 (3H, m), 7.50-6.99 (8H, m), 6.03 (1H, s, br), 4.68 (1H, s), 3.38 (2H), 1.14 (6H, s, br) ppm.

$[Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2^{[138]}$

5 g 2-Indenyl-2-fluorenyl-propan (15,5 mmol) wurden in 100 ml Diethylether suspendiert und mit 19,4 ml n-BuLi in Hexan (1,6 M, 31 mmol) deprotoniert. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 3,78 g ZrCl₄ (16,2 mmol) fest zugegeben und die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Komplex ist schwer löslich. Die violett-farbene Suspension wurde auf Celite gegeben. In einer Soxhlett-Apperatur wurde zunächst mit Diethylether extrahiert und der Extrakt verworfen. Danach wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Beim Abkühlen der CH₂Cl₂-Phase fiel das Produkt aus. Nach Filtration wurden 1,28g als Pulver erhalten (17%).

¹H-NMR (100 MHz, TCE-d2, nur teilweise gelöst) δ: 8.04-6.84^{*} (12H, m), 6.44 (1H), 6.08 (1H), 2.90 (3H, s), 2.57 (3H, s) ppm, entsprechend der Literatur.

^{*} Das Spektrum des Komplexes ist mit Ligand verunreinigt, dies belegen Ligandsignale bei 6,18 ppm, 4,54 ppm und 1,16 ppm. In dem mit * markierten Bereich liegen weitere Signale. Aus den relativen Verhältnissen der Komplex- und Ligandsignale läßt sich errechnen, daß 80% der Lösung in TCE-d2 dem gewünschten Komplex entsprechen, 20% dagegen Ligand sind.

7.2.2 Synthese der Nickelkomplexe

7.2.2.1 Diphosphin-Komplexe

$(PMe_3)_2(\eta^1 - CH_2C_6H_4 - p - CF_3)NiCl$

560 mg Ni(cod)₂ (2,04 mmol) wurden in 50 ml Toluol gelöst und bei -80°C mit 4,07 ml Trimethylphosphan (4,07 mmol) versetzt. Es wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, erneut auf -80°C gekühlt und 0,3 ml p-CF₃C₆H₄CH₂Cl (396 mg, 2,04 mmol) zugegeben. Anschließend wurde für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und das Rohprodukt direkt weiter eingesetzt. Ausbeute: 815 mg (2,01 mmol).

 $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, $C_6D_6)$ δ -17.87 ppm.

$(dippe)(CH_2C_6H_4-p-CF_3)NiCl$

815 mg (PMe₃)₂ (η^1 CH₂C₆H₄-p-CF₃) NiCl (2,01 mmol) wurden in 60 ml Diethylether gelöst und bei -10°C mit 0,62 ml dippe (527 mg, 2 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und sofort zur Trockne eingeengt, um überschüssiges PMe₃ zu entfernen. Es wurde wiederum Diethylether zugegeben, gerührt und zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt weiter umgesetzt. Ausbeute: 1,03 g (2 mmol). ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 18.94, 2.34 ppm.

$[(dippe)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BPh_{4}]^{-}$

510 mg (dippe)(CH₂C₆H₄-p-CF₃)NiCl (0,99 mmol) wurden in wenig THF gelöst. Bei -80°C wurden 339 mg NaBPh₄ (0,99 mmol) zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Evaporieren des THF wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wurde eingeengt, Petrolether zugegeben und im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Nachdem keine Kristallisation beobachtete werden konnte, wurden die Lösungsmittel abkondensiert. Durch Versetzen des Produktes mit Diethylether wurde bei -80°C ein gelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 625 mg (0,77 mmol) 78 %.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ: 84.42, 76.83 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.82 (2H, d), 7.31 (9H), 7.02 (8H, m), 6.88 (4H, m), 6.21 (2H, d), 2.32 (2H, m), 1.88-1.73 (4H, m), 1.58-1.46 (2H, m) 1.31-1,01 (18H, m), 8.82 (6H, dd) ppm.

$[(dippe)(\eta^{3}-CH_{2}C_{6}H_{4}-p-CF_{3})Ni]^{+}[BAr\gamma_{4}]^{-}$

Zu einer Lösung von 520 mg (dippe)(CH₂C₆H₄-p-CF₃)NiCl (1,01 mmol) in wenig THF wurden bei -80°C 895 mg NaBAr^{''}₄ (1,01 mmol) gegeben. (Ar^{''} = 2,6-(CF₃)₂C₆H₄).

Beim Rühren bei Raumtemperatur änderte sich die Farbe von rot nach orange und die Lösung wurde trübe. Das Lösungsmittel THF wurde abkondensiert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die Lösung wurde zentrifugiert, um das NaCl abzutrennen.

Die Etherphase wurde stark eingeengt und mit dem gleichen Volumen Petrolether versetzt und bei Raumtemperatur kristallisiert. Ausbeute: 424 mg (0,315 mmol) 31%.

 $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, $C_6D_6)$ δ 84.28, 76.78 ppm

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.79 (2H, d), 7.63 (9H, m), 7.47 (3H, m), 6.18 (2H, d), 2.36-2.2 (2H, m), 2.04-1.76 (4H, m), 1.71-1.65 (2H, m)1.17-0.97 (18H, m), 8.82 (6H, dd) ppm.

(dippm)Ni(cod)

2 g Ni(cod)₂ (7,3 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei -80° C mit 1,85 ml dippm (1,805 g, 7,3 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmt und etwa 1 Stunde gerührt.

Das Toluol wurde abkondensiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit Petrolether extrahiert und die filtrierten Extrakte eingeengt. Das Produkt wurde im Tiefkühlschrank (bei -20°C) auskristallisiert. Ausbeute: 2,1 g (5,06 mmol) 69%.

 31 P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 17.17 ppm

$(dippm) (CH_2C_6H_4-(m-CF_3)_2)NiCl$

Zu einer Lösung von 290 mg (dippm)Ni(cod) (0,7 mmol) in wenig Toluol wurden bei -80° C 370 mg (*m*-CF₃)₂C₆H₃CH₂Cl (1,4 mmol) gegeben. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 Stunden hatte sich die Farbe nach orange geändert. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und das Produkt mit THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingeengt und im Tiefkühler auskristallisiert. Ausbeute: 230 mg (0,46 mmol) 66%.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ: 8.53 (d, ²J_{PP} = 78,6 Hz), -12.83 (d, ²J_{PP} = 78,6 Hz) ppm. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.72 (3H), 7.39 (2H), 2.06 (4H), 1.56 (4H, m), 1.33 (24H, m).

Reaktion von (dippm) (CH₂C₆H₄-(m-CF₃)₂)NiCl mit NaBPh₄

Bei -80° C wurden zu einer Lösung von 137 mg (dippm) (CH₂C₆H₄-(m-CF₃)₂)NiCl (0,24 mmol) in THF 82 mg NaBPh₄ gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. ³¹P-NMR zeigt die Entstehung des Produktes [(dippm)(η^3 -(CH₂C₆H₄-(m-CF₃)₂)Ni]⁺[BPh₄]⁻. Bei allen Versuchen, das Produkt zu isolieren verfärbte es sich grün und zersetzte sich.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ : 12.50 (d, ²J_{PP} = 62,4 Hz), -7.45 (d, ²J_{PP} = 63,5 Hz) ppm.

$[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$

über (dippm)(CH₂C₆H₄-*p*-CF₃)NiCl

1,08 g (dippm)Ni(cod) (2,6 mmol) wurden in 5ml Toluol gelöst. Bei -80°C wurden 770 µl p-CF₃C₆H₄CH₂Cl (1,013g, 5,2 mmol) zugegeben. Die Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur gerührt und die Bildung des (dippm)(CH₂C₆H₄-p-CF₃)NiCl mit ³¹P-NMR verfolgt. ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 9.42, -11.61 ppm.

Nach 2 Stunden wurde auf -80°C abgekühlt und 1,8 g NaBPh₄ (5,2 mmol) und 10 ml THF zugegeben. Die Reaktion wurde unter 0°C gehalten und mit ³¹P-NMR beobachtet. Alle Lösungsmittel wurden evaporiert, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und über Celite filtriert. Die Lösung wurde eingeengt und das Produkt aus Dichlormethan und Petrolether im Kühlschrank auskristallisiert. Ausbeute: 680 mg (2,13 mmol) 82%.

 $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, C₆D₆) δ 20.22 (d, $^2J_{PP}$ = 44 Hz), 3.80 (d, $^2J_{PP}$ 44 Hz) ppm

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.83 (2H, d), 7.32 (9H), 7.03 (8H, m), 6.88 (4H, m), 6.25 (2H, d), 2.50 (2H, m), 2.32 (2H, m), 2.02 (2H, m), 1.30 (12H, dd), 1.24 (12H, m) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 164.35 (q), 136.29, 133.12, 125.95, 122.09, 111.29, 37.4 (d), 26.7 (dd), 20.9 (t), 19,5 ppm

Reaktion von $[(dippm)(\eta^3 - CH_2C_6H_4 - p - CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ mit ADDM

Eine Lösung von 90 mg [(dippm)(η^3 -CH₂C₆H₄-p-CF₃)Ni]⁺[BPh₄]⁻ (0,115 mmol) in 2ml THF wurde bei –80°C mit 28 µl Acetylendicarbonsäuredimethylester ADDM (0,228 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das THF wurde abkondensiert und ein öliges Produkt erhalten. Es gelang nicht, Kristalle zu erhalten.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 14.47 (d, ²J_{PP} = 109.8 Hz), -19.62 (d, ²J_{PP} = 109.8 Hz) ppm. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.63 (2H, d), 7.35 (10H), 7.1-7.0 (8H, m), 6.95-6.85 (4H, m), 3.86 (3H), 3.85-3.7 (5H), 3.67 (3H), 3.60 (3H), 2.88-2.42 (2H, m), 2.28-2.1 (2H, m), 1.5-1.1 (24H, m) ppm.

Reaktion von $[(dippm)(\eta^3 - CH_2C_6H_4 - p - CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ mit CO

Es wurden 12 mg $[(dippm)(\eta^3-CH_2C_6H_4-p-CF_3)Ni]^+[BPh_4]^-$ in einem NMR-Röhrchen in CD_2Cl_2 gelöst. Durch die Lösung wurde über eine Kanüle für 30 Sekunden CO geleitet. Die Reaktion wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurden zwei Produkte beobachtet. Die NMR-Signale lassen sich über die Kopplungskonstanten einander zuordnen.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 47.7 (d, ²J_{PP} 19,4 Hz), 42.2 (d, ²J_{PP} 49,9 Hz), 34.7 (d, ²J_{PP} 18,6 Hz), -7.2 (d, ²J_{PP} 49,9 Hz) ppm.

7.2.2.2 Iminophosphin-Komplexe

$o-Ph_2P(C_6H_4)CHN(2,6-iPr_2-C_6H_3)$

0,325 ml 2-Diphenylphosphinbenzaldehyd (0,5 g, 1,72 mmol) und 0,325 ml Diisopropylanilin (0,305 g, 1,72 mmol) wurden mit Ethanol für 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde durch DC verfolgt. Beim Abkühlen fiel das Produkt aus. Ausbeute: 0,56 g (1,25 mmol) 72%.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ [ppm]:-16.35 ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.3 (1H,s, CHN), 7.5 (1H, m), 7.44-7.18 (12H, m), 7.08 (3H, m), 6.93 (1H, m), 2.74 (2H, m, CH), 0.99 (12H, d, CH₃) ppm.

$(C_6H_5)CRN(2,6-iPr_2-C_6H_3) R = Me, Ph$

10 mmol des jeweiligen Ketons und 4,7 ml Diisopropylanilin (4,43 g, 25 mmol) wurden in 8 ml Toluol gemischt und bei -80°C mit einer Lösung von 550 µl TiCl₄ (0,95 g, 5 mmol) in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktion wurde für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf basisches Al₂O₃ gegeben und mit Ethylacetat eluiert. Die Lösung wurde stark eingeengt und das Produkt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 98:2) gereinigt.

R= *Me* [10 mmol]: 1,17 ml Acetophenon (1,2 g), Ausbeute 1,533 g (5,5 mmol) 55%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.98 (2H, d), 7.44 (3H, s, br), 7.10-7.05 (3H,

m), 2.67 (2H, m, CH), 2.02 (3H, s, MeCN), 1.08 (12H, m, CH₃). IR (Nujol) 1633 cm⁻¹

R = Ph [10 mmol]: 1,82 g Benzophenon, Ausbeute: 2,23g (6,7 mmol) 67%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.72 (2H), 7.51-6.74 (10H, m), 2.79 (2H, m, CH), 1.07 (6H, CH₃), 0.88 (6H, CH₃) ppm. IR (Nujol) 1639 cm⁻¹

$o-Ph_2P(C_6H_4)CRN(2,6-iPr_2-C_6H_3) R = Me, Ph$

Eine Suspension von Pd(CH₃CN)₂Cl₂ und Natriumacetat in THF wurde bei -80°C mit dem Liganden versetzt. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Palladacyclus durch Filtration isoliert.

R=Me [1,35 mmol]: 337 mg (C₆H₅)CMeN(2,6-iPr₂-C₆H₃), 350 mg Pd(CH₃CN)₂Cl₂, 110 mg NaOCOCH₃; IR (Nujol) 1581 cm⁻¹

R= Ph [1,39 mmol]: 485 mg (C_6H_5)CPhN(2,6-iPr₂- C_6H_3), 360 mg Pd(CH₃CN)₂Cl₂,

127 mg NaOCOCH₃, IR (Nujol) 1599 cm⁻¹

Der Palladacyclus wurde mit 2 Äquivalenten Triphenylphosphin in Diethylether suspendiert und bei 0°C ein Überschuß an LiPPh₂ zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung auf Al₂O₃ gegeben. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether eluiert und säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Ether 90:10).

R=Me 1,35 mmol [Pd], 656 mg PPh₃ (2,5 mmol), 8,8 ml 0,25M LiPPh₂-Lsg (2,2 mmol) Ausbeute: 235 mg (0,5 mmol) 40%.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: -12.04 ppm.

R= Ph 1,4 mmol [Pd], 734 mg PPh₃ (2,8 mmol), 11,2 ml =0,25M LiPPh₂-Lsg. (2,8 mmol) Ausbeute: 320 mg (0,61 mmol) 44%.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: -9.91 ppm.

$[o-Ph_2P(C_6H_4)CHN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$

200 mg des Liganden (0,445 mmol) und 95 mg (dme)NiBr₂ (0,44 mmol) wurden auf -80°C gekühlt und 10 ml Dichlormethan zugegeben. Die Reaktion wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde evaporiert und der Feststoff mit Petrolether und Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde in Dichlormethan aufgenommen und wenig Diethylether zum Kristallisieren zugegeben. Ausbeute: 225 mg (0,336 mmol) 76%.

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6) charakteristische Signale: δ 26.02 (1H), 23.46 (4H), 19.90 (2H), 8.91 (1H), 5.41 (br, 5H), 2.37 (12H, CH(CH_3)_2), -1.7 (3H), -3.37 (1H), -10.22 (2H), -15.62 (1H) ppm.^{*}

$[o-Ph_2P(C_6H_4)CMeN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$

100 mg des Liganden (0,216 mmol) und 46 mg (dme)NiBr₂ (0,21 mmol) wurden bei -80°C mit 10 ml Dichlormethan versetzt und 6h bei Raumtemperatur gerührt. Das Dichlormethan wurde abkondensiert und der Feststoff mit Petrolether gewaschen. Das Produkt wurde aus Dichlormethan/Petrolether kristallisiert. Ausbeute: 102 mg (0,149 mmol) 71%.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) charakteristische Signale δ: 25.14, 23.90, 17.74, 11.95, 10.16, -4.44, -6.50, -15.04, -22.04, -26.14 ppm.^{**}

$[o-Ph_2P(C_6H_4)CPhN(2,6-iPr_2-C_6H_3)]NiBr_2$

260 mg des Liganden (0,49 mmol) und 105 mg (dme)NiBr₂ (0,48 mmol) wurden bei Raumtemperatur in 10 ml Dichlormethan über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether zum Kristallisieren versetzt. Ausbeute: 215 mg (0,289 mmol) 60%.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) charakteristische Signale: δ 23.56 (2H), 22.77 (1H), 21.58 (4H), 19.68 (2H), 9.34 (1H), 5.67 (br), -1.75 (3H), -3.68 (1H), -5.15 (1H), -14.48 (2H), -21.83 (1H) ppm.^{*}

^{*} Eine vollständige Zuordnung der Protonen der paramagnetischen Verbindung gelang nicht.

^{**} Schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, daher nicht integrierbar.

7.2.3 Synthese von ¹³C-Styrol

¹³C-markiertes Iodmethan wurde von der Firma Aldrich bezogen und direkt zur Synthese eingesetzt. Benzaldehyd wurde vor Gebrauch destilliert.

19 g (70 mmol) Triphenylphosphin wurden in 150 ml Toluol gelöst. 10 g (70 mmol) Methyliodid (¹³C-markiert) wurden über eine Spritze zugegeben. Es wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Es wurden 28 g (69 mmol) Wittigsalz erhalten (98 % Ausbeute).

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 1,7g Natriumhydrid (70 mmol) in 100 ml DMSO auf 80°C erhitzt. Es wurde auf –10°C gekühlt und das in DMSO suspendierte Wittigsalz zugetropft. Die gelbe Lösung wurde in einem lauwarmen Wasserbad 10 min gerührt. Über einen Tropftrichter wurden 7 ml Benzaldehyd (69 mmol) langsam zugetropft und für eine Stunde auf 80°C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen. Die neutralisierte Lösung wurde mit Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet, eingeengt und im Vakuum destilliert. Es wurden 3,3 ml markiertes (*) Styrol erhalten (29 mmol) 42%.

¹³C-NMR (100,13 MHz, CD₃Cl) δ: 139.24, 138.6 (CH), 130.4 (m), 129.8 (p), 128.1 (o), *115.93 (CH₂).

7.3 Polymerisationen

Allgemeines

Die Co-, Ter- und Quartärpolymerisationen wurden in einem Semibatch-Verfahren durchgeführt, das heißt, die flüssigen Monomere wurden vorgelegt und nur das gasförmige Monomer Ethen während der Polymerisation nachdosiert. Zur Berechnung des Ethendruckes wurden Löslichkeitsdaten aus der Literatur herangezogen und angenommen, daß die Löslichkeit von Ethen in den flüssigen Monomeren etwa der in Toluol entspricht. Die Gesamtmonomerkonzentration wurde nach Möglichkeit bei 1 mol/l konstant gehalten. Da das Ethen gegenüber den anderen Monomeren deutlich besser insertiert wird, wurde das Mengenverhältnis der Monomere während der Polymerisation kaum verändert und die Polymerisationen beendet, bevor eines der Monomere zu 10 mol% umgesetzt worden war. Der Einfluß der Metallocenmenge, der Menge des Cokatalystors MAO und des daraus resultierenden Al/Zr-Verhältnisses wurden von Schauwienold ^[139] ausführlich untersucht. Auf dieser Grundlage wurde bei allen Versuchen die MAO-Konzentration mit 200mg/100ml konstant gehalten und die Metallocenmenge entsprechend der Aktivität variiert.

Ethen/Styrol-Copolymerisationen mit den Ansatzzusammensetzungen $x_s = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 0.98$ durchgeführt. Die Styrolkonzentration betrug dabei maximal 22ml/200ml Gesamtvolumen (0,98 mol/l), um die Bildung von aPS zu verhindern.

Apparaturen

Alle Ethen/Styrol Copolymerisationen sowie die Ter- und Quartärpolymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem 11-Autoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Der temperierbare Reaktor aus Borsilikatglas erlaubt ein Arbeiten bei Drücken bis zu 6 bar.

Der Reaktor wird mit einer Stahlhalterung druckdicht unter den Reaktordeckel angeschraubt und mit einem Thermostaten der Firma Lauda verbunden.

Gerührt wird mit einem über eine Magnetkupplung angetriebenen Rührer bei 400 U/min. Im Reaktordeckel befinden sich mehrere Ein- und Auslaßventile für Gase, ein Direkteinlaß für Toluol und ein mit einem Septum abgedichtetes Kugelventil, durch das ebenfalls Flüssigkeiten eingefüllt werden können, sowie ein Manometer und eine Thermometerhülse.



Abb. 7.3-1: Schema des Polymerisationsautoklaven

Für die Ethenpolymerisationen mit Nickeldiphosphinen wurde in Sevilla ein druckstabiles Glasrohr, das über einen Aufsatz mit dem Ethenvorratsvolumen verbunden wurde, verwendet. Die Polymerisation wurde mit einem Magnetrührer gerührt und mithilfe eines Ölbades temperiert.

Der Aufbau der Apparatur, die zum Messen des Ethensverbrauchs genutzt wurde, ist in Abb. 7.3-2 schematisch dargestellt.



Abb. 7.3-2: Schema des verwendeten Reaktors

7.3.1 Durchführung der Polymerisationen

Büchi-Autoklav

Vor jedem Versuch wurde der Reaktor auf Dichtigkeit geprüft, mindestens 1 Stunde bei 90 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

Der Thermostat wurde auf die Polymerisationstemperatur eingeregelt.

Der Reaktor wurde im Argongegenstrom mit Toluol, den flüssigen Monomeren und der toluolischen Methylaluminoxanlösung (100 mg/ml) befüllt. Unter Rühren wurde Ethen aufgepresst und nach Sättigung wurde durch Einspritzen der Katalysatorlösung die Polymerisation gestartet. Ethen wurde über einen Druckminderer nachdosiert.

Da sich die Monomerzusammensetzung des Ansatzes im Falle der Co- und Terpolymerisationen laufend ändert, wurden die Reaktionen so früh abgebrochen, daß der Umsatz der nicht nachdosierten Komponenten jeweils 10 mol% nicht überstieg. Die Polymerisation wurde durch Einspritzen von 5 ml Ethanol abgebrochen, die Ethenzufuhr geschlossen und der Überdruck abgelassen.

Die Reaktionslösung wurde über Nacht mit einer 10 %igen Lösung von Salzsäure in einem Wasser-Ethanol-Gemisch gerührt. Dabei werden Katalysatorreste herausgelöst.

Die organische Phase wurde in einem Schütteltrichter mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Das Polymer wird durch Zugabe von Ethanol ausgefällt, über einen Büchnertrichter abfiltriert und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Glasrohr (Sevilla)

In einem Glasrohr mit aufschraubbaren Druckkopf wurden in der Glovebox 20 mg des kationischen Nickelkomplexes eingebracht. Der Katalysator wurde in 20 ml Lösungsmittel (THF oder CH₂Cl₂) gelöst. Die Apparatur wurde an die Ethenzuleitung angeschlossen und die Polymerisation durch Aufpressen des Ethens gestartet. Daraufhin wurde ein Ventil zwischen der Gasflasche und einem Ethen Reservoir geschlossen. Zu Beginn des Versuches betrug der Druck in diesem Vorratsgefäß 22 bar. Während der Polymerisation wurde Ethen aus dem Reservoir über einen Druckminderer nachdosiert. Der Ethenverbrauch wurde über den Druckverlust des Ethenvorrats gemessen.

Die Polymerisation wurde durch Ablassen des Ethens und Öffnen des Reaktionsgefäßes beendet. Die Polymerisationslösung wurde filtriert und so in einem THF- (bzw. CH₂Cl₂-) löslichen und einen THF- (bzw. CH₂Cl₂-) unlöslichen Teil aufgetrennt. Diese Fraktionen wurden getrennt voneinander untersucht.

7.4 Polymeranalytik

7.4.1 NMR-Spektroskopie

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Bruker-MSL-300- und einem Bruker Ultrashield 400-Spektrometer bei 300 bzw. 400 MHz aufgenommen.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-MSL-300-Spektrometer bei 75,47 MHz, bzw. mit dem Bruker Ultrashield 400-Spektrometer bei 100,13 MHz aufgenommen.

Jeweils 50 bis 300 mg Polymer wurden in Hexachlorobutadien gelöst. Als Lockmittel und Referenzsubstanz wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂ zugesetzt. Breitbandentkoppelte, waltz16 entkoppelte und Igated Spektren wurden bei 100°C aufgenommen und mit dem mit dem WIN-NMR-Programm der Firma Bruker ausgewertet.

7.4.2 Differential Scanning Calorimetry DSC

Zur Bestimmung der Schmelz- und Glasübergangstemperatur wurden DSC-Messungen wurden an einer DSC 821^e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Zur Kalibration wurden Indium ($T_m = 156,6^{\circ}C$), Cyclopentan ($T_m = -93.9^{\circ}C$) und Wasser ($T_m = 0.0^{\circ}C$)verwendet. Für eine Messung wurden 1-3 mg Probensubstanz in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und bei einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgeheizt, stark abgekühlt und erneut aufgeheizt. Der Meßbereich reichte von -50°C bis 150°C. Konnte der Glasübergang nur schwer detektiert werden, wurde die Messung mit 20 mg Polymer wiederholt.

Die Daten der zweiten Aufheizkurve wurden mit der zum Gerät gehörigen Star^eSoftware ausgewertet. Der Schmelzpunkt wurde aus dem Peakmaximum bestimmt. Die Glasübergangstemperatur wurde aus dem Mittelpunkt der Stufe abgelesen.

7.4.3 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Molmassen wurden mit einem Ubbelode-Viskosimeter (Kapillare 0a, K = 0,005) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Decahydronaphthalin verwendet, das mit 1g/12,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol stabilisiert war.

Für die Messungen wurden ca. 50-80 mg Polymer in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei 120°C gelöst und heiß filtriert. Nach zweimaligem Ausspülen der Kapillare mit der zu untersuchenden Polymerlösung wurde diese bei 135°C vermessen.

Die Durchlaufzeiten der Polymerlösungen sowie des mit Stabilisator versetzten Lösungsmittels wurden mehrfach mit einem Viskoboy der Firma Lauda bestimmt.

Die Grundlage des Meßprinzips ist die relative Viskositätserhöhung durch das gelöste Polymer gegenüber dem reinen Lösungsmittel. Unter der Annahme gleicher Dichten des Lösungsmittels und der Polymerlösung gilt für die spezifische Viskosität η_{spez}

$$\eta_{\rm spez} = \frac{(t-t_0)}{t_0}$$

Aus ihr ergibt sich der die reduzierte Viskosität durch

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spez}}{c}$$

Die reduzierte Viskosität ist von der Konzentration der gelösten Makromoleküle abhängig. Die Extrapolation gegen die Konzentration null ergibt den Staudinger-Index [η].

$$\left[\eta\right] = \lim_{c \to 0} (\eta_{red}) \,.$$

Mithilfe der Schulz-Blaschke-Beziehung kann der Staudinger-Index aus einer einzigen Messung bestimmt werden ^[140]:

$$[\eta] = \eta_{red} / (1 + k_{SB} * \eta_{spez})$$

Zwischen der so bestimmten intrinsischen Viskosität und dem viskosimetrischen Molmasse besteht nach *Mark* und *Houwink* folgende Beziehung:

$$[\eta] = K * M_{\eta}^{a}$$

. .

Der Faktor a enthält Information über die Form des Polymers in Lösung. Die Konstante K ist abhängig von der Molmassenverteilung.

Da die Mark-Houwink Konstanten für Ethen/Styrol-Copolymere sowie für die Ter- und Quartärpolymere nicht vorliegen, wurden die Konstanten für Polyethen (K = $4,06 \cdot 10^{-2}$, a = 0,725) verwendet.

8 Literaturverzeichnis

- 1. Foxley, D., *Chemie & Industrie*, (1998) 305.
- 2. Ziegler, K., Angew. Chem., 64, (1952) 323.
- 3. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., Angew. Chem., 67, 10 (1955) 541.
- Natta, G., Pino, P., Corradini, P., Danusso, F., Mantica, E., Mazzanti, G., Moraglio, G., J. Am. Chem. Soc., 77, 3 (1955) 1709.
- 5. Natta, G., Angew. Chem., 68, 6 (1956) 393.
- 6. Ullmann's Encycl. Polym. Sci. Vol A21, **21**, (1992) 488.
- 7. Breslow, D.S., Newburg, N.R., J. Am. Chem. Soc., 79, 9 (1957) 5072.
- 8. Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G., Lanzo, R., Chim. Ind., 39, (1957) 1032.
- 9. Reichert, K.H., Meyer, K.R., Makromol. Chem., 169, (1973) 163.
- 10. Long, W.P., Breslow, D.S., *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 463.
- Andresen, A., Cordes, H.G., Herwig, J., Kaminsky, W., Merck, A., Mottweiler, R., Pein, J., Sinn, H., Vollmer, H.J., *Angew. Chem.*, 88, 10 (1976) 689.
- 12. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.J., Woldt, R., Angew. Chem., 92, (1980) 396.
- 13. Sinn, H., Kaminsky, W., Adv. Organomet. Chem, 18, (1980) 99.
- 14. Kaminsky, W., Nachr. Chem. Tech. Lab, 29, (1981) 373.
- 15. Herwig, J., Kaminsky, W., Polym. Bulletin, 9, (1983) 464.
- 16. Jordan, R.F., Bajgur, C.S., Willett, R., Scott, B., J. Am. Chem. Soc., **108**, (1986) 7410.
- Jordan, R.F., LaPointe, R.E., Bajgur, C.S., Echols, S.F., Willett, R., J. Am. Chem. Soc., 109, (1987) 4111.
- 18. Patat, F., Sinn, H., Angew. Chem., 70, 8 (1958) 496.
- 19. Ziegler, K., Angew. Chem., 70, 9 (1959) 623.
- 20. Cossée, P., J. Catal., 3, (1964) 80.
- 21. Arlman, E.J., J. Catal., 3, (1964) 89.
- 22. Arlman, E.J., Cossée, P., J. Catal., 3, (1964) 99.
- 23. Eisch, J.J., Pombrik, S.I., Zheng, G.X., Macromol. Symp., 66, (1993) 109.

- 24. Farina, M., *Macromol. Symp.*, **89**, (1995) 489.
- 25. Razavi, A., Peters, L., Nafpliotis, L., Vereecke, D., Den Dauw, K., Atwood, J.L., Thewald, U., *Macromol. Symp.*, **89**, (1995) 345.
- Razavi, A., Vereecke, D., Peters, L., Den Dauw, K., Nafpliotis, L., Atwood, J.L., in Fink, G., Mülhaupt, R., and Brinzinger, H.-H. (Eds.), "Ziegler Catalysts", 1995, Springer Verlag, Berlin, 111.
- 27. Prosenc, M.H., Janiak, C., Brintzinger, H.H., Organometallics, 11, (1992) 4036.
- 28. Grubbs, R.H., Coates, G.W., Acc. Chem. Res., 29, (1996) 85.
- 29. Weiss, H., Ehrig, M., Ahlrichs, R., J. Am. Chem. Soc., 116, (1994) 4919.
- 30. Woo, T.K., Fan, L., Ziegler, T., Organometallics, 13, (1994) 2252.
- 31. Lohrenz, J.C.W., Woo, T.K., Fan, L., Ziegler, T., J. Organomet. Chem., **497**, 7 (1995) 91.
- 32. Fan, L., Harrison, D., Deng, L., Woo, T.K., Swerhone, D., Ziegler, T., *Can. J. Chem.*, **73**, (1995) 989.
- 33. Lohrenz, J.C.W., Woo, T.K., Fan, L., Harrison, D., Margl, P., Ziegler, T., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, (1996) 391.
- 34. Tait, P.J.T., *Chain Polymerization*, in Eastmond, G. C., *et al.* (Eds.), "Comprehensive Polymer science", 1989, Pergamon Press Oxford, 1.
- 35. Buschermöhle, M., Dissertation, Universität Hamburg (1987).
- Wild, F.R.W.P., Zsolnai, L., Huttner, G., Brintzinger, H.H., J. Organomet. Chem.,
 232, (1982) 233.
- 37. Wild, F.R.W.P., Wasiucionek, M., Huttner, G., Brintzinger, H.H., J. Organomet. Chem., 288, (1985) 63.
- 38. Kaminsky, W., Külper, K., Brintzinger, H.H., Wild, F.R.W.P., *Angew. Chem.*, **97**, 3 (1985) 507.
- 39. Ewen, J.A., Jones, R.L., Razavi, A., Ferrara, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, (1988) 6255.
- 40. Ewen, J.A., J. Am. Chem. Soc., 106, 11 (1984) 6355.
- 41. Kawamura-Kuribayashi, H., Koga, N., Mokuruma, K., J. Am. Chem. Soc., **114**, (1992) 8687.
- 42. Kaminsky, W., in Kricheldorf, H. R. (Ed.) "Handbook of Polymer Sciences Part A", 1992, Marcel Dekker Inc.

- 43. Busico, V., Cipullo, R., Corradini, P., Macromol. Rapid Commun., 14, (1993) 97.
- 44. Schupfner, G., Dissertation, Universität Hamburg (1995).
- 45. Drögemüller, H., Dissertation, Universtät Hamburg (1989).
- 46. Mizuno, A., Tsutsui, T., Kashiwa, N., Polymer, 33, (1992) 254.
- 47. Ishihara, N., Seimiya, T., Kuramoto, M., Uoi, M., *Macromolecules*, **19**, (1986) 2464.
- 48. Ishihara, N., Seimiya, T., Kuramoto, M., Uoi, M., Macromolecules, 21, (1988) 3356.
- 49. Spaleck, W., Antberg, M., Dolle, V., Klein, R., Rohrmann, J., Winter, A., *New. J. Chem.*, **14**, 6 (1990) 499.
- Spaleck, W., Antberg, M., Rohrmann, J., Winter, A., Bachmann, B., Kiprof, P., Behm, J., Herrmann, W.A., Angew. Chem., 104, 5 (1992) 1373.
- Spaleck, W., Küber, F., Winter, A., Rohrmann, J., Bachmann, B., Antberg, M., Dolle, V., Paulus, E.F., *Organometallics*, 13, (1994) 954.
- 52. Okuda, J., Chem. Ber., **123**, (1990) 1649.
- Stevens, J.C., Timmers, F.J., Wilson, D.R., Schmidt, G.F., Nickias, P.N., Rosen,
 R.K., Knight, G.W., Lai, S., EP 416,815 A2 für Dow Chemical Company
- 54. US 5,026,7986 für Exxon Chemical Patents Inc.
- 55. Coates, G.W., Waymouth, R.M., Science, 267, 1 (1995) 217.
- 56. Hauptman, E., Waymouth, R.M., Ziller, J.W., J. Am. Chem. Soc., 117, (1995) 11586.
- Petoff, J.L.M., Bruce, M.D., Waymouth, R.M., Masood, A., Lal, T.K., Quan, R.W., Behrend, S.J., *Organometallics*, 16, 12 (1997) 5909.
- Ostoja Starzewski, K.A., Kelli, W.M., Stumpf, A., Freitag, D., Angew. Chem., 111, 16 (1999) 2588.
- 59. Ittel, S.D., Johnson, L.K., Brookhart, M., Chem. Rev., 100, 4 (2000) 1169.
- 60. Small, B.L., Brookhart, M., Bennett, A.M.A., J. Am. Chem. Soc., **120**, 16 (1998) 4049.
- Britovsek, G.J.P., Gibson, V.C., Kimberley, B.S., Maddox, P.J., McTavish, S.J., Solan, G.A., White, A.J.P., Williams, D.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1998) 849.
- 62. Informationen von der Internetseite der Dow Chemical Company

- 63. Sernetz, F., Dissertation, Universität Freiburg (1996).
- 64. Park, C.P., Clingerman, G.P., *Plastics engineering*, **53**, 3 (1997) 97.
- 65. Kobayashi, S., Nishioka, A., J. Polym. Sci. A, 2, (1964) 3009.
- 66. Soga, K., Lee, D.H., Yanagihara, H., Polym. Bull., 20, (1988) 237.
- 67. von Deessen, M., Dissertation, Universität Hamburg (1987).
- 68. Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., Waymouth, R.M., *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3 (1996) 1071.
- 69. Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., F., A., Eberle, T., J., O., J. Polym. Sci. A, (1997) 1571.
- 70. Chung, T.C., Lu, H.L., Journal of Polymer Sci. A, 36, (1998) 1017.
- 71. Xu, G., *Macromolecules*, **31**, 08 (1998)
- 72. Kakugo, M., Miyatake, T., Mizunuma, K., Yagi, V., US5,043,408 für Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan
- 73. Miyatake, T., Mizunuma, K., Kakugo, M., *Macromol. Symp.*, **66**, (1993) 203.
- 74. Fokken, S., Spaniol.T.P., Okuda, J., Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., *Organometallics*, 16, 20 (1997) 4240.
- 75. Longo, P., Grassi, A., Oliva, L., Macromol. Chem., 191, (1990) 2387.
- 76. Aaltonen, P., Seppälä, J., Eur. Polym. J., **30**, 6 (1994) 683.
- 77. Aaltonen, P., Seppälä, J., *Eur. Polym. J.*, **31**, 1 (1995) 79.
- 78. Schreckenberg, K., Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).
- 79. Oliva, L., Mazza, S., Longo, P., Macromol. Chem. Phys., 197, 10 (1996) 3115.
- 80. Xu, G., Lin, S., *Macromolecules*, **30**, (1997) 685.
- Pellecchia, C., Pappalardo, D., D'Arco, M., Zambelli, A., *Macromolecules*, 29, (1996) 1158.
- 82. Inoue, N., Shiomura, T., Kouno, M., EP 108824 für Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
- 83. Ren, J., Hatfield, G.R., *Macromolecules*, **28**, (1995) 2588.
- 84. Oliva, L., Caporaso, L., Pellechia, C., Zambelli, A., Macromolecules, 28, (1995) 4665.
- 85. Oliva, L., Izzo, L., Longo, P., *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 10 (1996) 745.
- Venditto, V., De Tullio, G., Izzo, L., Oliva, L., *Macromolecules*, **31**, 12 (1998) 4027.
- 87. Caporaso, L., Izzo, L., Zappile, S., Oliva, L., Macromolecules, 33, 20 (2000) 7275.
- 88. Arai, T., Ohtsu, T., Suzuki, S., Macromol. Rapid Commun., 19, 6 (1998) 327.

- 89. Caporaso, L., Izzo, L., Sisti, I., Oliva, L., Macromolecules, 35, 13 (2002) 4866.
- Arndt, M., Kaminsky, W., Schauwienold, A.M., Weingarten, U., Macromol. Chem. Phys., 199, 6 (1998) 1135.
- 91. Arndt, M., Beulich, I., Macromol. Chem. Phys., 199, (1998) 1221.
- 92. Werner, R., Dissertation, Universität Hamburg (1998).
- 93. Chung, T.C., Lu, H.L., J. Polym. Sci. A., 35, 3 (1997) 575.
- 94. Grant, D.M., Paul, E.G., J. Am. Chem. Soc., 86, (1964) 2984.
- 95. Carman, C.J., Wilkes, C.E., Rubber Chem. Tech., 44, (1971) 781.
- 96. Albers, I., Kaminsky, W., Weingarten, U., Werner, R., Cat. Comm., 3, (2002) 105.
- 97. Oliva, L., Immirzi, A., Tedesco, C., Venditto, V., Proto, A., *Macromolecules*, **32**, (1999) 2675.
- 98. Freidanck, F., Dissertation, Universität Hamburg (1999).
- 99. Arndt-Rosenau, M., Habilitation, Universtät Hamburg (2002).
- 100. Oliva, L.L.P., Izzo, L., Di Serio, M., Macromolecules, 30, 19 (1997) 5616.
- 101. Carman, C.J., Harrington, R.A., Wilkes, C.E., Macromolecules, 10, (1977) 536.
- 102. Randall, J.C., *Macromolecules*, **11**, 1 (1978) 33.
- 103. Wang, W.J., Zhu, S., Macromolecules, 33, 4 (2000) 1157.
- 104. Pietikäinen, P., Väänänen, T., Seppälä, J.V., Eur. Polym. J., 35, (1999) 1047.
- 105. Pietikäinen, P., Seppälä, J.V., Ahjopalo, L., Pietilä, L.-O., *Eur. Polym. J.*, **36**, (2000) 183.
- 106. Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., Waymouth, R.M., Polym. Bull., 38, (1997) 141.
- 107. Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., J. Polym. Sci. A, 35, (1997) 2549.
- 108. Lu, H.L., Hong, S., Chung, T.C., *Macromolecules*, **31**, 7 (1998) 2028.
- 109. Keim, W., Angew. Chem., 102, (1990) 251.
- 110. Wilke, G., Angew. Chem., 100, (1988) 190.
- 111. Wilke, G., in Tsutsui, M. (Ed.) "Fundametal research in homogeneous Catalysis", 1979, Plenum, New York, 1.
- 112. Chauvin, Y., Gaillard, J.F., Quang, D.V., Andrews, J.W., Chem. Ind., **3**, (1974) 375.
- Chauvin, Y., Gaillard, J.F., Leonard, J., Bonnifay, P., Andrews, J.W., *Hydrocarbon Process.*, (1982) 110.

- Keim, W.H., B. Lodewick, R., Peukert, M., Schmitt, G., Fleischhauer, J., Meier, U., *J. Mol. Catal.*, 6, (1979) 79.
- 115. Peukert, M., Keim, W., Organometallics, 2, (1983) 594.
- 116. Ostoja Starzewski, K.A., in Kaminksky, W. and Sinn, H. (Eds.), "Transition metals and organometallics for olefin polymerization", 1988, Springer, Berlin.
- 117. Drent, E., Budzelaar, H.M., Chem. Rev., 96, (1996) 663.
- 118. Luo, H.-K., Kou, Y., Wang, X.-W., Li, D.-G., J. Mol. Catal. A, 151, 1-2 (2000) 91.
- 119. Johnson, L.K., Killian, C.M., Brookhart, M., J. Am. Chem. Soc., 117, (1995) 6414.
- 120. Johnson, L.K., Mecking, S., Brookhart, M., J. Am. Chem. Soc., 118, (1996) 267.
- Killian, C.M., Tempel, D.J., Johnson, L.K., Brookhart, M., J. Am. Chem. Soc., 118, (1996) 11664.
- 122. Killian, C.M., Johnson, L.K., Brookhart, M., Organometallics, 16, (1997) 2005.
- 123. Carmona, E., Gonzales, F., Poveda, M.L., Atwood, J., Rogers, R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 777.
- Bounty, O., Narasio, M.C., Paneque, M., Carmona, E., Gutierrez, E., Ruiz, C., J. Organomet. Chem., 444, 1,2 (1993) 245.
- 125. Antonaroli, S., Crociani, B., J. Organomet. Chem., 560, 1-2 (1998) 137.
- 126. Sánchez, G., Serrano, J.L., Moral, M.A., Pérez, J., Molins, E., López, G., *Polyhedron*, 18, 23 (1999) 3057.
- Sánchez, G., Serrano, J.L., Momblona, F., Ruiz, F., García, J., Pérez, J., López, G., Chaloner, P.A., Hitchcock, P., *Polyhedron*, 20, 6 (2001) 571.
- 128. Watkins, S.E., Craig, D.C., Colbran, S.B., Inorg. Chim. Acta, 307, 1-2 (2000) 134.
- 129. Shirakawa, E., Hiyama, T., J. Organomet. Chem., 576, 1-2 (1999) 169.
- 130. Suzuki, Y., Ogata, Y., Hiroi, K., Tetrahedron: Asym., 10, 7 (1999) 1219.
- 131. Sprinz, J., Helmchen, G., Tetraherdon Letters, 34, 11 (1993) 1769.
- 132. van den Beuken, E.K., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., Feringa, A.L., *Chem.Commun.*, 2, (1998) 223.
- 133. Sanchez, G., Serrano, J.L., Ruiz, F., Lopez, G., J.Fluorine Chem., 91, 2 (1998) 165.
- 134. Killian, C.M., MacKenzie, P.B., McDevitt, J.P., Moody, L.S., Ponasik, J.A.J., WO9840420 für Eastman Chem Co
- 135. Winkelbach, H., Dissertation, Universität Hamburg (1997).
- 136. Beulich, I., Dissertation, Universität Hamburg (1999).

- 137. Nifant Ev, I.E., Ivchenko, P.V., EP0722949 für Montell Technology Company Bv
- 138. Alt, H.G., Jung, M., Kehr, G., J. Organomet. Chem., 562, (1998) 153.
- 139. Schauwienold, A.-M., Dissertation, Universität Hamburg (1998).
- 140. Schulz, G.V., Blaschke, F., J. prakt. Chemie, 158, (1941) 130.

Anhang A Styrolgehalt

Zur Berechnung des Styrolgehaltes aus ¹³C NMR-Spektren:

$$s = \frac{2 \cdot S\alpha\alpha + S\alpha\beta + S\beta\beta + 0.5 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 0.5 \cdot S\beta\gamma^{+}}{2}$$

$$e = \frac{gesamt - s}{2} \text{ mit gesamt} = S\alpha\alpha + S\alpha\beta + S\alpha\gamma^{+} + S\beta\beta + S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+}$$

$$e + s = \frac{gesamt - s}{2} + s = \frac{gesamt + s}{2}$$

$$= \frac{2 \cdot S\alpha\alpha + 1.5 \cdot S\alpha\beta + 1.5 \cdot S\beta\beta + 1.25 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 1.25 \cdot S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+}}{2}$$

$$x_{s} = \frac{s}{s+e} = \frac{2 \cdot S\alpha\alpha + S\alpha\beta + S\beta\beta + 0.5 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 0.5 \cdot S\beta\gamma^{+}}{2 \cdot S\alpha\alpha + 1.5 \cdot S\alpha\beta + 1.5 \cdot S\beta\beta + 1.25 \cdot S\alpha\gamma^{+} + 1.25 \cdot S\beta\gamma^{+} + S\gamma^{+}\gamma^{+}}$$

Zur Berechnung des Styrolgehaltes aus ¹H NMR-Spektren:

1 ppm - 3,5 ppm = 3S + 4E 6,5 ppm -8 ppm = 5S

mit

$$x_{s} = \frac{S}{S+E}$$

ergibt sich

$$x_{s} = \frac{\frac{1}{5}ar}{\frac{1}{4}al + \frac{1}{20}ar}$$

Anhang B Methylensequenzlängen

	Х _S	x _{n,1}	x _{n,2}	x _{n,3}	x _{n4+}	n4+	n	X _S
		blöcke	invertierte	altern.				aus n
CpFlu	0.03			0.00	1.00	72.71	72.71	0.03
30°C	0.04			0.08	0.92	49.43	45.95	0.04
	0.07			0.06	0.94	30.50	28.77	0.07
	0.10			0.14	0.86	21.38	18.86	0.10
	0.11			0.16	0.84	20.34	17.48	0.11
	0.22			0.36	0.64	11.17	8.21	0.22
	0.27		0.03	0.42	0.55	9.25	6.40	0.27
	0.30		0.05	0.46	0.49	8.46	5.61	0.30
	0.34		0.05	0.51	0.44	7.50	4.93	0.34
	0.36		0.06	0.54	0.41	7.02	4.58	0.36
	0.37		0.05	0.56	0.38	6.74	4.39	0.37
	0.44		0.07	0.69	0.24	5.53	3.54	0.44
	0.45		0.06	0.68	0.26	5.42	3.57	0.44
	0.46		0.08	0.74	0.18	5.37	3.36	0.46
	0.51		0.16	0.79	0.05	4.87	2.93	0.51
CpFlu	0.02			0.32	0.68	134.86	92.03	0.02
60°C	0.05			0.22	0.78	43.33	34.36	0.06
	0.10			0.22	0.78	23.24	18.81	0.10
	0.19		0.05	0.32	0.63	13.56	9.63	0.19
	0.35		0.07	0.61	0.32	8.77	4.76	0.35
Ph ₂ C	0.07			0.14	0.86	31.61	27.60	0.07
30°C	0.16		0.06	0.28	0.66	15.78	11.34	0.16
	0.23		0.06	0.39	0.55	11.65	7.71	0.23
	0.29		0.15	0.61	0.24	16.73	6.14	0.28
60°C	0.01				1.00	161.10	161.10	0.01
	0.03		0.00	0.28	0.72	84.13	61.75	0.03
	0.06		0.03	0.15	0.82	35.41	29.45	0.07
	0.15		0.07	0.28	0.65	16.74	11.87	0.16

 $CpFlu = [Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2; Ph_2C = [Ph_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$

Methylensequenzlängen (Fortsetzung)

	Х _S	x _{n,1}	x _{n,2}	X _{n,3}	X _{n4+}	n4+	n	XS
		blöcke	invertierte	altern.				aus n
3-PhCp	0.04			0.10	0.90	48.88	44.31	0.04
30°C	0.11			0.21	0.79	21.13	17.25	0.11
	0.28		0.06	0.47	0.46	10.15	6.24	0.28
	0.31		0.07	0.55	0.38	9.72	5.49	0.31
	0.32		0.08	0.53	0.39	8.99	5.27	0.32
	0.38		0.11	0.62	0.27	8.39	4.32	0.38
	0.51		0.12	0.81	0.07	4.21	2.96	0.51
0°C	0.10			0.29	0.71	23.37	17.48	0.11
	0.33		0.06	0.59	0.35	8.95	5.05	0.33
60°C	0.01				1.00	136.44	136.44	0.01
	0.07			0.17	0.83	30.57	25.83	0.07
3-cHexCp	0.01				1.00	332.37	332.37	0.01
	0.00				1.00	343.93	343.93	0.01
	0.01			0.11	0.89	149.29	133.58	0.01
	0.04				1.00	53.19	53.19	0.04
	0.07			0.14	0.86	31.04	27.04	0.07
	0.15		0.02	0.22	0.76	16.04	12.90	0.14
	0.09		0.00	0.14	0.86	24.52	21.48	0.09
Ind ₂	0.06		0.06	0.29	0.65	45.87	30.82	0.06
30°C	0.14		0.04	0.35	0.61	19.91	13.29	0.14
	0.27		0.07	0.55	0.39	11.31	6.17	0.28
	0.41		0.09	0.65	0.26	6.87	3.93	0.41
	0.48	0.03	0.10	0.70	0.17	5.30	3.22	0.47
	0.63	0.43	0.17	0.34	0.06	6.48	2.16	0.63
60°C	0.03			0.30	0.70	93.03	65.79	0.03
	0.07		0.06	0.29	0.65	40.11	27.18	0.07
	0.19		0.08	0.41	0.51	15.99	9.55	0.19
	0.32	0.02	0.10	0.51	0.36	9.43	5.19	0.32
	0.46	0.06	0.11	0.62	0.22	5.81	3.39	0.46
	0.51	0.12	0.12	0.61	0.15	4.99	2.95	0.51

 $3-RCp = [Me_2C(3-RCp)(Flu)]ZrCl_2 \text{ mit } R=Ph, cHex; Ind_2 = \textit{rac-}[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$

Methylensequenzlängen (Fortsetzung)

Kat	x _S	x _{n,1}	x _{n,2}	x _{n,3}	x _{n4+}	n4+	n	XS
		blöcke	invertierte	altern.				aus n
IndFlu	0.01				1.00	130.88	130.88	0.02
30°C	0.04			0.19	0.81	55.69	45.63	0.04
	0.08			0.20	0.80	29.15	23.88	0.08
	0.12			0.28	0.72	20.12	15.32	0.12
	0.22		0.02	0.29	0.69	10.51	8.15	0.22
	0.37		0.06	0.49	0.45	6.35	4.46	0.37
	0.36		0.07	0.43	0.51	6.30	4.60	0.36
CGC	0.31		0.21	0.41	0.38	9.95	5.43	0.31
30°C	0.03		0.00	0.18	0.82	79.01	65.42	0.03
	0.05		0.00	0.17	0.83	48.77	40.87	0.05
	0.13		0.14	0.30	0.57	22.98	14.16	0.13
	0.15		0.14	0.31	0.55	19.66	12.04	0.15
	0.30		0.21	0.41	0.38	10.56	5.70	0.30
	0.19		0.16	0.31	0.53	16.29	9.85	0.18
	0.34		0.23	0.43	0.33	9.27	4.85	0.34
60°C	0.14		0.14	0.31	0.56	21.00	12.88	0.14
	0.20		0.18	0.33	0.49	15.30	8.86	0.20
	0.35		0.21	0.43	0.36	8.78	4.87	0.34
	0.52		0.38	0.51	0.11	5.65	2.90	0.51

IndFlu = $[Me_2C(Ind)(Flu)]ZrCl_2$; CGC $[Me_2Si(Me_4Cp)(N^{tert}Bu)ZrCl_2]$

Anhang C

Kristallographische Daten von [(dippm)(η³-CH₂C₆H₄-*p*-CF₃)Ni]⁺[BPh₄]⁻

Identification code Empirical formula Formula weight	ear1as C45 H56 B F3 Ni P2 785.36				
Temperature	173 (2) K				
Wavelength	0.71073				
Crystal system	Orthorhombic				
Space group	P 2(1) 2(1) 2(1) SG#19				
Unit cell dimensions	$a = 9.5884(5) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$				
	b = 19.5775(10) Å β = 90°				
	c = 22.3413(12) Å $\gamma = 90^{\circ}$				
Volume	4193.8(4) Å ³				
Z	4				
Density (calculated)	1.244 Mg/m ³				
Absorption coefficient	0.582 mm ⁻¹				
F(000)	1664				
Crystal size	0.44 x 0.37 x 0.34 mm ³				
Theta range collection	1.38 to 28.64°				
Index ranges	-12<=h<=12, -21<=k<=25, -20<=l<=30				
Reflections collected	27707				
Independent reflections	9862 [R(int) = 0.0352]				
Completeness to theta = 28,64°	94.5 %				
Max. and min. transition	0.8275 and 0.7838				
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²				
Data / restraints / parameters	9862 / 0 / 657				
Goodness of fit on F ²	0.977				
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0618				
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0636				
Absolute structure parameter	-0,005(8)				
Largest diff. peak and hole	0.682 and –0.296 e.Å ⁻³				

Anhang D Sicherheitsdaten

Chemikalie	Gefahren-	R-Sätze	S-Sätze	
	symbol			
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26	
Acetophenon	Xn	22-36	26	
Argon			3-7	
Benzaldehyd	Xn	22	24	
Benzophenon	Ν	50/53	61	
(m-CF ₃) ₂ -Benzylchlorid				
(p-CF ₃)-Benzylchlorid				
Butyllithium (in Hexan)	F, C	11-15-17-34-48/20	16-26-36/37/38-43.11-45	
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.12	
Chloroform(-d1)	Xn	47-20/22/38/40/48	43-36/37	
Decahydronaphthalin	Xn	20	24/25	
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37	
Diethylether	F	12-19	9-16-28-33	
2,6-Diisopropylanilin	Xi	23/38	23.2-28.1	
2,6-Dimetylanilin	Τ, Ν	23/24/25-33-51/53	28.6-36/37-45-61	
Diphenylphosphinchlorid	С	22-34	7-26-36/37/39-45	
2,6-Di- ^{tert} butyl-4-	Xn	20/21/22-38	36/37	
methylphenol				
Ethanol	F	11	7-16	
Ethen	F+	12	9-16-33	
5-Ethyliden-2-norbornen	-	-	-	
Fluoren			22-24/25	
Hexachlor-1,3-butadien	Т	21-25-40	36/37/29-45	
Hexan	F, Xn, N	11-48/20	9-16-24/25/29-51	
Inden	Xn	11-65	23-24/25-62	
lodmethan (13C)	Т	21-23/25-37/38-40	36/37-38-45	
Isopropanol	F	11	7-16	
Kaliumhydroxid	С	35	2-26-37/39-45	
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43	
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-	

Chemikalie	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze
Ni(cod)2			
NiCl ₂			
1-Octen	F	11	16
PdCl ₂	Xi	36/38	26-28.1
Pentan	F	11	9-16-29-33
Pyrrolidin	F, C	11-20/22-34	16-26-36/37/38-45
Salzsäure,>25 %	С	35-37	7/9-26-44
Styrol	Xn	10-20-36/37	23
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2	Т	26/27-40-51/53	38-45-61
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
Toluol	F, Xn	47-11-20	16-25-29-33
Triphenylphosphin	Xn, N	43-48/20/22-50/53	22-24-37
ZrCl ₄	С	14-20/21/22-34	26-36/37/38-45

Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, I. Albers: *Complexes of Distibinomethane Ligands*. *1. Iron, Cobalt, Nickel, and Manganese Carbonyl Complexes*, Organometallics, **16**, 26 (1997) 5641-5647

I. Albers, W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner: *Ethene/Styrene-Copolymerizations* with $[Me_2C(3-RCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ (R=H, Me, ^{tert}Bu, Ph), Cat. Comm. **3** (2002) 105-112.

I. Albers, W. Kaminsky, M. Vathauer: *New Copolymers of Olefins and Styrene by Metallocene Catalysis*, Designed Monomers and Polymers (APME proceedings), angenommen.

Poster:

13.-17.9.1998 International Symposium on Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization in Hamburg – I. Albers, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, V. Scholz, C. Schwecke: *Styrene Polymerisation with Halfsandwich-Catalysts Containing Fluorine*

10.-13.10.99 Leuven Summer Sachool on Catalysis in Brügge – I. Albers, W. Kaminsky, U. Weingarten, R. Werner: *Ethene/Styrene-Copolymerizations with new highly aczive Metallocene/MAO-Catalysts*

20.08.01 Doktorandenkurs in Leverkusen – I. Albers, W. Kaminsky: *Copolymerisation von Ethen und Styrol mit Metallocen – Katalysatoren*

Vortrag:

15.-16.06.01 2nd POLYCAT Meeting in Pisa, Italien - *Synthesis of Phosphine Complexes of Nickel and their Polymerization Behaviour*

Lebenslauf

Name	Isabel Albers				
Geburtsdatum	3. Dezember 1972				
Geburtsort	Hamburg				
Ausbildung:					
1983 – 1992	Gymnasium Dörpsweg, Hamburg				
2. Jun. 1992	Abitur (Note: 2.1)				
seit Okt. 1992	Studium der Chemie an der Universität Hamburg				
13. Dez. 1994	Vordiplomprüfung				
Okt. 1995 – Mär. 1996	Auslandssemester an der University of Southampton				
Sept. 1997	Diplomprüfung				
Nov. 1997 – Aug. 1998	Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kaminsky:				
	"Copolymerisation von Ethen und Styrol durch Zirconocene"				
24. Aug. 1998	Zuerkennung des Diploms				
Okt. 1998 – Sep. 2002	Dissertation bei Prof. Dr. W. Kaminsky:				
	"Polymerisation von Ethen und Styrol mit Single Site				
	Katalysatoren"				
Nov. 2000 – Mär. 2001	EU POLYCAT Network-Projekt bei Prof. Dr. E.				
	Carmona am CSIC Centro de Investigaciones				
	Científicas, Sevilla,				
	"Synthesis of Phosphine Complexes of Nickel and their				
	Polymerization Behaviour"				
Beruflicher Werdegang					
Jul. – Sep. 1995	Dr. Wiertz - Dipl.Chem. Eggert - Dr. Jörissen GmbH				
	Pestizidanalytik in Lebens- und Futtermitteln				
Jul. – Sep. 1996	Beiersdorf-Lilly GmbH				
	Parallele Festphasensynthese von Wirkstoffen				
Okt. 1998 – Okt. 2000,	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für				
Apr. 2001 – Mär. 2002	Technische und Makromolekulare Chemie				
	Anleitung und Betreuung von Studenten im Praktikum				
	"Anorganische und organische Chemie für Geologen				
	und Physiker" als Assistent				
	Service an NMR-Spektrometern				
Nov. 2000 – Mär. 2001	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am CSIC Centro de				
	Investigaciones Científicas, Sevilla (Spanien)				

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbstständig erworben und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Die Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Isabel Albers