Alternierende Copolymerisation von Ethen und Propen mit *C*₁-symmetrischen Metallocen/MAO-Katalysatoren

> Dissertation Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

> > vorgelegt von Björn Heuer aus Wuppertal

Hamburg 2004

Gutachter:

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

Termin der letzten mündlichen Prüfung: 09.09.2004

Meinen Eltern und Jana

Danke für alles!

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2001 bis Juli 2004 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Ich danke in erster Linie meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, für die Überlassung des interessanten Themas, die fördernde Unterstützung sowie die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt den Projektpartnern, insbesondere Frau Dr. K. Köhler von der Merck KGaA, sowie Herrn Dr. M. Matthäi und Herrn Dr. T. Butz von der Sasol Wax GmbH, für die gute Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen maßgeblich beigetragen. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle K. Horbaschk und die Mannschaft der Werkstatt für die vielen Arbeiten rund um den Reaktor, Inge für die NMR-Messungen, Frau G. Graeske für die Elementaranalysen, Peter für die Glasarbeiten, sowie Kathleen und Herrn K. Fischer für den reibungslosen Ablauf sämtlicher Bestellungen.

Mein persönlicher Dank geht an die Mitglieder unserer Arbeitsgruppe für die schöne Zeit und die tolle Zusammenarbeit:

Jens danke ich für die Teilung des Labors, seine ständige Hilfsbereitschaft, seine Kartenklebe-Wochenenden, die ungezählten Filmzitate und natürlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit! Großer Dank an Ben, ebenfalls für die Laborteilung sowie das ständige Ausbauen der Hardware und allgemein fürs Ranschaffen.

Sascha danke ich für jeden Kaffeeklatsch, seinen Fußballsachverstand und dafür, dass ich beim kicker besser sein durfte.

Ich danke Katharina und Olivera für ihre Arbeit am NMR, die netten Gespräche und ihren vorbildlichen Einsatz beim Fußballturnier!

Großer Dank an Christian, da nun endlich die GPC verlässlich läuft und an Matthias, auch wenn seine DSC grade mal nicht läuft.

Unseren Internationalen Tanja, Marco und Mercia danke ich für die Bereicherung der Gruppe und dafür, dass sie unser Englisch immer wieder trainiert haben.

Zu guter letzt danke ich Steffi für ihre großartige Schwerpunktarbeit!

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhalts	verzeichnis			
2.	Abkürzungsverzeichnis				
3.	Zusam	menfassung / Summary			
4.	Einleitung				
	4.1.	Polyolefine			
		4.1.1. Polyethen			
		4.1.2. Polypropen			
		4.1.3. Ethen/Propen(/Dien) Copolymere			
	4.2.	Ziegler-Natta-Katalysatoren 21			
	4.3.	Metallocen-Katalysatoren			
	Reaktionsmechanismus				
		4.4.1. Allgemein			
		4.4.2. Heterogene Katalyse			
		4.4.3. Metallocen-Katalyse			
	4.5.	Copolymerisationsmodelle			
	4.6.	Mikrostruktur der Ethen/Propen Copolymere			
5.	Alterni	erende Ethen/Propen Copolymerisationen			
	5.1.	Katalysator-Synthese			
5.2.		Polymerisationsdurchführung			
	5.3.	Copolymerisationen bei 30 °C			
		5.3.1. Einbauverhalten und Mikrostruktur			
		5.3.2. Aktivitäten und Polymer-Eigenschaften			
		5.3.3. Taktizität			
		5.3.4. Abhängigkeit von der Monomerkonzentration			
	5.4.	Copolymerisationen bei unterschiedlicher Temperatur			
		5.4.1. Aktivitäten			
		5.4.2. Polymer-Eigenschaften			
	5.5.	Fazit			

6.	Donoratom-stabilisierte Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren für die		
	Zieg	ler-Natta-katalysierte Polymerisation von Propen	116
	6.1.	Einfluss der Substitution am Aluminium	118
		6.1.1. Aktivitäten	118
		6.1.2. Polymer-Eigenschaften	121
	6.2.	Einfluss der Art des Aromaten	123
		6.2.1. Aktivitäten	
		6.2.2. Polymer-Eigenschaften	126
	6.3.	Weitere Einflüsse	127
		6.3.1. Aktivitäten	128
		6.3.2. Polymer-Eigenschaften	130
	6.4.	Fazit	132
7.	Herstel	llung mikrokristalliner Wachse mittels Metallocen-Katalyse	134
	7.1.	Ethen/Propen Cooligomerisationen	135
	7.2.	Ethen/Propen/1-Buten Cooligomerisationen	139
	7.3.	Weitere Katalysatoren	144
8.	Experi	menteller Teil	
	8.1.	Synthese-Stufen	146
	8.2.	Allgemeines	171
	8.3.	Chemikalien	171
	8.4.	Polymerisationen	173
	8.5.	Analytische Methoden	176
	8.6.	Entsorgung	178
	8.7.	Sicherheitsdaten	179
9.	Literat	urverzeichnis	

2. Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
<i>C</i> ₁ -Symmetrie	Rotationssymmetrie (1-zählige Drehachse)
C ₂ -Symmetrie	Rotationssymmetrie (2-zählige Drehachse)
C _S -Symmetrie	Spiegelsymmetrie
COD	Cyclooctadien
Ср	Cyclopentadienyl-Rest
EPDM	Ethen/Propen/Dien Copolymer
Flu	Fluorenyl-Rest
η	Haptizität
HDPE	High Density Polyethene
Ind	Indenyl-Rest
iPP	isotaktisches Polypropen
LDPE	Low Density Polyethene
LLDPE	Linear Low Density Polyethene
М	mol/l
Μη	Molmasse (Viskositätsmittel)
Mn	Molmasse (Zahlenmittel)
M_{W}	Molmasse (Gewichtsmittel)
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl-Rest
mLLDPE	mit Metallocenen hergestelltes Linear Low Density Polyethene
n.b.	nicht bestimmt
OctH	1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo-Rest
PE	Polyethen
Ph	Phenyl-Rest
PP	Polypropen
sPP	syndiotaktisches Polypropen
TEA	Triethylaluminium
TSAM	Two Site Alternating Mechanism
X _E , X _P	Einbaurate von Ethen, bzw. Propen

Anteil Ethen bzw. Propen im Ansatz

Metallocene

 X_E, X_P

$[Me_2C(Cp)_2]ZrCl_2$	[Isopropyliden-bis(1-η ⁵ -cyclopentadienyl)]-		
	zirkoniumdichlorid		
[Me ₂ Si(Cp) ₂]ZrCl ₂	[Dimethylsilyl-bis(1-η ⁵ -cyclopentadienyl)]-		
	zirkoniumdichlorid		
[Ph ₂ C(Cp)(Ind)]ZrCl ₂	[Diphenylmethylen- $(1-\eta^5$ -cyclopentadienyl) $(1-\eta^5$ -		
	indenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Me ₂ Si(Flu)(Ind)]ZrCl ₂	[Dimethylsilyl- $(1-\eta^5-indenyl)(9-\eta^5-fluorenyl)$]-		
	zirkoniumdichlorid		
[Ph ₂ Si(Flu)(Ind)]ZrCl ₂	[Diphenylsilyl- $(1-\eta^5$ -indenyl)(9- η^5 -fluorenyl)]-		
	zirkoniumdichlorid		
[Me ₂ Si(2,7- ^t Bu ₂ Flu)(Ind)]ZrCl ₂	$[Dimethylsilyl-(1-\eta^{5}-indenyl)(2,7-di-tert-butyl-9-\eta^{5}-$		
	fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Ph ₂ Si(2,7- ^t Bu ₂ Flu)(Ind)]ZrCl ₂	[Diphenylsilyl- $(1-\eta^5-indenyl)(2,7-di-tert-butyl-9-\eta^5-$		
	fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Me ₂ Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl ₂	[Dimethylsilyl-(1-η ⁵ -indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-		
	octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo[b,h]-9-η ⁵ -		
	fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Ph ₂ Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl ₂	[Diphenylsilyl-(1-η ⁵ -indenyl)(1,1,4,4,7,7,10,10-		
	octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo[b,h]-9-η ⁵ -		
	fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Me ₂ Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl ₂	$[Dimethylsilyl-(2-methyl-1-\eta^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,$		
	10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-		
	dibenzo[b,h]-9-η ⁵ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		
[Ph ₂ Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl ₂	$[Diphenylsilyl-(2-methyl-1-\eta^5-indenyl)(1,1,4,4,7,7,$		
	10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-		
	dibenzo[b,h]-9-n ⁵ -fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid		

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem Hauptteil mit der Synthese alternierender Ethen/Propen Copolymere mit Metallocen/MAO Katalysatoren. Das Hauptaugenmerk lag neben dem Erreichen hoher Alternanzen auch auf der Molmasse der Copolymere und der Temperaturstabilität der Katalysatoren, da bisherige bekannte Systeme hier die größten Nachteile aufweisen. Zu diesem Zweck wurden die in Abbildung 3.1. dargestellten Katalysatoren, zum größten Teil erstmalig, synthetisiert und in der Ethen/Propen Copolymerisation eingesetzt.



Abb. 3.1.: In dieser Arbeit verwendete Metallocene.

Die Katalysatoren wurden zum einen auf ihre Copolymerisationseigenschaften bei einer Temperatur von 30 °C, zum anderen auf die Auswirkungen von Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration auf die alternierenden Copolymere hin untersucht. In ihrem Copolymerisationsverhalten unterscheiden sich die Katalysatoren nur recht wenig voneinander. Bis auf Katalysator (5) liefern die Metallocene ein ähnliches Copolymerisationsdiagramm, ein Einbau von 20 % Propen ins Polymer wird bei etwa 60 % Propen im Ansatz erreicht, bei 80 % im Ansatz werden 30 % eingebaut und für alternierende, 50:50-Polymere werden 96 - 97 % Propen im Ansatz benötigt. Verbindung (5) erreicht die alternierenden Strukturen zwar auch bei 97 - 98 % Propen im Ansatz, allerdings wird bei geringeren Mengen im Ansatz Propen sehr viel schlechter eingebaut. So ist der Propen-Anteil im Polymer bei einer Ansatz-Zusammensetzung von 80 % Propen bei lediglich 15 %.

Die Aktivität der Katalysatoren nimmt mit zunehmender Substitution am Ligandensystem ab, die cyclisch substituierten Katalysatoren (5), (6), (7) und (8) liefern die geringsten Aktivitäten bei 30 °C. Allerdings verschiebt sich dieses Verhältnis zu höheren Polymerisations-Temperaturen, da hier die hochsubstituierten Verbindungen eine deutlich erhöhte Stabilität aufweisen. Bei 60 °C ist das Referenzsystem (1) das am wenigsten aktive. Allgemein wirkt sich die Diphenylsilylbrücke sehr positiv auf die Aktivität aus, in der Regel werden mit diesen Metallocenen deutlich höhere Werte erzielt als mit den analogen dimethylsilyl-verbrückten Katalysatoren.

Die höchsten Alternanzen werden bei 30 °C mit dem Metallocen (3) erhalten, der Anteil alternierender Triaden liegt hier bei etwa 78 % und damit 3 % über dem Referenzsystem (1).



Abb. 3.2.: Anteile der alternierenden Triaden bei unterschiedlicher Polymerisations-Temperatur.

Mit zunehmender Polymerisationstemperatur verringert sich die Selektivität der Katalysatoren und damit die Alternanz der Polymere. Mit den Verbindungen (7) und (8) können allerdings auch bei 60 °C noch sehr hohe Anteile alternierender Triaden erzielt werden, mit etwa 70 % liegen diese Metallocene deutlich über dem Referenzkatalysator (1), der hier nur auf 63 % kommt.

Die Brückensubstitution hat auf die Alternanz einen nur geringen Einfluss, allerdings liefern die diphenylsilyl-verbrückten Verbindungen stets geringfügig niedrigere Alternanzen als die analogen dimethylsilyl-verbrückten Metallocene. Bei tiefen Temperaturen nimmt für die Verbindungen (1), (2), (3) und (4) erwartungsgemäß die Selektivität zu, es werden also höhere Alternanzen erreicht. Mit den cyclisch substituierten Katalysatoren ist allerdings ein abweichendes, sehr ungewöhnliches Verhalten zu beobachten, da hier die Werte für die alternierenden Anteile teilweise drastisch reduziert sind. Erklärbar ist dieses Verhalten nur mit der extrem geringen Aktivität dieser Metallocene bei niedrigen Temperaturen und den damit verstärkt auftretenden Seiten-Epimerisierungen am Katalysatorzentrum ("Backskips"), die die Ausbildung alternierender Strukturen stören. Der Einfluss dieser Seiten-Epimerisierungen wurde bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C über eine Variation der Monomerkonzentration genauer untersucht. Je geringer die Monomerkonzentration bei den Polymerisationen gewählt wurde, desto geringer fiel die Alternanz der erhaltenen Polymere aus. Diese Ergebnisse machen die Auswirkungen der Backskips deutlich, da diese Seitenepimerisierungen als Konkurrenzreaktion zur Insertion auftreten. Die Insertionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Monomerkonzentration, die Backskips allerdings nicht. Somit erhöht sich das Verhältnis von Insertion zu Backskip mit erhöhter Monomerkonzentration.

Die Molmassen konnten im Vergleich zum Referenzsystem (1) durch die Verwendung hochsubstituierter Katalysatoren deutlich gesteigert werden (s. Abbildung 3.3.), mit dem Metallocen (8) um etwa eine Größenordnung auf über 150.000 g/mol für die alternierenden Copolymere. Allgemein liefern alle Katalysatoren einen mehr oder weniger stark ausgeprägten U-förmigen Verlauf der Molmassen in Abhängigkeit von der Monomer-Zusammensetzung.



Abb. 3.3.: Molmassen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt bei 30 °C in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung.

Die Glasübergangstemperaturen der alternierenden Copolymere liegen deutlich unter denen, die mit statistischen Copolymeren erreichbar sind, und hängen mit dem alternierenden Anteil im Polymer zusammen. So ist mit dem Katalysator (3) bei 0 °C ein Wert von -65 °C erzielt worden.

Mit den verwendeten Katalysatoren ergeben sich sowohl für die Ethen/Propen Copolymere als auch für die Propen-Homopolymere teilweise außergewöhnliche Mikrostrukturen. So werden mit den Metallocenen (5), (6), (7) und (8) tendenziell isotaktische Copolymere und tendenziell syndiotaktische Propen-Homopolymere erhalten, wohingegen die anderen Katalysatoren die erwarteten, und in der Literatur beschriebenen, ataktischen Co- und tendenziell isotaktischen Homopolymere darstellen. Die unerwartete Stereoselektivität der cyclisch substituierten Metallocene ist vermutlich das Resultat eben dieser Substitution, die die Insertion von Propen auf beiden Katalysatorseiten stereoselektiv macht.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Propen-Polymerisation mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysator Systemen. Hierbei wurden donoratom-stabilisierte Aluminium-

alkyle als Cokatalysatoren verwendet und mit dem Standard-Cokatalysator TEA verglichen. Hierbei wurden die in Abbildung 3.4. dargestellten Verbindungen eingesetzt.

Der entscheidende Faktor für die potentielle Verwendbarkeit dieser Cokatalysatoren in großtechnischen Prozessen ist die Aktivität, die sich mit diesen Verbindungen im Vergleich zu TEA erzielen lässt. Sowohl mit AlN7, AlN21, AlN10 und AlO15 ließ sich Propen mit hohen Aktivitäten polymerisieren, allerdings wurden maximal nur etwa 85 % der Aktivität von TEA erreicht. Besonders herauszuheben sind hier aber die Verbindungen AlN7 und AlN21, die bei sehr geringen Verhältnissen von Cokatalysator zu Katalysator schon diese hohen Aktivitäten erzielen, hier werden bereits bei Verhältnissen, bei denen TEA nahezu komplett inaktiv ist, große Mengen Polymer erhalten.



Abb. 3.4.: Als Cokatalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen eingesetzte donoratom-stabilisierte Aluminiumalkyle.

Ein anderes wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Potentials dieser Cokatalysatoren sind die Polymer-Eigenschaften. Die Produkte sollten im Vergleich zu denen, die mit TEA hergestellt werden, keine negativen Eigenschaften aufweisen. Die Mikrostruktur der Polymere wird durch die Cokatalysatoren nicht beeinflusst, die Isotaxie und damit die Schmelzeigenschaften, ist lediglich von der Menge des zugesetzten Aluminiumalkyls abhängig. Die Molmasse ist für alle verwendeten Cokatalysatoren teils deutlich höher als für TEA, so wird z.B. mit AlN7 ein Wert von über 700.000 g/mol erhalten, während TEA unter 250.000 g/mol liefert.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, mit Metallocen-Katalysatoren gezielt mikrokristalline Wachse durch Cooligomerisation von Ethen mit Propen und 1-Buten herzustellen. Die Eigenschaften der Produkte waren mit einer Molmasse von unter 1.500 g/mol, einem Schmelzbereich von 60 - 90 °C und einer Kristallinität von 50 % genau vorgegeben. Erreicht wurden diese Vorgaben mit den Metallocenen [Me₂C(Cp)₂]ZrCl₂, [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂ und [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ bei einer Polymerisationstemperatur von 75 °C unter Anwesenheit von 1 bar Wasserstoff und einem Comonomer-Anteil von etwa 20 % im Ansatz, wodurch Produkte mit einem Comonomergehalt von 8 % erhalten wurden.

3. Summary

The main focus of the present work is on the synthesis of alternating ethene/propene copolymers with metallocene/MAO catalysts. One of the major problems of systems described in literature is the low molar mass of the produced polymers and the limited temperature stability of the catalysts, therefore one goal, beside reaching high alternating polymers, was to improve this disadvantages. In this work, the catalysts shown in figure 3.1. were synthesized, mainly for the first time.



Fig. 3.1.: Metallocenes used in this work.

The copolymerization properties of these catalysts at 30 °C were investigated as well as the effect of polymerization temperature and monomer concentration on the properties of the alternating copolymers.

The copolymerization behavior of the used catalysts is very similar: to gain a propene incorporation of 20 % in the polymer, 60 % propene in feed is needed, for 30 % incorporation

80 % in feed and for an alternating 50:50 copolymer 96 - 97 % in feed are necessary. Only catalyst (5) differs: Although for this species as well as for the other catalysts 97 - 98 % propene in feed is needed to reach alternating polymers, the propene incorporation at smaller amounts in feed is lower. For example with a feed containing 80 % propene, the resulting copolymer has an incorporation of only 15 %.

The activities of the catalysts decrease with growing sterical demand of the substituents at the ligand framework. At 30 °C, species (5), (6), (7) and (8) gain the lowest activities but at higher polymerization temperatures, these catalysts show a significant higher stability, resulting in increased activities. At 60 °C these species are much more active than (1), for this catalyst the lowest activity is found. In general, diphenylsilyl-bridges have a positive effect on the activity, with such catalysts higher values are reached than for the analog dimethylsilyl-bridged species.

The polymers with the highest amounts of alternating triads were observed when metallocene (3) is used. At 30 $^{\circ}$ C the value for this system is at about 78 %, 3 % above the reference catalyst (1). With increasing polymerization temperature the selectivity of the catalysts, and with it the alternating part of the copolymers, is going down.



Fig. 3.2.: Percentages of alternating triads at different polymerization temperatures.

Species (7) and (8) reach very high values for the alternating part even at 60 °C, with nearly 70 %, these metallocenes work with a much higher selectivity than the reference catalyst (1), which produces copolymers with an alternating part of only 63 %.

The substituents at the bridge have only a small influence on the percentage of the alternating triads, but with the diphenylsilyl-bridged complexes slightly lower values were observed. At lower temperatures the selectivity of catalysts (1), (2), (3) and (4) is increased as expected, higher values for the percentage of the alternating triads are reached. The other metallocenes have a different, unexpected behavior, because the alternating parts are, in part drastically, reduced. This behavior is only explainable with the very low activities of these catalysts at low temperatures and the resulting increased importance of the backskips in these cases, which ends up in a disruption of the formation of alternating copolymers. The influence of the backskips was investigated in detail for a polymerization temperature of 30 °C by variation of the monomer concentration. With lowering the monomer concentration, the values for the backskips is a reaction in competition to the insertion reaction, which is dependent on the monomer concentration. As the backskips are not dependent on the monomer concentration, an increase leads to a higher ratio of insertion reaction to backskip, and the higher this ratio, the higher is the amount of alternating triads.

The molar masses were increased by use of the substituated metallocenes, compared to the reference catalyst (1), clearly (see figure 3.3.).



Fig. 3.3.: Molar masses of ethene/propene copolymers, produced at 30 °C at different monomer compositions.

With catalyst **(8)** the molar masses were increased by an order of magnitude up to more than 150,000 g/mol for the alternating copolymers. Generally an U-shaped distribution is observed for the molar mass in dependency of the propene incorporation.

The glass transition temperatures of the alternating copolymers are clearly underneath the values for statistical copolymers and are dependent on the percentage of the alternating triads. With catalysts (3) -65 °C were reached at a polymerization temperature of 0 °C.

By using metallocenes (5), (6), (7) and (8), extraordinary microstructures of ethene/propene copolymers and propene homopolymers were observed. The copolymers have a tendency towards isotactic structures, the propene homopolymers are slightly syndiotactic. The other catalysts yield polymers with the common microstructures: atactic ethene/propene copolymers and slightly isotactic propene homopolymers. The unexpected stereoselectivity of the catalysts with the cyclic substitution on the fluorene rings is probably due to this substitution, which makes the insertion of propene on both catalysts sides stereoselective.

The second part of this work deals with the propene polymerization with classical Ziegler-Natta-catalysts systems. Donoratom stabilized aluminum alkyls were used as cocatalysts and compared to the reference cocatalyst triethylaluminum (TEA). The used species are shown in figure 3.4.



Fig. 3.4.: Donoratom-stabilized aluminum alkyls used as cocatalysts for the polymerization of propene.

The decisive factor for the potential use of the stabilized cocatalysts in industrial processes is the activity these systems reach in comparison to TEA. For the compounds AlN7, AlN21, AlN10 and AlO15 very high activities were observed for the polymerization of propene, but overall only 85 % of the highest value reached by TEA. But it has to be pointed out, that AlN7 and AlN21 reach the highest activities at very low ratios of cocatalyst to catalyst, at which TEA is almost completely inactive.

There are no adverse properties of the polymers when the stabilized compounds are used. The microstructure is not influenced by the type of cocatalyst, the tacticity of the polymers is only dependent on the ratio of cocatalyst to catalyst. The molar masses are significantly higher when the stabilized species are used: With TEA a maximum of 250,000 g/mol is observed, whereas for example AlN7 reaches more than 700,000 g/mol.

In the last part of this work the possibilities of the synthesis of microcrystalline waxes by oligomerization of ethene with propene and 1-butene were examined. The requested product properties were well defined with a molar mass lower 1,500 g/mol, a melting range from 90 to 60 °C and a crystallinity of about 50 %. It was possible to reach this goal by cooligomerization of ethene with 20 % of a mixture of propene and 1-butene in the feed at a temperature of 75 °C in the presence of 1 bar hydrogen with three different catalysts: $[Me_2C(Cp)_2]ZrCl_2$, $[Me_2Si(Cp)_2]ZrCl_2$ and $[Ph_2C(Cp)(Ind)]ZrCl_2$. The comonomer contend of the obtained products was about 8 %.

4. Einleitung

4.1. Polyolefine

Polyolefine gehören zu den bedeutendsten Kunstoffen unserer Zeit. Im Jahr 2000 lag der Weltverbrauch an synthetischen Polymeren bei über 210 Millionen Tonnen, davon entfielen 44 % auf die Polyolefine Polyethen, Polypropen und Polystyrol (Abbildung 4.1.)^[1].



Abb. 4.1.: Weltverbrauch an synthetischen Polymeren für das Jahr 2000 inklusive Faseranwendungen. Gesamtverbrauch: 210 Millionen Tonnen.

Die Bedeutung der synthetischen Polymere wird besonders deutlich beim Vergleich mit Rohstahl: 1999 wurden weltweit 785 Millionen Tonnen Rohstahl produziert ^[2], was einem Volumen von knapp 100 Millionen Kubikmetern entspricht. Die 210 Millionen Tonnen synthetischer Polymere entsprechen grob gerechnet auch 210 Millionen Kubikmetern. Bezogen auf das hergestellte Volumen liegen die Polymere also deutlich vor Rohstahl.

4.1.1. Polyethen

Im Jahr 2000 wurden weltweit rund 51,3 Millionen Tonnen Polyethen produziert, für das Jahr 2005 wird ein Anstieg um 15 Millionen Tonnen auf 66 Millionen Tonnen prognostiziert. Das Polyethen niedriger Dichte (Low Density Polyethene, LDPE), machte 2000 einen Anteil von 16,8 Millionen Tonnen aus (33 %)^[3]. LDPE wurde 1933 bei ICI in England entdeckt^[4] und wird seit 1939 großtechnisch in einem radikalischen Hochdruckprozess bei 150 - 320 °C und einem Druck von 100 - 300 MPa in Rohrreaktoren hergestellt^[5]. Auch moderne Anlagen, wie Basells "World Scale"-Anlage in Aubette (Frankreich), die eine Nennkapazität von 320.000 Jahrestonnen aufweist, arbeiten nach dem klassischen Verfahren. LDPE zeichnet sich durch eine breite Molmassenverteilung sowie zahlreiche, unregelmäßig verteilte Verzweigungen aus. Über 70 % des weltweit hergestellten LDPEs geht in die Folienherstellung. Spritzgussartikel, Kabelummantelungen und Beschichtungen spielen eher untergeordnete Rollen^[6]. Der Verbrauch von LDPE ist in den letzten Jahren weniger stark angestiegen als der der meisten anderen Polyolefine, in Westeuropa ist er sogar eher rückläufig. Dafür steigt die Produktion von LLDPE (Linear Low Density Polyethene) überdurchschnittlich stark an, 2000 wurden weltweit 12,6 Millionen Tonnen produziert, für 2005 rechnet man bereits mit 18,8 Millionen Tonnen. LLDPE ist ein Copolymer aus Ethen und höheren α-Olefinen wie Buten, Hexen oder Octen und wird bevorzugt mittels Ziegler-Katalysatoren hergestellt, wodurch eine enge Molmassenverteilung, allerdings auch eine unregelmäßige Verteilung der kurzen Seitenketten erreicht wird. Verstärkt gewinnt inzwischen das "New-Generation LLDPE" oder auch das mLLDPE an Bedeutung, bei diesen Kunststoffen handelt es sich um Polymere, die mittels Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden und neben einer engen Molmassenverteilung auch eine regelmäßige Verteilung der Seitenketten aufweisen. Das Hauptanwendungsgebiet von LLDPE ist wie auch das des klassischen LDPEs die Folienherstellung, wobei sich besonders die mLLDPE-Folien durch ihre außergewöhnlich hohe Durchstoßfestigkeit, ihre hervorragenden optischen Eigenschaften (hohe Transparenz und hoher Glanz), sowie ihre guten Siegeleigenschaften auszeichnen, wodurch diese Folien Anwendungen für Schwergutsäcke, Tiefkühl- sowie Stretchfolien finden.

Vom Polyethen hoher Dichte (High Density Polyethene, HDPE) wurden im Jahr 2000 21,9 Millionen Tonnen produziert, auch auf diesem Sektor wird ein gleichbleibend hohes Wachstum prognostiziert^[7]. HDPE ist ein lineares Polymer mit enger Molmassenverteilung und wird nach dem von Ziegler entdeckten Niederdruckverfahren oder mit Phillips-Katalysatoren hergestellt. Es findet Anwendung bei Blasform- sowie Spritzgussartikeln, Folien und verstärkt in der Herstellung von Rohren. Speziell die Entwicklung von multimodalen HDPE-Produkten^[8], mit z.B. einer hoch kristallinen, niedermolekularen und einer eher amorphen, hochmolekularen Fraktion, die hohe Steifigkeit mit sehr hoher Zähigkeit und Rissfestigkeit verbinden, hat in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen.

4.1.2. Polypropen

Polypropen ist mit einer Produktion von etwa 30 Millionen Tonnen im Jahr 2000 einer der am stärksten verbreiteten Massenkunststoff weltweit. Etwa die Hälfte des Polypropens wird in Extrusionsanwendungen zu Fasern und Folien verarbeitet, die andere Hälfte geht in Spritzgussanwendungen, bevorzugt in die Automobil-, Elektro- und Haushaltsgeräteindustrie sowie in Verpackungen aller Art ^[9]. Gerade im Automobilsektor wird PP zu einem immer wichtigeren Werkstoff, langglasfaserverstärkte Polymerteile sollen Metallteile ersetzen können, und auch PP-Teile der äußeren Karosserie werden testweise schon eingesetzt. Fast die gesamte Produktion von PP läuft über Ziegler-Natta -Katalysatoren, Metallocen-PP spielt industriell noch eine untergeordnete Rolle, erst langsam etabliert sich syndiotaktisches PP, welches weicher und transparenter als isotaktisches PP ist. Mit modernen Metallocen-Katalysatoren sind neben iso- und syndiotaktischer Mikrostruktur auch andere Taktizitäten möglich, die in Abbildung 4.2. dargestellt sind.



Abb. 4.2.: Mögliche Mikrostrukturen von Polypropen.

4.1.3. Ethen/Propen(/Dien) Copolymere (EP(D)Ms)

Ethen/Propen Copolymere sowie die Terpolymere mit vernetzbaren Dienen, sind nach Styrol-Elastomeren die bedeutendsten thermoplastischen Elastomere ^[10]. EPDMs sind dabei besonders für Anwendungen bei tiefen Temperaturen geeignet, da sie sehr niedrige Glasübergangstemperaturen besitzen, zudem sind sie äußerst beständig gegen polare Chemikalien, UV-Strahlung und Ozon. Das Hauptanwendungsgebiet liegt im Automobilsektor, der Erhalt der elastomeren Eigenschaften bei tiefen Temperaturen macht die Polymere für die Anwendung z.B. als Dichtungen und im Innenraum besonders geeignet. Weitere Märkte für EPDMs liegen in der Folienindustrie, für Dachabdeckungen, Beschichtungen sowie Kabelummantelungen. Die Herstellung erfolgt über Vanadiumkatalysatoren, die mit Aluminiumalkylen aktiviert werden. Klassische Ziegler-Natta-Katalysatoren eignen sich für die Herstellung von EPDMs nur sehr schlecht, auch Metallocene werden zur Zeit kaum eingesetzt, DuPont-Dow-Elastomers bietet allerdings mit Nordel® ein entsprechendes Produkt an. ^[11].

4.2. Ziegler-Natta-Katalysatoren

1953 entdeckte Karl Ziegler bei Untersuchungen des Aufwachsverfahrens zur Herstellung primärer Alkohole mit grader Anzahl an Kohlenstoffatomen ^[12], dass Titantetrachlorid in Verbindung mit bestimmten Aluminiumalklylen wie Triethylaluminium oder Diethylaluminiumchlorid unter milden Bedingungen in der Lage ist, Ethen zu polymerisieren^[13]. Das entstandene Polymer hatte eine zum LDPE abweichende Mikrostruktur: Während sich das radikalisch polymerisierte PE durch eine breite Molmassenverteilung sowie hohe Verzweigungsdichte auszeichnete, erhielt Ziegler ein lineares PE mit enger Molassenverteilung und einem deutlich erhöhten Schmelzpunkt. Das Polymer hatte so eine höhere Dichte als das LDPE und wird daher als High Density Polyethene (HDPE) bezeichnet. Noch im selben Jahr beschrieb Guilio Natta die Synthese von Polymeren aus Propen und höheren α -Olefinen mit den selben Katalysator-Systemen ^[14, 15]. Die erhalten Polymere wiesen allerdings keine einheitliche Taktizität auf, die Katalysatoren arbeiten nur zum Teil stereoselektiv, in der Regel wurden iso- und ataktische Teile erhalten ^[16, 17, 18, 19, 20] bzw. auch syndiotaktisches Polymer sehr geringer Kristallinität^[21]. Die ataktischen Polymeranteile sind amorph und für die meisten technische Anwendungen nicht geeignet, weswegen sie aus den Polymeren extrahiert werden mussten^[22]. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in den letzten Jahrzehnten stetig weiter verbessert worden. Während mit der 1. Generation der Ziegler-Katalysatoren, bestehend aus Titantetrachlorid und Triethylaluminium (TEA), recht geringe Aktivitäten und bevorzugt ataktisches Polypropen erhalten wurde, lieferte die 2. Generation, auch als Staufer-Katalysator bekannt, höhere Aktivitäten und zu etwa 65 % isotaktisches Polypropen. Der Staufer-Katalysator besteht aus δ-Titantrichlorid und Diethylaluminiumchlorid, es handelt sich hierbei bereits um einen heterogenen Katalyse-Prozess. Die 3. Generation verhalf Polypropen zum industriellen Durchbruch. Durch Vermahlen von Titantetrachlorid mit Magnesiumchlorid entstand ein heterogenes Katalysatorsystem, mit welchem die bisher möglichen Aktivitäten vervielfacht werden konnten. Durch die Zugabe von Donoren, wie z.B. Ethylbenzoat, wurde die Zahl isotaktisch arbeitender Katalysatorzentren soweit erhöht, dass nun über 90 % Isotaxie möglich wurde. Eine Weiterentwicklung stellen externe Donoren dar, die dem Cokatalysator Triethylaluminium zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich um aromatische Ester, wie z.B. Terephthalsäurediethylester. Zusammen mit dem Katalysatorsystem Magnesiumchlorid/Titantetrachlorid/Ethylbenzoat wurden Isotaxien von 98 % erreicht. Noch weiter gesteigert werden konnte die Isotaxie durch die Verwendung des Katalysatorsystems Magnesiumchlorid/Titantetrachlorid/Terephthalsäurediester mit den Cokatalysatorsystem Triethylaluminium/Alkoxysilan auf nun 99 %. Die aktuelle Weiterentwicklung verzichtet auf den externen Donor, das Katalysatorsystem besteht aus Magnesiumchlorid/Titantetrachlorid/Diether mit Triethylaluminium als Cokatalysator

4.3. Metallocen-Katalysatoren

Die Synthese von Polymeren mit einer Mikrostruktur, die von der isotaktischen abweicht, ist auch mit den modernen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht realisierbar. Bereits 1962 wurden zwar von Natta Katalysatoren vorgestellt, mit denen syndiotaktisches Polypropen zugänglich wurde ^[21]. Diese Systeme waren aber aufgrund ihrer extrem geringen Aktivität nur von akademischem Interesse. 1973 wurde von Reichert ^[27] und anschließend von Breslow ^[28] berichtet, dass die Zugabe geringer Menge Wasser zu den Metallocen/Aluminiumalkyl-Katalysatoren eine Steigerung der Aktivität zur Folge hatte. Kaminsky und Sinn fanden 1976, dass das durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium gezielt gewonnene Methylalumoxan (MAO) in Kombination mit Metallocenen Ethen und α -Olefine mit sehr hohen Aktivitäten polymerisieren konnte ^[29]. Nach dem heutigen Stand des Wissens hat MAO keine einheitliche Struktur, besteht aus Oligomeren mit 8-20 Grundeinheiten –O–Al(CH₃)– , die Ketten, Ringe oder Käfigstrukturen bilden können und enthält die in Abbildung 4.3. dargestellten Strukturelemente ^[30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].



Abb. 4.3.: Mögliche Strukturelemente des MAO.

Durch die Entdeckung des MAO wurden die Metallocen-Katalysatoren für die Synthese von Polymeren mit speziellen Mikrostrukturen sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung interessant. Brintzinger entwickelte 1982 erstmalig ein verbrücktes *ansa*-Metallocen, in welchem die Symmetrie der Liganden durch eine Brücke fixiert wurde ^[37], und kurze Zeit später das reine Stereoisomer eines *ansa*-Metallocens ^[38], mit dem ein hochisotaktisches Polypropen dargestellt werden konnte ^[39]. Durch Variation der Brücke, des Zentralatoms, der Liganden und deren Substituenten sind heute eine enorme Vielzahl von Katalysatoren bekannt, die die unterschiedlichsten Polymere zugänglich machen. Eine Auswahl verschiedener Polymere und deren Eigenschaften gibt Tabelle 4.1. für das Beispiel von Polypropen.

Tab. 4.1.: Beispiele für Propen-Polymere mit unterschiedlichen Metallocen-Katalysatoren [40, 41, 42, 43, 44].

Metallocen	Aktivität	Mikro- sktruktur	Molmasse [g/mol]	Schmelz- temperatur
H ₃ C //, Si Zr.,Cl H ₃ C Si Zr.,Cl	217.000 kg _{PP} ·(mol _{Zr} ·h·M _P) ⁻¹ (bei 30 °C)	isotaktisch <i>mmmm</i> >99%	1.020.000 (Mη)	164 °C
H ₃ C _{11,1} H ₃ C H ₃ C	780 kg _{PP} ·(mol _{Zr} ·h·M _P) ⁻¹ (bei 20 °C)	syndiotaktisch <i>r</i> =97,5 %	310.000 (M _W)	153 °C



4.4. Reaktionsmechanismus

4.4.1. Allgemeines

Die ersten Jahre seit Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalyse hat eine Reihe von Vorstellungen über den Insertionsmechanismus hervorgebracht, heute ist allgemein der Cossee-Arlmann-Mechanismus akzeptiert ^[45, 46], auch wenn es nach moderneren Berechnungen in speziellen Fällen zu der Ausbildung einer Energiebarriere auf dem Reaktionsweg kommen kann ^[47, 48]. Der Cossee-Arlmann-Mechanismus ist in Abbildung 4.4. wiedergegeben.



Abb. 4.4.: Cossee-Arlmann-Mechanismus für die Insertion von Ethen in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Zu der Wachstumsreaktion kommt eine Reihe möglicher Kettenabbruchreaktionen, die in Abbildung 4.5. dargestellt sind. Dabei handelt es sich im einzelnen um den Alkylaustausch mit dem Cokatalysator (1), die β -Hydrid-Eliminierung (2), die β -Methyleliminierung (3) den α -Wasserstoffübergang (4), die σ -Bindugsmetathese (5) sowie die durch Zugabe von Wasserstoff erzwingbare Hydrierung (6) ^[49, 50, 51, 52].



Abb. 4.5.: Mögliche Abbruch- und Übertragungsreaktionen bei der Ziegler-Nattakatalysierten Olefin-Polymerisation.

4.4.2. Heterogene Katalyse

Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren liefern auch ohne Zusätze von Donoren teilweise isotaktisches Polypropen^[53]. Der Mechanismus der heterogenen Katalyse ist weitaus

komplizierter und wird auch in der aktuellen Literatur diskutiert. Eine Reihe von Modellen von stereospezifischen aktiven Katalysatorzentren gibt Abbildung 4.6. wieder.



Abb. 4.6.: Modellvorstellungen aktiver Katalysatorzentren von heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren: (1): Van Looy 1966 ^[54]; (2): Langer 1974 ^[55]; (3): Keii 1979 ^[56]; (4): Doi 1982 ^[57]; (5) Busico, Corradini 1992-1994 ^[58, 59, 60]. \Box : freie Koordinationsstelle; P_n: wachsende Polymerkette; M: Ti oder Mg; L₁, L₂: Cl oder Al-Alkyl.

Das Modell von Van Looy^[54] (1) geht davon aus, dass monometallisches Titantrichlorid mit einer oder zwei freien Koordinationsstellen aufgrund fehlender Asymmetrie nur ataktisches Polymer produzieren kann und dass das Aluminiumalkyl durch reversible Koordination aus den ataktisch arbeitenden Katalysatorzentren bimetallische, isospezifische Zentren macht. Langer geht von dem selben monometallischen aspezifischen Titankatalysator aus^[55] (2), gibt aber noch eine weitere mögliche Interaktion des Aluminiumalkyls mit dem Titanzentrum an, welches ebenfalls in einem bimetallischen, isospezifischen Katalysatorzentrum resultiert.

Keii hat umfangreiche kinetische Studien durchgeführt, in denen das Aluminiumalkyl (z.B. TEA) durch ein Zink-Organyl (z.B. ZnEt₂) substituiert ist ^[56] (3). Die Ähnlichkeiten in der Polymerisationskinetik und der Isotaxie führten zu der Überzeugung, dass die aktiven Spezies bimetallisch sein müssten.

In weitgehenden Studien der Mikrostruktur von ataktischem Polypropen, welches mit einer Reihe heterogener Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurde, fand Doi die Existenz von isotaktischen und syndiotaktischen Stereoblöcken nebeneinander. Daraufhin formulierte er die reversible Umwandlung von isospezifisch arbeitenden Katalysatorzentren zu syndiospezifisch arbeitenden ^[57] (4).

In eher neueren Arbeiten wird von Corradini und Busico ein Modell mit drei unterschiedlich spezifischen Koordinationsstellen eingeführt, um den Stereoblock-Charakter der Polypropene, die mit Magnesiumchlorid geträgerten Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurden, zu erklären. Die drei möglichen aktiven Katalysatorformen zeichnen sich durch ihre unterschiedliche Stereospezifität aus ^[58, 59, 60] **(5)**.

Terano hat sich ebenfalls mit der Rolle des Aluminiumalkyls für die isospezifischen aktiven Zentren beschäftigt und formuliert eine Reihe recht komplexer Strukturen sowohl monometallischer als auf bimetallischer Natur, die sich durch die An- bzw. Abwesenheit eines komplexierenden Aluminiumalkyls bei dem aktivierten Titanzentrum unterscheiden und somit die wesentliche Rolle bei der Stereospezifität spielen. Zwei der angegebenen Strukturen, eine monometallische, die durch Umsetzung mit TEA bimetallisch wird, sind in Abbildung 4.7. wiedergegeben^[61].



Abb. 4.7.: Monometallische und bimetallische aktive Katalysatorzentren bei der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse nach Terano^[61].

Die Vielzahl verschiedener Reaktions- und Koordinationsmöglichkeiten bei der Umsetzung eines heterogenen Ziegler-Natta-Katalsators mit Aluminiumalkylen macht die mechanistischen Untersuchungen sehr komplex. Auch die aktuelle Literatur beschäftigt sich nach wie vor mit den klassischen Katalysatorsystemen. Zudem sind in den letzten Jahren eine Reihe von Publikationen erschienen, die sich mit Berechnungen von Modellsystemen beschäftigen, um weitere Vorstellungen über die Rolle des Aluminiumalkyls zu bekommen ^[62, 63]. Hieraus ist ersichtlich, dass der genaue Mechanismus nach wie vor nicht vollständig geklärt ist, auch wenn sich die Vorstellung etabliert hat, dass das Aluminiumalkyl eine direkte Rolle in den aktiven Zentren spielt, also nicht lediglich für die Alkylierung des Titans zuständig ist.

4.4.3. Metallocen-Katalyse

Der Mechanismus der Metallocen-Katalyse wird ebenfalls noch diskutiert. Auch hier ist die allgemeine Vorstellung der Insertion analog dem Cossee-Arlman-Mechanismus inzwischen etabliert, speziell die Rolle des Cokatalysators ist aber auch hier noch nicht vollständig geklärt. Methylalumoxan sorgt im ersten Schritt der Aktivierung des Metallocendichlorids für eine Methylierung mit anschließender Abstraktion eines Methyl-Anions ^[64, 65, 66]. Das so gebildete Metallocen-Kation ist ein 14 Valenzelektronen-Komplex, der durch das voluminöse MAO-Anion stabilisiert wird ^[67, 68]. Die Stabilisierung ist hierbei nur so stark, dass die Reaktivität des Metallocens gegenüber den Monomeren nicht vermindert wird ^[69]. Untersuchungen mit anderen Cokatalysatoren wie Boraten oder Boranen haben gezeigt, dass
der Cokatalysator, wie auch schon bei der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse, beim aktiven Zentrum eine entscheidende Rolle spielt ^[70, 71, 72].

Ein wesentlicher Vorteil der Metallocene liegt darin, dass über die Ligandenstruktur gezielt die Taktizität des Polymers beeinflusst werden kann. Dazu muss das aktive Katalysatorzentrum zwischen den prochiralen Seiten des α -Olefins unterscheiden können, was entweder über die zuletzt insertierte Monomereinheit kontrolliert werden kann ("Chain-End Control") oder über die Ligandenstruktur ("Enantiomorphic Site Control"). Anhand der Stereofehler in isotaktischen Polymeren lässt sich der entsprechende Mechanismus erkennen, da ein Chain-End Control Mechanismus zu *mrmm*-Pentaden und ein Enantiomorphic Site Control Site Control Site Control Mechanismus zu *mrm*-Pentaden führt (Abbildung 4.8.)^[73].



Chain-End Control: mrmm-Stereofehler



Enantiomorphic Site Control: mrrm-Stereofehler

Abb. 4.8.: Stereofehler bei Chain-End Control- und Enantiomorphic Site Control Mechanismen.

Eine Reihe von Simulationen und Molekülorbital-Rechnungen ^[74, 75] haben innerhalb der letzten zehn Jahre die Vorstellung etabliert, dass, im Falle des Enantiomorphic Site Control Mechanismus, die wachsende Polymerkette als sterisch anspruchvoller Ligand bei der Insertion eines α -Olefins die entscheidende Rolle für die stereoselektive Insertion spielt. In einem $C_{\rm S}$ -symmetrischen Metallocen, welches auf einem Fluorenyl- und einem Cyclopentadienyl-Liganden basiert, gibt es für die Polymerkette auf beiden Seiten des Metallatoms je zwei Ausrichtungsmöglichkeiten, wobei nur eine sterisch bevorzugt ist (Abbildung 4.9.).



Abb. 4.9.: Mögliche Orientierungen der Polymerkette (P) an einem C_s -symmetrischen Metallocen.

Die Insertion von z.B. einem Propen-Monomer erfolgt nun derart, dass sich die Methylgruppe des Propens in einer *anti*-Stellung zu der wachsenden Polymerkette orientiert (Abbildung 4.10.). Diese Orientierung ist energetisch derart begünstigt, dass die sterische Abstoßung der Methylgruppe des Propens durch den Fluorenyl-Liganden überkompensiert wird ^[76, 77].



Abb. 4.10.: Anlagerung des Propens in anti-Stellung zur wachsenden Polymerkette (P).

Die Spiegelsymmetrie des Metallocens ist nun dafür verantwortlich, dass das Propen syndiospezifisch eingebaut wird (Abbildung 4.11.).



Abb. 4.11.: Syndiospezifische Insertion von Propen an einem C_{s} -symmetrischen Katalysator.

Nach dem gleichen Prinzip verläuft auch die isospezifische Insertion von Propen an einem C_2 -symmetrischen Katalysator (Abbildung 4.12.).



Abb. 4.12.: Isospezifische Insertion von Propen an einem C₂-symmetrischen Katalysator.

Durch die Katalysatorstruktur richtet sich die Polymerkette auf der rechten Koordinationsseite durch die sterische Wechselwirkung mit dem Indenyl-Liganden bevorzugt nach unten aus. Daher kommt es im Gegensatz zur syndiospezifischen Insertion zu einer anderen Ausrichtung des koordinierenden Propens an der linken Katalysatorseite und somit zu der Ausbildung einer isotaktischen Polymerstruktur.

Neben der gezielten Synthese stereoregulärer Homopolymere ist in den letzten Jahren auch die Herstellung alternierender Copolymere mittels Metallocen-Katalyse verfolgt worden. Während bei $C_{\rm S}$ - oder C_2 -symmetrischen Metallocenen die beiden Koordinationsseiten chemisch äquivalent sind, sich prinzipiell also nur statistische Copolymere herstellen lassen, gelingt es mit diastereotopen C_1 -symmetrischen Katalysatoren, alternierende Strukturen aufzubauen. Dazu ist es erforderlich, dass beide Koordinationsseiten für die beiden eingesetzten Monomere jeweils unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Im Allgemeinen basieren die in der Literatur beschriebenen C_1 -symmetrischen Metallocene auf einem Fluorenyl-Liganden in Kombination mit einem an Position 3 substituierten Cyclopentadienyl-oder aber einem Indenyl-Liganden. Der alternierende Mechanismus ist in Abbildung 4.13. beschrieben^[78].



Abb. 4.13.: Alternierender Mechanismus einer Ethen/Propen Copolymerisation am Beispiel eines C₁-symmetrischen Indenyl/Fluorenyl-Katalysators.

Die rechte Koordinationsseite ist sterisch so stark durch die beiden Liganden gehindert, dass Propen hier nur sehr schwer insertiert werden kann. Aus diesem Grund kommt es bei einem hinreichend großen Überschuss von Propen im Ansatz zu einer alternierenden Insertion von Ethen und Propen. Da die Polymerkette auf der rechten Seite keine bevorzugte Orientierung besitzen kann, erfolgt der Propeneinbau auf der linken Seite nicht stereoselektiv und es kommt zu der Bildung eines alternierenden, ataktischen Ethen/Propen Copolymers. Eine besondere Rolle spielt bei diesen Polymerisationen die Möglichkeit der Seiten-Epimerisierung, des sogenannten "Backskips". Hierbei wechselt die Polymerkette die Koordinationsseite ohne vorherige Insertion eines Monomers. Im Falle C_{S} - oder C_{2} symmetrischer Metallocene spielen diese Seiten-Epimerisierungen keine Rolle, da sie keinen Einfluss auf die Taktizität des Polymers haben. Alternierende Polymerisationen werden allerdings durch die Backskips gestört, es kommt durch einen Backskip zu der wiederholten Insertion eines der Monomere, je nachdem, von welcher Koordinationsseite die Seiten-Epimerisierung erfolgt.

 C_1 -symmetrische Katalysatoren werden außer für die Copolymerisation verstärkt in der Propen-Homopolymerisation eingesetzt, da mit ihnen elastomeres Polypropen herstellbar ist. Dieses Polymer ist amorph, weist aber eine recht hohe Isotaxie auf, obwohl nach dem Mechanismus analog zu dem aus Abbildung 4.13. hemiisotaktisches Polypropen zu erwarten ist (Abbildung 4.14.). Dadurch dass die wachsende Polymerkette auf der linken Seite eine bevorzugte Orientierung aufweist, wird Propen auf der sterisch gehinderten rechten Seite stereoselektiv eingebaut. Die Insertion auf der sterisch freien linken Seite ist, wie schon bei der alternierenden Ethen/Propen Copolymerisation, nicht stereoselektiv. Nach dem Mechanismus sollten diese Katalysatoren ein hemiisotaktisches Popen-Homopolymer erzeugen.



Abb. 4.14.: Erwarteter Mechanismus der Propen-Homopolymerisation mit C_1 -symmetrischen Metallocenen.

Nach den Ergebnissen von z.B. Bercaw ^[76] und Fink ^[79], sind die Popen-Homopolymere mit C_1 -symmetrischen Metallocenen tendenziell isotaktisch. Diese unerwartet hohe Taktizität wird in der Regel mit den Backskips erklärt ^[69], unterstützt wird diese Theorie von Untersuchungen, nach denen die Taktizität mit abnehmender Monomerkonzentration steigt ^[80]. Demnach sind Seiten-Epimerisierungen Konkurrenz-Reaktionen zu den Insertions-reaktionen, und somit ist die Häufigkeit der Backskips von der Konzentration der Monomere abhängig. Kommt es durch eine verminderte Monomerkonzentration seltener zu einer Insertion, findet ein Backskip, der konzentrationsunabhängig ist, im Verhältnis dazu häufiger statt. Allerdings ist es anschaulich nicht verständlich, warum die Seiten-Epimerisierungen eine Erhöhung der Isotaxie bewirken. Eine Erhöhung der Isotaxie ist nur dann möglich, wenn Propen bevorzugt auf der stereoselektiv arbeitenden rechten Katalysatorseite (Abbildung 4.14.) eingebaut wird. Da diese Seite aber die sterisch gehinderte ist, sollte die Insertion hier langsamer ablaufen als auf der sterisch freien linken Seite, und somit der Backskip aus diesem Zustand häufiger auftreten. Infolge dessen müsste die Insertion bevorzugt auf der freien linken Katalysatorseite erfolgen, die dann aber nicht stereoselektiv ist. Andererseits kann man

sich vorstellen, dass für die Polymerkette die sterisch gehinderte Katalysatorseite durch die starken Wechselwirkungen mit den Liganden energetisch ungünstiger ist und somit die zu überwindende Energiebarriere das Backskips kleiner ist als von der anderen, sterisch freieren Koordinationsseite. In diesem Fall wäre der Backskip zur sterisch ungehinderten Katalysatorseite wahrscheinlicher. Des Weiteren beschreibt Waymouth ein *C*₁-symmetrisches Metallocen, mit welchem ein tendenziell syndiotaktisches Propen-Homopolymer gebildet wird ^[81]. Diese Beispiele sollen den aktuellen Stand der Forschung wiedergeben und verdeutlichen, dass auf diesem Gebiet noch eine Reihe offener Fragen beantwortet werden müssen.

4.5. Copolymerisationsmodelle

Ein universelles Copolymerisationsmodell, wie es von Arndt beschrieben wurde ^[82], muss für eine Ethen/Propen Copolymerisation mit einem Katalysator mit diastereotopen Seiten sowohl die Insertion unter Kettenwanderung, die Insertion ohne Kettenwanderung, die Isomerisierung ohne Insertion und den Einfluss der letzten insertierten Monomereinheit berücksichtigen. Die große Anzahl unterschiedlicher Parameter macht eine solche Beschreibung aber außerordentlich schwer, so dass unter Annahme bestimmter Bedingungen einfachere Modelle abgeleitet werden können, die sich leichter lösen lassen.

Das universelle Copolymerisationsmodell beinhaltet die folgenden Reaktionen:

Retentionsmechanismus Seite A

Polymer-E-Kat ^A + E	<u>kee</u>	Polymer-E-E-Kat ^A
Polymer-E-Kat ^A + P	kep >	Polymer-E-P-Kat ^A
Polymer-P-Kat ^A + E	kpe ►	Polymer-P-E-Kat ^A
Polymer-P-Kat ^A + P	kpp 🗲	Polymer-P-P-Kat ^A

Retentionsmechanismus Seite B

Polymer-E-Kat^B + E
$$k'_{EE}$$
 Polymer-E-E-Kat^B
Polymer-E-Kat^B + P k'_{EP} Polymer-E-P-Kat^B
Polymer-P-Kat^B + E k'_{PE} Polymer-P-E-Kat^B
Polymer-P-Kat^B + P k'_{PP} Polymer-P-P-Kat^B

Alternanzmechanismus Seiten A und B

Polymer-E-Kat ^A + E	k^{A}_{EE}	Polymer-E-E-Kat ^B
Polymer-E-Kat ^A + P	k^{A}_{EP}	Polymer-E-P-Kat ^B
Polymer-P-Kat ^A + E	k^{A}_{PE}	Polymer-P-E-Kat ^B
Polymer-P-Kat ^A + P	k^{A}_{PP}	Polymer-P-P-Kat ^B
Polymer-E-Kat ^B + E	k^{B}_{EE}	Polymer-E-E-Kat ^A
Polymer-E-Kat ^B + P	k^{B}_{EP}	Polymer-E-P-Kat ^A
Polymer-P-Kat ^B + E	k^{B}_{PE}	Polymer-P-E-Kat ^A
Polymer-P-Kat $^{\rm B}$ + P	k^{B}_{PP}	Polymer-P-P-Kat ^A

Isomerisierung

Polymer-E-Kat^A
$$\xrightarrow{k_E^i}_{-k_E^i}$$
 Polymer-E-Kat^B
Polymer-P-Kat^A $\xrightarrow{k_P^i}_{-k_P^i}$ Polymer-P-Kat^B

Die Copolymerisationsmodelle, die am häufigsten Anwendung finden, sind die Modelle von Markov. Bei diesen Modellen geht man von einem reinen Retentionsmechanismus aus, d.h. dass weder die Insertion unter Änderung der Seite, noch eine Isomerisierung ohne Insertion abläuft. Es sind Markov-Modelle nullter, erster und zweiter Ordnung gebräuchlich, die sich darin unterscheiden, wie viele zuvor insertierte Monomereinheiten Einfluss auf die Insertion

des nächsten Monomers haben. So berücksichtigt das Markov-Modell 0. Ordnung keine zuvor insertierte Monomereinheit, was bedeutet, dass die Struktur der wachsenden Polymerkette keinen Einfluss auf die Insertion eines Monomers hat, und somit die Polymerzusammensetzung nur von der Ansatzzusammensetzung abhängt und die Monomerverteilung in der Kette rein statistisch ist. Wenn man annimmt, dass die letzte insertierte Monomereinheit den Einbau des nachfolgenden Monomers beeinflusst, erhält man das Markov-Modell 1. Ordnung. Hierbei haben die folgenden Reaktionen Einfluss auf das Kettenwachstum:

Polymer-E-Kat^A + E
$$\xrightarrow{kee}$$
 Polymer-E-E-Kat^A
Polymer-E-Kat^A + P \xrightarrow{kep} Polymer-E-P-Kat^A
Polymer-P-Kat^A + E \xrightarrow{kpe} Polymer-P-E-Kat^A
Polymer-P-Kat^A + P \xrightarrow{kpp} Polymer-P-P-Kat^A

Somit ergeben sich unter Vernachlässigung von Start- und Abbruchreaktionen die folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{EE} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [E] + k_{PE} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [E]$$
$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{EP} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [P] + k_{PP} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [P]$$

Auf die Konzentration der aktiven Zentren, die ethen- bzw. propenterminierte Ketten tragen, wird das Bodenstein-Stationaritätsprinzip angewendet:

$$\frac{d[Polymer-E-Kat^{A}]}{dt} = \frac{d[Polymer-P-Kat^{A}]}{dt} = 0$$

$$\implies k_{PE} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [E] = k_{EP} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [P]$$

So erhält man die Copolymerisationsgleichung für das Markov-Modell 1. Ordnung^[83]:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}[\mathrm{E}]} = \frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{E}]} \cdot \frac{\frac{k_{PP} \cdot [\mathrm{P}]}{k_{PE} \cdot [\mathrm{E}]} + 1}{\frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{E}]} + \frac{k_{EE}}{k_{EP}}}$$

Aus der Gleichung lässt sich der Propengehalt des Copolymers x_P in Abhängigkeit von den Copolymerisationsparametern $r_E = k_{EE}/k_{EP}$ und $r_P = k_{PP}/k_{PE}$, sowie dem Propengehalt des Ansatzes X_P berechnen:

$$x_{p} = \frac{r_{p} \cdot \frac{X_{p}}{1 - X_{p}} + 1}{r_{p} \cdot \frac{X_{p}}{1 - X_{p}} + r_{E} \cdot \frac{1 - X_{p}}{X_{p}} + 2}$$

Des Weiteren lassen sich mit den Copolymerisationsparametern für jede beliebige Monomerzusammensetzung im Ansatz die Triadenverteilungen errechnen. Dazu bestimmt man zunächst die Reaktionswahrscheinlichkeiten P_{XY} , die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Monomer Y nach dem Monomer X insertiert wird ^[84]:

$$P_{EE} = \frac{k_{EE} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [E]}{k_{EE} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [E] + k_{EP} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [P]} = \frac{r_{E}}{\frac{[P]}{[E]} + r_{E}}$$

$$P_{EP} = \frac{k_{EP} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [P]}{k_{EE} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [E] + k_{EP} \cdot [Polymer-E-Kat^{A}] \cdot [P]} = \frac{1}{r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}$$

$$P_{PE} = \frac{k_{PE} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [E]}{k_{PP} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [P] + k_{PE} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [E]} = \frac{1}{r_{P} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}$$

$$P_{PP} = \frac{k_{PP} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [P]}{k_{PP} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [P] + k_{PE} \cdot [Polymer-P-Kat^{A}] \cdot [E]} = \frac{r_{P}}{\frac{[E]}{[P]} + r_{P}}$$

Aus diesen Wahrscheinlichkeiten kann man wiederum die Wahrscheinlichkeiten für ethenund propenterminierte Ketten am aktiven Zentrum berechnen:

$$P_{E} = \frac{P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = \frac{r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}{r_{P} \cdot \frac{[P]}{[E]} + r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 2}$$

$$P_{P} = \frac{P_{EP}}{P_{PE} + P_{EP}} = \frac{r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}{r_{P} \cdot \frac{[P]}{[E]} + r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 2}$$

Mit den sechs angegebenen Wahrscheinlichkeiten, den Copolymerisationsparametern (r_E und r_P) sowie der Monomerzusammensetzung des Ansatzes ([E]/[P] bzw. [P]/[E]) kann man nun die Triadenverteilung des Copolymers ausrechnen:

$$(EEE) = P_{E} \cdot P_{EE} \cdot P_{EE} = \frac{P_{PE} \cdot (1 - P_{EP})^{2}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_{E} \cdot \frac{\left(r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^{2}}{\left(r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^{2} + 2 \cdot r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}$$

$$(EEP) = 2 \cdot P_{E} \cdot P_{EE} \cdot P_{EP} = \frac{2 \cdot P_{PE} \cdot (1 - P_{EP}) \cdot P_{EP}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_{E} \cdot \frac{2 \cdot r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]}}{\left(r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^{2} + 2 \cdot r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}$$

$$(PEP) = P_{P} \cdot P_{PE} \cdot P_{EP} = \frac{P_{EP}^{2} \cdot P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_{E} \cdot \frac{1}{\left(r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]}\right)^{2} + 2 \cdot r_{E} \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}$$

(EPE) =
$$P_{E} \cdot P_{EP} \cdot P_{PE} = \frac{P_{EP} \cdot P_{PE}^{2}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_{P} \cdot \frac{1}{\left(r_{P} \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^{2} + 2 \cdot r_{P} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}$$

$$(EPP) = 2 \cdot P_E \cdot P_{EP} \cdot P_{PP} = \frac{2 \cdot P_{EP} \cdot (1 - P_{PE}) \cdot P_{PE}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_P \cdot \frac{2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}}{\left(r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^2 + 2 \cdot r_P \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}$$

$$(PPP) = P_{p} \cdot P_{pp} \cdot P_{pp} = \frac{P_{EP} \cdot (1 - P_{PE})^{2}}{P_{PE} + P_{EP}} = X_{p} \cdot \frac{\left(r_{p} \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^{2}}{\left(r_{p} \cdot \frac{[P]}{[E]}\right)^{2} + 2 \cdot r_{p} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}$$

Das Markov-Modell 2. Ordnung berücksichtigt zusätzlich den Einfluss der vorletzten insertierten Monomereinheit und liefert so aus acht möglichen Einzelreaktionen vier Copolymerisationsparameter.

Geht man davon aus, dass die Insertion unter Wanderung der Polymerkette abläuft, und vernachlässigt die Isomerisierung, also die Wanderung der Kette ohne Insertion, lässt sich das "Two Sites Alternating Mechanism Modell" (TSAM-Modell)^[85] anwenden. Es berücksichtigt wie das Markov Modell 1. Ordnung die zuletzt insertierte Monomereinheit und die zwei unterschiedlichen Katalysatorseiten A und B. Es ergeben sich somit acht mögliche Einzelreaktionen, die sich mit vier Copolymerisationsparametern beschreiben lassen:

Polymer-E-Kat^A + E
$$\xrightarrow{k^{A}_{EE}}$$
 Polymer-E-E-Kat^B
Polymer-E-Kat^A + P $\xrightarrow{k^{A}_{EP}}$ Polymer-E-P-Kat^B
Polymer-P-Kat^A + E $\xrightarrow{k^{A}_{PE}}$ Polymer-P-E-Kat^B
Polymer-P-Kat^A + P $\xrightarrow{k^{A}_{PP}}$ Polymer-P-P-Kat^B
Polymer-E-Kat^B + E $\xrightarrow{k^{B}_{EE}}$ Polymer-E-E-Kat^A
Polymer-E-Kat^B + P $\xrightarrow{k^{B}_{PP}}$ Polymer-E-P-Kat^A
Polymer-P-Kat^B + E $\xrightarrow{k^{B}_{PE}}$ Polymer-P-E-Kat^A
Polymer-P-Kat^B + P $\xrightarrow{k^{B}_{PP}}$ Polymer-P-E-Kat^A

$$\mathbf{r}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{A}} = \frac{k_{EE}^{\mathrm{A}}}{k_{EP}^{\mathrm{A}}} \qquad \mathbf{r}_{\mathrm{P}}^{\mathrm{A}} = \frac{k_{PP}^{\mathrm{A}}}{k_{PE}^{\mathrm{A}}} \qquad \mathbf{r}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{B}} = \frac{k_{EE}^{\mathrm{B}}}{k_{EP}^{\mathrm{B}}} \qquad \mathbf{r}_{\mathrm{P}}^{\mathrm{B}} = \frac{k_{PP}^{\mathrm{B}}}{k_{PE}^{\mathrm{B}}}$$

Die Copolymerisationsgleichung für das TSAM-Modell lautet:

$$\frac{d[P]}{d[E]} = \frac{-2 + 2 \cdot \frac{r_{E}^{A}}{\frac{[P]}{[E]} + r_{E}^{A}} \cdot \frac{r_{E}^{B}}{\frac{[P]}{[E]} + r_{E}^{B}} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} + r_{E}^{A}} \cdot \frac{1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{B} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]}}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{B} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1}{\frac{[P]}{[E]} \cdot r_{P}^{A} + 1} + \frac{\frac{[P]}{[E]} \cdot$$

Es gibt für den Katalysator nach einer Insertion vier unterschiedliche Zustände, in denen er vorliegen kann:

Polymer-P-Kat^A
 Polymer-E-Kat^A
 Polymer-P-Kat^B
 Polymer-E-Kat^B

Unter den Voraussetzungen, mit denen das TSAM-Modell arbeitet, nämlich der Insertion unter Kettenwanderung und ohne die Möglichkeit der Isomerisierung, lassen sich die Wahrscheinlichkeiten P_{XY} der Übergänge von einem Zustand X zu einem Zustand Y angeben:

$$P_{11} = 0$$
 $P_{12} = 0$ $P_{13} = \frac{r_P^A \cdot \frac{[P]}{[E]}}{r_P^A \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1}$ $P_{14} = 1 - P_{13}$

$$P_{21} = 0$$
 $P_{22} = 0$ $P_{23} = \frac{1}{r_E^A \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1}$ $P_{24} = 1 - P_{23}$

1

$$P_{31} = \frac{r_{p}^{B} \cdot \frac{[P]}{[E]}}{r_{p}^{B} \cdot \frac{[P]}{[E]} + 1} \qquad P_{32} = 1 - P_{31} \qquad P_{33} = 0 \qquad P_{34} = 0$$

$$P_{41} = \frac{1}{r_E^B \cdot \frac{[E]}{[P]} + 1} \qquad P_{42} = 1 - P_{41} \qquad P_{43} = 0 \qquad P_{44} = 0$$

Die Wahrscheinlichkeiten P_X , dass sich der Katalysator im Zustand X befindet, lassen sich wie folgt berechnen:

$$P_{1} = \frac{P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)}$$

$$P_{2} = \frac{P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)}$$

$$P_{3} = \frac{P_{14} \cdot P_{41} + P_{24} \cdot P_{42} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)}$$

$$P_{4} = \frac{P_{13} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{32} - 1}{2 \cdot (P_{24} \cdot P_{42} + P_{23} \cdot P_{32} + P_{14} \cdot P_{41} + P_{13} \cdot P_{31} - 2)}$$

Somit lassen sich die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Triaden aus folgenden Zusammenhängen ermitteln:

$$(EEE) = P_1 \cdot P_{13} \cdot P_{31} + P_3 \cdot P_{31} \cdot P_{13}$$

$$(EEP) = P_1 \cdot P_{13} \cdot P_{32} + P_3 \cdot P_{31} \cdot P_{14} + P_2 \cdot P_{23} \cdot P_{31} + P_4 \cdot P_{41} \cdot P_{13}$$

$$(PEP) = P_2 \cdot P_{23} \cdot P_{32} + P_4 \cdot P_{41} \cdot P_{14}$$

$$(EPE) = P_1 \cdot P_{14} \cdot P_{41} + P_3 \cdot P_{32} \cdot P_{23}$$

$$(EPP) = P_1 \cdot P_{14} \cdot P_{42} + P_3 \cdot P_{32} \cdot P_{24} + P_2 \cdot P_{24} \cdot P_{41} + P_4 \cdot P_{42} \cdot P_{23}$$

$$(PPP) = P_2 \cdot P_{24} \cdot P_{42} + P_4 \cdot P_{42} \cdot P_{24}$$

Sowohl für das Markov- als auch für das TSAM-Modell können über die experimentell erhaltenen Triadenverteilungen die Copolymerisationsparameter berechnet werden. Dazu werden die Parameter solange angepasst, bis die Fehlerquadratsumme:

$$FQS = \sum [(Triade)_{ber.} - (Triade)_{exp.}]^2$$

minimal ist. Die Güte der Anpassung wird über die korrigierte Fehlerquadratsumme (FQSR) angegeben, die die Zahl der unabhängigen Triaden (4), die Zahl der experimentell zur Verfügung stehenden Datensätze sowie die Zahl der Parameter (zwei für Markov 1 und vier für TSAM) berücksichtigt:

 $FQSR = \frac{FQS}{Anzahl_{unabh.Triaden} \cdot Anzahl_{Exp.} - Anzahl_{Parameter}}$

4.6. Mikrostruktur der Ethen/Propen Copolymere

Zur Bestimmung der Mikrostruktur von Ethen/Propen Copolymeren lässt sich die ¹³C-NMR-Spektroskopie verwenden. Die chemische Verschiebung eines jeden Kohlenstoffatoms wird im Wesentlichen von den Kohlenstoffatomen der beiden benachbarten Monomereinheiten bestimmt, d.h. dass die Triadenverteilung aus dem Spektrum zugänglich ist. Eine weitere Aufspaltung der Signale ist durch spezielle n-aden-Sequenzen höherer Ordnung sowie durch Chiralitäten in der Kette zu beobachten, weshalb die Zuordnung eines jeden Signals im Spektrum nicht ohne Schwierigkeiten möglich ist.

In der Literatur hat sich die Auswertung nach Randall^[86] weitestgehend durchgesetzt, da sie eine schnelle und recht gute Analyse der Copolymere zulässt. Dazu wird das Spektrum, wie in Abbildung 4.15. gezeigt, in acht Integrationsbereiche unterteilt, aus denen die Triadenanteile berechnet werden.



Abb. 4.15.: ¹³C-NMR Spektrum eines Ethen/Propen Copolymers mit den Integrationsbereichen nach Randall ^[86].

Die Signale der Kohlenstoffatome der acht möglichen Triaden eines Ethen/Propen Copolymers lassen sich gemäß Abbildung 4.16. zuordnen.



Abb. 4.16.: Mögliche Triaden von Ethen/Propen Copolymeren mit Signalzuordnung.

Ordnet man die Verschiebungen der in Abbildung 4.16. zugeordneten Signale den einzelnen Integrationsbereichen zu, kommt man zur folgenden Zusammensetzung der Integrationsbereiche (Tabelle 4.2.):

Integrationsbereich	chem. Verschiebung	Triaden (Anzahl C-Atome der Triade im entspr. Integrationsbereich)				
А	45,0-48,0 ppm	PPP (1); (PPE+EPP) (1)				
В	36,0-39,0 ppm	(PPE+EPP) (1); (EEP+PEE) (1); EPE (1); PEP (1)				
С	33,0-33,5 ppm	EPE (1)				
D	29,1-31,5 ppm	(PPE+EPP) (2); (EEP+PEE) (1); EEE (2)				
E	28,0-29,5 ppm	PPP (1)				
F	27,0-28,0 ppm	(EEP+PEE) (2)				
G	24,0-25,0 ppm	PEP (1)				
Н	19,0-22,0 ppm	PPP (1); (PPE+EPP) (2); EPE (1)				

Tab. 4.2.: Zuordnung der Kohlenstoffatome der unterschiedlichen Triaden zu den einzelnen Integrationsbereichen.

Dementsprechend setzen sich die einzelnen Integrale wie folgt aus den Triaden zusammen (Tabelle 4.3.):

Integral	Zusammenhang zwischen Integral und Triaden				
I _A	$k \cdot (PPP + 0.5 \cdot (PPE + EPP))$				
I _B	$k \cdot (PEP + 0.5 \cdot (EEP + PEE) + EPE + 0.5 \cdot (PPE + EPP))$				
I _C	k·(EPE)				
ID	$k \cdot (2 \cdot EEE + (PPE + EPP) + 0.5 \cdot (EEP + PEE))$				
$I_{\rm E}$	k·(PPP)				
I_F	k·(EEP+PEE)				
I_{G}	k·(PEP)				
$I_{\rm H}$	$k \cdot (PPP + (PPE + EPP) + EPE)$				

Tab. 4.3: Berechnung der Integrale aus den Triadenanteilen.

Um den Anteil der einzelnen Triaden zu bestimmen, kann man nach Randall wie folgt vorgehen (Tabelle 4.4.):

Triade	Berechnung der Triadehäufigkeit aus den Integralen
EEE	$0.5 \cdot (I_D + I_E + I_F + I_A + I_C + 3 \cdot I_G - I_B - 2 \cdot I_H)$
EEP+PEE	I_H +0.5· I_B - I_A -2· I_G
PEP	I_{G}
EPE	I _C
PPE+EPP	$0.5 \cdot (2 \cdot I_H + I_B - 2 \cdot I_A - 4 \cdot I_C)$
PPP	$0.5 \cdot (3 \cdot I_A + 2 \cdot I_C - 0.5 \cdot I_B - I_H)$

Tab. 4.4.: Berechnung der Triadenanteile aus den Integralen des ¹³C-NMR-Spektrums.

Somit ist durch Bestimmung der relativen Intensitäten der acht Integrationsbereiche des ¹³C-NMR-Spektrums eine vollständige Analyse der Triadenverteilung möglich.

5. Alternierende Ethen/Propen Copolymerisationen

Ethen/Propen Copolymere sind wichtige technische elastomere Produkte, die sich besonders dadurch auszeichnen, dass die elastomeren Eigenschaften auch bei tiefen Temperaturen (bis etwa -45 °C) erhalten bleiben. Darüber hinaus sind diese Polymer durch das Fehlen funktioneller Gruppen besonders resistent gegenüber polaren Chemikalien, UV-Strahlung, Ozon und Alterung. In der industriellen Produktion wird häufig ein nicht konjugiertes Dien wie Ethylidennorbornen mit polymerisiert, um Doppelbindungen für eine spätere Vernetzung in das Polymer einzuführen. Die Glasübergangstemperatur, also die Temperatur, bei der das Polymer glasartig erstart und somit die elastomeren Eigenschaften verliert, ist bei Ethen/Propen Copolymeren in erster Linie vom Propengehalt abhängig. Mühlhaupt beschreibt den Verlauf der Glasübergangstemperatur von HDPE über statistische Ethen/Propen Copolymere bis zum isotaktischen PP als u-förmig: HDPE wird mit -25 °C angegeben, das Minimum wird bei 50 % Propengehalt und -48 °C erreicht, bevor die Kurve zum iPP auf +5 °C ansteigt ^[87]. Ein weiterer wesentlicher Faktor ist die Mikrostruktur des Copolymers. Theoretische Berechnungen von Fusco ^[88] geben den in Abbildung 5.1. dargestellten Verlauf der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Mikrostruktur an.



Abb. 5.1.: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Mikrostruktur. Ethen und Propen liegen in äquimolarer Menge vor ($x_E = x_P = 0,5$). Bei $x_{EE} = x_{PP} = 0$ liegt ein vollständig alternierendes Polymer vor, bei $x_{EE} = x_{PP} = 0,25$ ein statistisches, bei $x_{EE} = x_{PP} = 0,5$ ein Blockcopolymer (entnommen aus ^[88]).

Nach den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen sollte also ein alternierendes Ethen/Propen Copolymer eine um über 15 °C erniedrigte Glasübergangstemperatur aufweisen im Vergleich zu rein statistischen Copolymeren. Da statistische Copolymere Glasübergangstemperaturen zwischen -45 und -50 °C aufweisen [87, 89], sollte mit rein alternierenden Strukturen ein Wert von -65 °C und weniger erreichbar sein. Symmetrische Metallocene liefern in der Regel statistische Ethen/Propen Copolymere [90, 91], mit C1-symmetrischen Komplexen lassen sich alternierende Strukturen herstellen. Generell sind hierbei zwei Grundstrukturen denkbar, zum einen ein Ligandensystem bestehend aus einem Fluorenyl- und einem an Position 3 substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, zum anderen ein System aus einem Fluorenyl- und einem Indenyl-Liganden. Des Weiteren sind unterschiedliche Brücken einsetzbar, wie z.B. Ethyliden-, Isopropyliden-, Dimethylsilyl- oder Diphenylsilyl-Brücken. Generell lassen sich mit Katalysatoren auf Basis von Fluorenyl und substituiertem Cyclopentadienyl Ethen/Propen Copolymere mit hoher Molmasse, aber vergleichsweise geringer Alternanz herstellen [85, 92], während sich mit den Fluorenyl/Indenyl-Systemen die höchsten Alternanzen, aber in der Regel recht geringe Molmassen erzielen lassen ^[93, 94]. Eine Auswahl verschiedener C1-symmetrischer Metallocene und deren Copolymerisationseigenschaften gibt Tabelle 5.1. wieder.

Matallocan	Alztivitöt*	Anteil alt.	Molmasse M _n	Polymerisations-
Wietanocen	AKIIVItat	Triaden [%]	[g/mol]	temperatur [°C]
	8	90	3.100	-40
	1.500	75	1.500	0

Tab. 5.1.: Copolymerisationsverhalten verschiedener C_1 -symmetrischer Metallocene. * Aktivität in $[kg_{EP}(mol_{Zr} \cdot h \cdot M_{Monomer})^{-1}]^{[78, 92, 93]}$.



Die Beispiele aus Tabelle 5.1. zeigen, dass die vielversprechendsten Ergebnisse mit dem Fluorenyl/Indenyl-Metallocen mit der Dimethylsilyl-Brücke erzielt wurden. Diese Struktur wurde daher als Ausgangssystem verwendet und um Substitutionen am Fluorenyl-Liganden sowie in der Brücke erweitert. Die in dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten Metallocene sind in Abbildung 5.2. dargestellt.



Abb. 5.2.: In dieser Arbeit verwendete Metallocene.

In der Literatur sind eine Reihe von Metallocenen auf Basis von Fluorenyl- und substituierten Indenyl-Liganden beschrieben, über entsprechende Katalysatoren mit Substitutionen am Fluorenyl-Liganden finden sich keine Beispiele. Die Fluorenyl-Substitutionen 2,7-di-*tert*butyl- und 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo- (OctH-) sind in Kombination mit Cyclopentadienyl-Liganden in $C_{\rm S}$ -symmetrischen Metallocenen bereits beschrieben und zeigen positive Auswirkungen auf die Syndiotaxie in der Propen-Polymerisation ^[42, 44, 95]. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich diese Steigerung in der Stereospezifität auch auf die Alternanz übertragen lässt. Die Verwendung von Diphenylsilylbrücken ist aufgrund der recht schwierigen Synthese nicht besonders umfangreich beschrieben ^[96, 97, 98] und in vergleichbaren Katalysatoren bisher nicht zum Einsatz gekommen. Die 2-Methyl-Substitution am Indenyl-Liganden hat in C_1 -symmetrischen Metallocenen eine Schlüsselfunktion zum Erreichen hoher Molmassen ^[99], daher wurde auch dieses Element in zwei Katalysatoren integriert, weil ein Hauptproblem bei diesen Polymerisationen die zu geringe Molmasse ist.

5.1. Katalysator-Synthese

Die Darstellung von 2,7-di-*tert*-Butylfluoren erfolgt gemäß ^[100] über die Umsetzung von Fluoren mit 2,6-di-*tert*-Butylkresol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitromethan (Abbildung 5.3.).



Abb. 5.3.: Synthese von 2,7-di-*tert*-Butylfluoren.

Die Synthese von 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo[b,h]fluoren verläuft glatt über die Umsetzung von 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan, welches aus dem entsprechenden Diol durch Reaktion mit Salzsäure erhalten wird ^[101], mit Fluoren in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitromethan ^[101, 102] (Abbildung 5.4.).



Abb. 5.4.: Synthese von 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo-[b,h]fluoren.

Die Darstellung der Metallocene verläuft über die Umsetzung des Lithiumsalzes des Fluorens oder Fluoren-Derivats mit der Silylierungskomponente, entweder Dimethyl- oder Diphenylsilylchlorid, der weiteren Reaktion mit dem Lithiumsalz des Indens bzw. Indenderivats zum Liganden und der anschließenden Metallierung mit Zirkoniumtetrachlorid ^[103, 104] (Abbildung 5.5.).



Abb. 5.5.: Allgemeiner Syntheseweg für silvlverbrückte *C*₁-symmetrische Metallocene.

5.2. Polymerisationsdurchführung

Um verlässliche und vergleichbare Ergebnisse für alle Katalysatoren zu erhalten, wäre es erforderlich, alle Parameter der Polymerisationen konstant zu halten, da Monomer- und Katalysatorkonzentration, Aluminium/Zirkonium-Verhältnis, Monomerumsatz und Polymerisationsdauer die Ergebnisse beeinflussen. Da die Aktivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren um eine Größenordnung schwanken und auch innerhalb einer Polymerisationsreihe die Aktivität von der Ansatzzusammensetzung sehr stark abhängt, ist es nicht möglich, sämtliche Parameter konstant zu halten. In den durchgeführten Versuchen wurde dabei wie folgt vorgegangen:

Monomerkonzentration

Die Monomerkonzentration hat einen Einfluss auf Aktivität, Molmasse und Alternanz. Daher wurde darauf geachtet, die Versuche stets bei der selben Monomerkonzentration von 2,0 mol/l durchzuführen. Für die Polymerisationen mit einem Ethen-Anteil von 40 % oder mehr ist dies aufgrund des hohen erforderlichen Drucks in den verwendeten Glasautoklaven nicht möglich, diese Monomerkonzentration einzustellen, daher wurde in diesen Versuchen mit verminderter Monomerkonzentration gearbeitet. Da der Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der Herstellung alternierender Copolymere liegt, wurden die durch die Änderung der Monomerkonzentration verursachten Abweichungen in den Eigenschaften der Polymere mit hohem Ethengehalt in Kauf genommen. Sämtliche Untersuchungen der alternierenden Copolymere konnten bei einer einheitlichen Monomerkonzentration von 2,0 mol/l durchgeführt werden.

Katalysatorkonzentration

Aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren bei den Copolymerisationsund Temperaturreihen wurden entsprechende Katalysatorkonzentrationen im Bereich zwischen $2,5 \cdot 10^{-7}$ und $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l eingesetzt.

Aluminium/Zirkonium-Verhältnis

Ein entscheidender Faktor für die Aktivität der Katalysatorsysteme ist das Verhältnis zwischen dem Metallocen und dem Cokatalysator MAO. Im Idealfall sollte dieses Verhältnis für alle Polymerisationen konstant sein. Wegen der teilweise benötigten hohen, bzw. auch sehr niedrigen Katalysatorkonzentration war dies nicht möglich. Da bei MAO-Mengen von weniger als 500 mg/l nahezu keine Aktivität auftritt, was in eigenen Vorversuchen ermittelt wurde, wären bei den Versuchen mit hoher Katalysatorkonzentration MAO-Mengen von bis zu 50 g/l erforderlich gewesen, was nicht praktikabel ist. Daher wurde in einer Versuchsreihe die optimale MAO-Menge für die maximale Aktivität ermittelt (diese liegt bei 1,0 g/l) und für alle Versuche beibehalten. Ausnahmen bilden Versuche, die 1,0 oder 2,0 \cdot 10⁻⁵ mol/l Katalysator benötigen, hier wurde die MAO-Menge auf 2,0 bzw. 3,0 g/l erhöht.

Monomerumsatz

Da in der verwendeten Apparatur nur ein Monomer nachdosiert werden konnte, wurden die Versuche so durchgeführt, dass Propen vorgelegt und Ethen nachdosiert wurde. Dadurch ergibt sich die Problematik, dass sich die Ansatzzusammensetzung während der Polymerisation ändert, nämlich an Propen verarmt und an Ethen zunimmt. Somit wurde in jedem Versuch streng darauf geachtet, den Propenumsatz unter 5 % zu halten.

Polymerisationsdauer

Da die kinetischen Verläufe der Polymerisationen sehr unterschiedlich sind, ist die Aktivität der Katalysatoren auch von der Dauer der Polymerisation abhängig. So liefert z.B. ein Katalysator, der schnell aktiviert aber auch schnell wieder deaktiviert, unter Umständen trotz deutlich höherer maximaler Aktivität nach einer Stunde weniger Polymer als ein System, das langsam aktiviert, aber über einen längeren Zeitraum stabil bleibt. Die Polymerisationsdauer wurde, wenn möglich, für die Versuche einer Reihe konstant gehalten, wenn allerdings die Propen-Umsätze zu hoch wurden, wurde die Polymerisationsdauer verkürzt und nicht die Katalysatormenge verringert.

Die Versuche zur Darstellung alternierender Copolymere wurden stets reproduziert, um die Verlässlichkeit der erhaltenen Werte sicher zu stellen. Im Falle der Copolymerisationsreihen wurden Reproduktionsversuche nur stichpropenartig durchgeführt, da sich in diesen Stichproben die gute Reproduzierbarkeit der Experimente gezeigt hat.

5.3. Copolymerisationen bei 30 °C

5.3.1. Einbauverhalten und Mikrostruktur

Die verwendeten Katalysatoren wurden zunächst in ihrem Copolymerisationsverhalten bei 30 °C untersucht. Dazu wurde die Ansatzzusammensetzung zwischen den Ethen- bzw. Propen-Homopolymerisationen für Propen-Anteile zwischen 20 und 98 % variiert. Es hat sich für die Versuche mit diesen Katalysatoren gezeigt, dass ein Propen-Einbau von 50 % erst bei einem Propengehalt im Ansatz von 95 - 97 % zu erreichen ist. Daraus ergibt sich, dass sich Polymere mit einem Propengehalt von über 55 % mit diesen Systemen nicht reproduzierbar herstellen lassen, da Ethen-Anteile von unter 2 % an den verwendeten Anlagen nicht ausreichend genau einstellbar sind. Die fehlenden experimentellen Daten für Polymere mit 55 - 100 % Propengehalt machen eine Aussage über die Verlässlichkeit der über die Copolymerisationsmodelle gewonnenen Triadenverteilungen in diesen Bereichen schwierig. Im Folgenden sind die experimentellen Daten für die Copolymerisationen bei 30 °C mit den unterschiedlichen Katalysatoren dargestellt. Die Einbauraten der Monomere und die

Triadenverteilung wurden experimentell über die Auswertung nach Randall ermittelt. Diese Daten werden mit den über die Copolymerisationsmodelle nach Markov 1 und TSAM berechneten Werten verglichen und die Fehler mit der korrigierten Fehlerquadratsumme (FQSR) angegeben. Da nach den verbreiteten Vorstellungen des alternierenden Copolymerisationsmechanismus die Kette nach einer Insertion die Koordinationsseite ändert, sollte das TSAM-Modell die experimentellen Daten besser beschreiben können als das Markov-Modell.

[Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂(1)

Tab. 5.2.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit $[Me_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (1) bei unterschiedlichen Ethen-
Anteilen im Ansatz (X_E) .

X_{E}	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,946	0,844	0,098	0,005	0,052	0,003	0,000
0,60	0,883	0,675	0,182	0,026	0,115	0,004	0,000
0,40	0,813	0,503	0,248	0,062	0,180	0,011	0,000
0,20	0,694	0,251	0,282	0,161	0,280	0,043	0,000
0,10	0,596	0,091	0,233	0,272	0,355	0,067	0,000
0,05	0,534	0,030	0,149	0,355	0,390	0,078	0,000
0,035	0,493	0,000	0,156	0,371	0,378	0,142	0,000
0,02	0,478	0,000	0,114	0,389	0,372	0,147	0,004
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.6.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1) bei 30 °C.



Abb. 5.7.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1) bei 30 °C.

Tab. 5.3.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1) bei 30 °C.

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	$r_{\rm E}$	rp			
	4,887	$5,01 \cdot 10^{-3}$			$4,54 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	r_P^B	
	2,73	0,0064	20,6	0,0041	$2,57 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.8.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1) bei 30 °C.

Es ist zu erkennen, dass das TSAM-Modell die experimentellen Werte besser wiedergibt als das Markov-Modell, vor allem die propenzentrierten Triaden PPE+EPP werden aber nicht korrekt angepasst.

[Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2)

Tab. 5.4.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen
im Ansatz (X_E).

X_{E}	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,948	0,854	0,085	0,009	0,053	0,000	0,000
0,60	0,884	0,678	0,179	0,026	0,117	0,000	0,000
0,40	0,785	0,441	0,266	0,077	0,202	0,018	0,000
0,20	0,671	0,217	0,269	0,186	0,303	0,035	0,000
0,10	0,583	0,088	0,208	0,288	0,358	0,067	0,000
0,05	0,513	0,022	0,132	0,359	0,371	0,108	0,008
0,035	0,488	0,008	0,109	0,371	0,355	0,141	0,016
0,02	0,450	0,000	0,083	0,374	0,319	0,192	0,040
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.9.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2) bei 30 °C.



Abb. 5.10.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2) bei 30 °C.

Tab. 5.5.:	Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die
	Copolymerisation mit [Ph ₂ Si(Flu)(Ind)]ZrCl ₂ (2) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	rp			
	4,231	$7,69 \cdot 10^{-3}$			$3,68 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	$r_P{}^B$	
	2,46	0,028	18,6	0,0046	$0,82 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.11.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2) bei 30 °C.

Es ist wiederum zu erkennen, dass das TSAM-Modell die experimentellen Werte besser wiedergibt als das Markov-Modell, generell werden die experimentellen Daten durch TSAM sehr gut angepasst.

 $[Me_2Si(2, 7-^tBu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (3)

Tab. 5.6.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3) bei unterschiedlichen Ethen-
Anteilen im Ansatz (X_E).

X_{E}	x _E	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,949	0,853	0,090	0,006	0,045	0,013	0,000
0,60	0,882	0,674	0,181	0,027	0,115	0,006	0,000
0,40	0,801	0,479	0,244	0,077	0,192	0,014	0,000
0,20	0,687	0,253	0,259	0,175	0,292	0,025	0,000
0,10	0,599	0,100	0,220	0,279	0,359	0,061	0,000
0,05	0,536	0,020	0,158	0,358	0,394	0,086	0,000
0,02	0,483	0,000	0,098	0,395	0,367	0,151	0,000
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.12.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (**3**) bei 30 °C.



Abb. 5.13.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂
(3) bei 30 °C.

Tab. 5.7.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Me₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3) bei 30 °C.

Modell	Parameter				FQSR
Markov 1	$r_{\rm E}$	r _P			
	4,650	$3,50 \cdot 10^{-3}$			$5,06 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	r_P^B	
	2,55	0,010	28,2	0,0034	$1,34 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.14.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3) bei 30 °C.

Wie schon bei den vorherigen Katalysatoren zeigt sich, dass durch das TSAM-Modell die experimentellen Werte besser wiedergegeben werden als durch das Markov-Modell.
$[Ph_2Si(2, 7^{-t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (4)

Tab. 5.8.: Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4) bei unterschiedlichen Ethen-Anteilen im Ansatz (X_E).

$X_{\rm E}$	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,946	0,851	0,081	0,014	0,057	0,000	0,000
0,60	0,874	0,653	0,193	0,029	0,122	0,006	0,000
0,40	0,783	0,441	0,257	0,085	0,208	0,011	0,000
0,20	0,666	0,205	0,269	0,193	0,304	0,045	0,000
0,10	0,582	0,088	0,192	0,302	0,366	0,065	0,000
0,05	0,521	0,004	0,150	0,366	0,385	0,112	0,000
0,04	0,504	0,010	0,107	0,387	0,385	0,110	0,000
0,02	0,458	0,000	0,066	0,396	0,344	0,170	0,027
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.15.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4) bei 30 °C.



Abb. 5.16.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4) bei 30 °C.

Tab. 5.9.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Ph₂Si(2,7-'Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	rp			
	4,048	$5,83 \cdot 10^{-3}$			$4,62 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}{}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	$r_P{}^B$	
	2,42	0,041	15,4	0,0033	$1,47 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.17.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4) bei 30 °C.

Auch hier passt das TSAM-Modell die experimentellen Werte besser an als das Markov-Modell, es zeigen sich aber wiederum Schwächen bei der Darstellung der PPE+EPP-Triaden.

[Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5)

Tab. 5.10.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) bei unterschiedlichen Ethen-
Anteilen im Ansatz (X_E).

$X_{\rm E}$	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,981	0,943	0,038	0,000	0,019	0,001	0,000
0,60	0,957	0,877	0,077	0,004	0,038	0,009	0,000
0,40	0,928	0,801	0,112	0,015	0,063	0,016	0,000
0,20	0,852	0,711	0,154	0,026	0,088	0,031	0,000
0,10	0,735	0,490	0,188	0,106	0,178	0,044	0,000
0,05	0,580	0,118	0,176	0,287	0,326	0,098	0,000
0,02	0,472	0,009	0,088	0,375	0,338	0,162	0,028
0,01	0,414	0,000	0,057	0,368	0,283	0,227	0,078
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.18.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) bei 30 °C.



Abb. 5.19.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) bei 30 °C.

Tab. 5.11.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	rp			
	17,78	$9,25 \cdot 10^{-3}$			$37,7 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}{}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	r_P^B	
	11,2	2,10	127	0,0023	11,6 · 10 ⁻⁴



Abb. 5.20.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) bei 30 °C.

Obwohl das TSAM-Modell die Werte wiederum besser wiedergibt als das Markov-Modell, ist die Anpassung sehr schlecht. Weder der Verlauf der alternierenden Triaden EPE und PEP, noch der der Triaden EEP+PEE sowie PPE+EPP wird durch TSAM korrekt dargestellt, dementsprechend sind auch die Fehlerquadrate eine Größenordnung höher als bei den anderen Katalysatoren. Des Weiteren ist dieser Katalysator der einzige, der ein signifikant abweichendes Copolymerisationsverhalten zeigt. Propen wird hier bei Ansätzen, die unter 95 % Propen enthalten, sehr viel schlechter eingebaut, für die alternierenden Copolymere sind aber auch hier, wie bei den anderen Systemen, etwa 97 % Propen im Ansatz ausreichend.

[Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6)

Tab. 5.12.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6) bei unterschiedlichen Ethen-
Anteilen im Ansatz (X_E).

$X_{\rm E}$	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,933	0,807	0,119	0,007	0,070	0,000	0,000
0,60	0,865	0,627	0,209	0,028	0,126	0,014	0,000
0,40	0,784	0,437	0,274	0,073	0,200	0,020	0,000
0,20	0,670	0,213	0,281	0,176	0,293	0,048	0,000
0,10	0,570	0,070	0,208	0,293	0,355	0,084	0,000
0,05	0,524	0,020	0,146	0,358	0,372	0,119	0,000
0,035	0,495	0,011	0,098	0,386	0,368	0,135	0,003
0,02	0,463	0,000	0,078	0,393	0,348	0,170	0,021
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.21.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6) bei 30 °C.



Abb. 5.22.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6) bei 30 °C.

Tab. 5.13.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	r _P			
	3,881	$5,34 \cdot 10^{-3}$			$4,03 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	$r_P{}^B$	
	2,81	0,061	7,77	0,0029	$1,62 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.23.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6) bei 30 °C.

Für dieses Metallocen ist wieder eine recht gute Anpassung mit dem TSAM-Modell möglich, auch wenn besonders die PPE+EPP-Triaden nicht korrekt dargestellt werden können.

[Me ₂ Si(OctHFl	u)(2-MeInd)]ZrCl ₂ (7)
----------------------------	------------	-------------------------

Tab. 5.14.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei unterschiedlichen
Ethen-Anteilen im Ansatz (X_E).

$X_{\rm E}$	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,951	0,854	0,097	0,000	0,041	0,015	0,000
0,60	0,897	0,706	0,176	0,015	0,101	0,005	0,000
0,40	0,810	0,495	0,261	0,055	0,174	0,022	0,000
0,20	0,697	0,263	0,298	0,136	0,258	0,054	0,000
0,10	0,594	0,104	0,241	0,249	0,322	0,095	0,000
0,05	0,529	0,027	0,158	0,343	0,365	0,114	0,000
0,03	0,494	0,001	0,111	0,385	0,380	0,120	0,005
0,02	0,476	0,002	0,072	0,403	0,379	0,119	0,026
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.24.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei 30 °C.



Abb. 5.25.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂
(7) bei 30 °C.

Tab. 5.15.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	rp			
	4,925	$5,13 \cdot 10^{-3}$			$5,62 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	$r_P{}^B$	
	3,92	0,076	19,7	0,0018	$2,49 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.26.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)] ZrCl₂ (7) bei 30 °C.

Es zeigt sich wiederum die bessere Anpassung durch das TSAM-Modell, die erneut die PPE+EPP-Triaden fehlerhaft darstellt.

[Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8)

Tab. 5.16.:Einbauraten (x_E) und Triadenverteilungen der Ethen/Propen Copolymere,
hergestellt mit [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) bei unterschiedlichen
Ethen-Anteilen im Ansatz (X_E) .

$X_{\rm E}$	\mathbf{x}_{E}	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP
1,00	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,80	0,942	0,832	0,104	0,005	0,057	0,001	0,000
0,60	0,878	0,664	0,192	0,022	0,111	0,013	0,000
0,40	0,781	0,424	0,293	0,064	0,187	0,048	0,000
0,20	0,664	0,198	0,311	0,155	0,270	0,082	0,000
0,10	0,571	0,086	0,208	0,277	0,325	0,111	0,000
0,05	0,520	0,040	0,137	0,342	0,353	0,118	0,009
0,035	0,498	0,006	0,110	0,381	0,369	0,135	0,000
0,02	0,470	0,003	0,085	0,382	0,353	0,143	0,034
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000



Abb. 5.27.: Copolymerisationsdiagramm für die Ethen/Propen Copolymerisation mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) bei 30 °C.



Abb. 5.28.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete ethenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) bei 30 °C.

Tab. 5.17.: Copolymerisationsparameter der Modelle nach Markov 1 und TSAM für die Copolymerisation mit [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) bei 30 °C.

Modell		FQSR			
Markov 1	$r_{\rm E}$	r _P			
	3,919	$4,97 \cdot 10^{-3}$			$8,11 \cdot 10^{-4}$
TSAM	$r_{\rm E}^{\rm A}$	r_P^A	$r_{\rm E}^{\ \rm B}$	r_P^B	
	3,53	0,040	5,83	0,0022	$2,90 \cdot 10^{-4}$



Abb. 5.29.: Experimentell ermittelte und mit Markov 1 bzw. TSAM berechnete propenzentrierte Triaden mit dem Katalysator [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)] ZrCl₂ (8) bei 30 °C.

Hier zeigt sich im Vergleich zu dem entsprechenden methylsilyl-verbrückten Katalysator die noch schlechtere Anpassung der propenzentrierten Triaden durch die beiden Modelle, auch durch das TSAM-Modell, welches für die meisten anderen Katalysatoren eine deutlich bessere Anpassung lieferte. Bei Betrachtung der Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei 30 °C fällt auf, dass das Markov 1-Modell für keinen der verwendeten Katalysatoren eine korrekte Anpassung der experimentellen Daten liefern kann. Da sich das Markov-Modell auf einen reinen Retentionsmechanismus bezieht und die beiden chemisch nicht äquivalenten Katalysatorseiten nicht berücksichtigt, ist eine gute Anpassung von diesem Modell auch nicht zu erwarten.

Das TSAM-Modell liefert hier in der Regel recht gute Ergebnisse, allerdings bleibt festzustellen, dass besonders die Anpassung der PPE+EPP-Triaden häufig nicht korrekt ist. Im Falle der entsprechenden ethenzentrierten Triaden EEP+PEE scheint die Anpassung besser zu sein, allerdings darf man nicht außer Acht lassen, dass für diese Triaden im Gegensatz zu PPE+EPP über einen weiten Bereich experimentelle Daten vorliegen. Um das Versagen des Modells für die PPE+EPP-Triaden zu erklären, muss man zunächst überlegen, wodurch diese Triaden im Polymer zustande kommen können. Es gibt generell zwei Möglichkeiten, wie nicht-alternierende Strukturen entstehen: Zum einen durch die Insertion eines Monomers auf der dafür ungeeigneten Katalysatorseite (z.B. Propen auf der sterisch gehinderten Seite) oder durch einen Backskip und die damit verbundene wiederholte Insertion eines der Monomere. Im ersten Fall müsste die "falsche" Insertion eines Monomers auf der ungeeigneten Katalysatorseite zu der Ausbildung des entsprechenden Dreierblocks im Polymer führen, wenn man davon ausgeht, dass vor und nach dieser Insertion der Monomereinbau "korrekt" erfolgt. Ein Backskip führt im Gegensatz dazu zu der Ausbildung von Zweierblöcken, wenn man auch hier von jeweils "korrekten" Insertionen sowohl vor als auch nach dem Backskip ausgeht.

Die Experimente zeigen für alle Katalysatoren deutlich, dass Propen-Dreierblöcke nur in Polymeren auftreten, die über 50 % Propengehalt aufweisen. Die Polymere mit jeweils 50 % Anteil der beiden Monomere besitzen fast ausschließlich neben den alternierenden Anteilen die Triaden EEP+PEE sowie PPE+EPP, und somit lediglich Ethen- und Propen-Zweierblöcke. Man kann daher davon ausgehen, dass die Störungen im Aufbau alternierender Strukturen fast ausschließlich durch Backskips verursacht werden. Somit ist es auch erklärbar, dass das TSAM-Modell keine korrekten Anpassungen ermöglicht, da dieses Modell von einem Alternanz-Mechanismus ohne die Möglichkeit der Seiten-Epimerisierung ausgeht. Speziell die Tatsache, dass die experimentell gefundenen Anteile der PPE+EPP-Triaden stets über denen liegen, die mit TSAM berechnet wurden, stärkt diese Annahmen.

5.3.2. Aktivitäten und Polymer-Eigenschaften

Neben dem Einbauverhalten der Katalysatoren sind die Eigenschaften der Polymere von besonderem Interesse. Ein besonderer Nachteil bei der metallocen-katalysierten alternierenden Ethen/Propen Copolymerisation ist die besonders niedrige Molmasse, daher war ein Ziel dieser Arbeit, diese zu steigern. Des Weiteren ist ein wesentlicher Vorteil der alternierenden Strukturen die im Vergleich zu statistischen Copolymeren geringere Glasübergangstemperatur. Außerdem ist die Aktivität ein weiteres wesentliches Kriterium zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren. Im Folgenden sind diese Polymer-Eigenschaften dargestellt.

$[Me_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (1)

Tab. 5.18.:Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂(1) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im
Polymer (x_P). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	$T_{Schmelz}$ [°C]	T_{Glas} [°C]
0,00	0,000	40.000	232.000	139,2	
0,20	0,054	54.570	104.280	108,6	
0,40	0,117	72.600	50.570	78,9	
0,60	0,187	65.800	44.900	35,1	
0,80	0,306	50.700	24.640		-51,9
0,90	0,404	39.700	23.640		-64,7
0,95	0,466	29.700	21.350		-62,8
0,965	0,507	25.400	20.870		-61,7
0,98	0,522	20.600	19.830		-58,5
1,00	1,000	720	49.700	143,3	-10,0

[Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2)

Tab. 5.19.: Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im Polymer (x_P) . *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer} \cdot (mol_{Zr} \cdot h \cdot M_{Monomer})^{-1}$.

X _P	XP	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T _{Glas} [°C]
0,00	0,000	42.860	420.780	138,5	
0,20	0,062	118.290	184.070	102,0	
0,40	0,116	136.910	106.100	76,4	
0,60	0,215	111.000	59.790	26,2	
0,80	0,329	83.400	41.720		-59,5
0,90	0,417	60.250	36.080		-62,5
0,95	0,487	45.200	32.630		-59,0
0,96	0,497	32.200	38.810		-59,2
0,965	0,512	36.900	34.500		-57,1
0,98	0,550	18.180	40.050		-53,8
1,00	1,000	840	125.270	142,0	-5,6

 $[Me_2Si(2, 7^{-t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (3)

Tab. 5.20.:Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]
ZrCl₂ (3) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im
Polymer (x_P). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T_{Glas} [°C]
0,00	0,000	25.140	268.250	139,5	
0,20	0,057	28.940	106.630	110,9	
0,40	0,120	35.000	44.850	76,3	
0,60	0,205	26.200	32.550	21,2	
0,80	0,316	22.100	19.820		-56,5
0,90	0,401	16.300	18.110		-64,0
0,95	0,464	13.500	15.080		-63,7
0,98	0,517	8.900	15.700		-59,1
1,00	1,000	287	26.080		-16,4

$[Ph_2Si(2, 7^{-t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (4)

Tab. 5.21.: Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit $[Ph_2Si(2,7-{}^{t}Bu_2Flu)$ (Ind)]ZrCl₂ (4) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im Polymer (x_P). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer} (mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T_{Glas} [°C]
0,00	0,000	66.290	272.900	137,9	
0,20	0,054	106.860	181.210	103,7	
0,40	0,126	136.800	77.430	76,9	
0,60	0,217	120.000	55.660	14,9	
0,80	0,334	91.000	32.720		-60,0
0,90	0,418	68.800	32.020		-63,7
0,95	0,479	58.000	25.900		-61,8
0,96	0,496	42.800	30.390		-59,9
0,98	0,543	23.000	27.660		-55,4
1,00	1,000	1.150	47.030		-14,4



Abb. 5.30.: Vergleich der Aktivitäten von $[Me_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (1), $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (2), $[Me_2Si(2,7-{}^{t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (3) und $[Ph_2Si(2,7-{}^{t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (4). *Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer} \cdot (mol_{Zr} \cdot h \cdot M_{Monomer})^{-1}$.

[Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5)

Tab. 5.22.:Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]
ZrCl₂ (5) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im
Polymer (x_P). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

X _P	XP	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T _{Glas} [°C]
0,00	0,000	16.857	386.470	139,1	
0,20	0,019	6.857	310.940	129,7	
0,40	0,043	6.400	305.080	123,8	
0,60	0,072	4.000	299.870	120,4	
0,80	0,109	2.300	302.420	104,4	
0,90	0,217	1.500	161.500	67,3	
0,95	0,42	1.730	92.860		-60,3
0,97	0,493	1.150	45.560		-58,0
0,98	0,528	900	41.500		-55,4
0,99	0,586	660	35.560		-49,8
1,00	1,000	151	237.400		-7,2

[Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6)

Tab. 5.23.: Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit $[Ph_2Si(OctHFlu)$ (Ind)]ZrCl₂ bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom Propen-Anteil im Polymer (x_P). *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T _{Glas} [°C]
0,00	0,000	4.286	337.750	136,6	
0,20	0,067	6.143	254.250	96,5	
0,40	0,135	7.800	179.900	68,9	
0,60	0,216	6.400	103.800	26,9	
0,80	0,330	5.900	81.700		-57,4
0,90	0,430	4.375	73.800		-60,6
0,95	0,476	3.950	72.890		-58,6
0,965	0,505	3.650	76.640		-57,2
0,98	0,537	3.267	76.070		-54,0
1,00	1,000	310	207.750		-3,9

[Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7)

Tab. 5.24.:Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit [Me₂Si(OctHFlu)
(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom
Propen-Anteil im Polymer (x_P) . *Aktivität ist angegeben in
kg_{Polymer}· $(mol_{Zr}\cdot h\cdot M_{Monomer})^{-1}$.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	T _{Schmelz} [°C]	T _{Glas} [°C]
0,00	0,000	3.000	443.200	137,2	
0,20	0,049	3.095	226.000	124,8	
0,40	0,116	3.980	165.000	84,3	
0,60	0,190	3.380	125.000	44,2	
0,80	0,303	2.780	80.500		-44,5
0,90	0,406	1.830	76.000		-62,0
0,95	0,471	1.820	72.200		-59,9
0,97	0,506	1.620	57.700		-57,9
0,98	0,530	1.430	61.500		-56,9
1,00	1,000	311	295.450		-2,2

$[Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl_2$ (8)

Tab. 5.25.:Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, die mit [Ph₂Si(OctHFlu)
(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) bei 30 °C hergestellt wurden in Abhängigkeit vom
Propen-Anteil im Polymer (x_P) . *Aktivität ist angegeben in
kg_{Polymer}· $(mol_{Zr}\cdot h\cdot M_{Monomer})^{-1}$.

X _P	Xp	Aktivität*	Molmasse M _W [g/mol]	$T_{Schmelz}$ [°C]	T _{Glas} [°C]
0,00	0,000	3.310	345.700	138,9	
0,20	0,058	3.762	299.800	99,6	
0,40	0,122	6.050	267.990	76,4	
0,60	0,219	4.250	212.730	27,8	
0,80	0,336	2.775	193.740		-55,5
0,90	0,439	2.350	162.710		-60,1
0,95	0,480	1.875	147.760		-57,6
0,965	0,502	1.900	150.570		-56,9
0,98	0,530	1.725	152.030		-54,1
1,00	1,000	740	455.950		-1,3



Molenoruen Propen im Polymer

Abb. 5.31.: Vergleich der Aktivitäten bei 30 °C von $[Me_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ (5), $[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ (6), $[Me_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl_2$ (7) und $[Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl_2$ (8). Aktivität ist angegeben in $kg_{Polymer} \cdot (mol_{Zr} \cdot h \cdot M_{Monomer})^{-1}$.

Der Vergleich der Aktivitäten liefert die folgenden Aussagen: Mit zunehmender Substitution am Ligandensystem nimmt die Aktivität des Katalysators ab, da durch die starke sterische Abschirmung die Koordination der Monomere erschwert wird. Ausnahmen bilden hier die beiden Metallocene (2) und (4), die beide eine identische Aktivität aufweisen, sowie (5), welches als einziges Metallocen keinen Comonomereffekt zeigt und im Bereich der alternierenden Copolymere die niedrigsten Aktivitäten aller Katalysatoren liefert. Wie bereits bei den Ergebnissen der Einbauraten zeigt (5) hier wieder seine Ausnahmestellung im Vergleich zu den anderen Metallocenen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Phenyl-Substitution in der Brücke eine deutliche Steigerung der Aktivität bewirkt, im Vergleich zu den analogen dimethylsilyl-verbrückten Katalysatoren ist eine Zunahme der Aktivität bis zum Faktor vier zu beobachten. Ein Blick auf die Polymerisationskinetiken verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Substitution. In Abbildung 5.32. ist am Beispiel der Versuche mit 95 % Propen im Ansatz der Monomerverbrauch während der Polymerisationen angegeben. Hierbei ist deutlich zu erkennen, wie einerseits mit zunehmender Substitution am Ligandensystem die Aktivität abnimmt und andererseits die Phenyl-Substitution in der Brücke eine Steigerung verglichen zu den analogen methylsilylverbrückten Verbindungen bewirkt. Ein wesentlicher Grund für die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Substitution ist in der langen Aktivierungsphase der hochsubstituierten Verbindungen zu sehen. Während die unsubstituierten Katalysatoren (1) und (2) die maximale Aktivität bereits nach acht bis zehn Minuten erreichen, steigt der Monomerverbrauch bei Verwendung der Metallocene (5), (6), (7) und (8) auch nach einer Stunde weiter kontinuierlich an.



Abb. 5.32.: Vergleich des Monomerverbrauchs bei Polymerisationen bei 30 °C mit 95 % Propen im Ansatz für die Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-'Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-'Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu) (Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu) (2-MeInd)]ZrCl₂ (8).

Der Vergleich der Molmassen (Abbildung 5.33.) zeigt den für viele Metallocene typischen Uförmigen Verlauf einer Ethen/Propen Copolymerisation. Dieser U-förmige Verlauf ist besonders stark bei den Katalysatoren ausgeprägt, die am Fluorenyl-Liganden cyclisch substituiert sind, wohingegen im Falle der *tert*-Butyl-subsituierten Metallocene der Anstieg der Molmasse zu hohen Propengehalten nur sehr gering ausfällt. Mit Katalysator (3) werden alternierende Copolymere mit der geringsten Molmasse erzielt, allerdings ist die Differenz zum Referenz-Katalysator (1) nur marginal. Die cyclische Substitution führt zu einer deutlichen Steigerung der Molmasse, die Metallocene (5), (6), (7) und (8) liefern für nahezu alle Ansatzzusammensetzungen die höchsten Werte. Des Weiteren zeigt sich, dass diphenylsilyl-verbrückte Katalysatoren höhere Molmassen liefern als die analogen dimethylsilyl-verbrückten Metallocene. Verbindung (8) erreicht bei den alternierenden Copolymeren Werte von über 150.000 g/mol und liegt damit um eine Größenordnung über dem Referenzsystem (1).



Abb. 5.33.: Vergleich der Molmassen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt bei 30 °C mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si (OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu) (2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8).

In Abbildung 5.34. ist das thermische Verhalten der Ethen/Propen Copolymere wiedergegeben. Bis zu einem Propengehalt von etwa 20 % im Polymer lassen sich Schmelzpunkte detektieren, ab 25 % treten Glasübergänge auf. Die Glasübergangstemperaturen sind in Abbildung 5.35. separat dargestellt.

Die Schmelztemperaturen sinken mit zunehmendem Propengehalt im Polymer stark ab, zwischen den einzelnen Katalysatoren lassen sich keine signifikanten Differenzen erkennen.



Abb. 5.34.: Vergleich der thermischen Eigenschaften der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt bei 30 °C mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu) (Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu) (2-MeInd)]ZrCl₂ (8).

Die Glasübergangstemperaturen zeigen ein Minimum bei einem Propengehalt zwischen 40 und 45 %. Ab diesen Einbauraten treten verstärkt Propen-Zweierblöcke auf, die die alternierende Struktur stören und somit eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur bewirken. Die Differenzen liegen für die einzelnen Katalysatoren im Bereich von 5 °C, was auf eine vergleichbare Mikrostruktur der Polymere hindeutet, was auch schon bei NMR-Spektroskopie ermittelt wurde (vgl. Tabellen 5.2. bis 5.17.). Insgesamt liegen die Glasübergangstemperaturen mit Werten von bis zu -65 °C deutlich unter denen, die Polymere mit statistischer Monomerverteilung aufweisen.



Abb. 5.35.: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt bei 30 °C mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^{*i*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^{*i*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu) (Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu) (2-MeInd)]ZrCl₂ (8).

5.3.3. Taktizität

Neben der Alternanz der Ethen/Propen Copolymere ist die Taktizität der gebildeten Polymere, sowohl der Copolymere als auch der Propen-Homopolymere, von Interesse, da man durch diese Ergebnisse Aussagen über den Polymerisationsmechanismus treffen kann. Bisher sind in der Literatur durch Polymerisation mit Metallocenen auf Basis von Fluorenyl- und Indenyl-Liganden lediglich ataktische Ethen/Propen Copolymere bekannt, des Weiteren werden bis auf eine Ausnahme mit diesen Katalysatoren stets tendenziell isotaktische Propen-Homopolymere erhalten. Bei Komplexen auf Basis von Fluorenyl- und substituierten Cyclopentadienyl-Liganden haben die Ethen/Propen Copolymere eine tendenziell isotaktische und die Propen-Homopolymere hemiisotaktische oder tendenziell isotaktische Struktur.

Die Taktizität der Ethen/Propen Copolymere lässt sich anhand des Signals der Methylgruppe der alternierenden EPE-Triade erkennen (Abbildung 5.36.), da die Signale der *mm*-Triade

(20,12 ppm), der *mr*- bzw. *rm*-Triade (20,08 ppm) und der *rr*-Triade (20,04 ppm) unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen ^[105]. Ataktische Ethen/Propen Copolymere besitzen folglich ein Signalverhältnis von *mm:rm:rr* von 1:2:1.

In Abbildung 5.36. sind diese Methylsignale der EPE-Triade für die methylsilyl-verbrückten Metallocene (1), (3), (5) und (7) wiedergegeben, die einsprechenden Analoga mit der Diphenlysilylbrücke haben jeweils die gleiche Mikrostruktur zur Folge und werden daher nicht mit angegeben.



Abb. 5.36.: Ausschnitte aus den ¹³C-NMR Spektren (Methylregion) der mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Me₂Si(2,7-^{*i*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) und [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei 30 °C hergestellten alternierenden Ethen/Propen Copolymere (Propengehalt im Polymer: 50 ± 0,5 %).

Anhand der Spektren wird deutlich, dass mit dem unsubstituierten Metallocen (1) und dem *tert*-Butyl-substituierten Katalysator (3) vollkommen ataktische Ethen/Propen Copolymere

gebildet werden, das Signalverhältnis liegt bei 1:2:1. Dieses ist nach den bisherigen Erkenntnissen gemäß Abbildung 5.37. (R = H) auch so zu erwarten.



Abb. 5.37.: Mechanismus der alternierenden Ethen/Propen Copolymerisation (R = H) bzw. Propen-Homopolymerisation (R = Me).

Für die Polymerisationen mit den cyclisch substituierten Katalysatoren (5) und (7) ergibt sich ein anderes Bild (Abbildung 5.36.), bereits bei (5), besonders aber bei (7) ist eine Steigerung des isotaktischen Anteils zu erkennen. Dass diese Metallocene eine solche Tendenz zu isotaktischen Copolymeren aufweisen, kann zwei Gründe haben: Entweder insertiert das Propen bevorzugt auf der stereoselektiven Katalysatorseite (die rechte Seite in Abbildung 5.37.) oder die Insertion findet nach wie vor auf der linken Seite statt, nun aber tendenziell stereoselektiv. Da die sterische Hinderung durch die cyclischen Reste größer ist als für die Metallocene (1) und (3), erscheint die erste Möglichkeit sehr unwahrscheinlich. Aus diesem Grunde wird hier ein Mechanismus entsprechend Abbildung 5.38. (R = H) vermutet, in dem

die Propen-Insertion auf der linken Seite eine Stereoselektivität aufweist. Diese kann durch den zusätzlichen Ring am Fluorenyl-Liganden zustande kommen, da es nun für die Polymerkette auch auf der rechten Katalysatorseite zwei nicht äquivalente Ausrichtungen gibt, von denen eine energetisch bevorzugt wird und es somit auch zu einer bevorzugten Orientierung des Propens kommt.



Abb. 5.38.: Vermuteter Mechanismus der alternierenden isotaktischen Ethen/Propen Copolymerisation (R = H) bzw. Propen-Homopolymerisation (R = Me).

Weiteren Aufschluss über den Polymerisationsmechanismus erhält man durch die Mikrostruktur der Propen-Homopolymere. Für die Bestimmung der Taktizität wird ebenfalls die Aufspaltung der Methylgruppen-Signale herangezogen ^[106], über die sich die Pentaden-Verteilung ermitteln lässt. In Abbildung 5.39. sind die entsprechenden Ausschnitte aus den NMR-Spektren der Propen-Polymere, die mit den Katalysatoren (1), (3), (5) und (7)

dargestellt wurden, wiedergegeben, die genauen Werte aller Metallocene findet sich in Tabelle 5.26. Daraus ist ersichtlich, dass auch hier hat die Brückensubstitution des Metallocens keinen Einfluss auf die Taktizität hat, weswegen auf die Darstellung der diphenylsiliyl-verbrückten Katalysatoren in Abbildung 5.39. verzichtet wird.



Abb. 5.39.: Ausschnitte aus den ¹³C-NMR Spektren (Methylregion) der mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5) und [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) bei 30 °C hergestellten Polypropene.

Tab. 5.26.:Pentatenverteilung der Propen-Homopolymere, hergestellt bei 30 °C mit den
Metallocenen [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si
(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si
(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)
(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8).

Metallocen	тттт	mmmr	rmmr	mmrr	rrmr+ mmrm	mrmr	rrrr	rrrm	mrrm
(1)	0,310	0,166	0,035	0,157	0,098	0,040	0,036	0,066	0,094
(2)	0,302	0,160	0,030	0,179	0,091	0,037	0,045	0,066	0,089
(3)	0,366	0,163	0,024	0,102	0,126	0,046	0,023	0,064	0,086
(4)	0,317	0,161	0,028	0,117	0,123	0,053	0,028	0,074	0,100
(5)	0,139	0,127	0,040	0,139	0,162	0,067	0,100	0,137	0,088
(6)	0,093	0,104	0,040	0,130	0,172	0,068	0,149	0,168	0,076
(7)	0,040	0,064	0,041	0,127	0,102	0,021	0,383	0,171	0,050
(8)	0,033	0,056	0,041	0,124	0,116	0,021	0,392	0,173	0,044

Wie schon bei den Taktizitäten der Ethen/Propen Copolymere unterscheiden sich die Homo-Polymere, die mit den un- bzw. tert-Butyl-substituierten Metallocenen hergestellt wurden, kaum, erst die cyclische Substitution bewirkt eine deutliche Änderung der Taktizität. So liefern die Metallocene (5) und (6) ataktisches Polymer, während (7) und (8) sogar tendenziell syndiotaktisches Polypropen darstellen. Die anderen Komplexe liefern tendenziell isotaktisches Propen-Homopolymer, wie es auch in der Literatur für solche Systeme beschrieben ist. Die Erklärung für die erhöhte Isotaxie im Falle der Metallocene (1), (2), (3) und (4) liefert Rieger^[80], der die Backskips dafür verantwortlich macht. Demnach wird Propen häufiger auf der stereoselektiv arbeitenden Katalysatorseite (die rechte Seite in Abbildung 5.37. mit R = Me) eingebaut. Untermauert wird diese Vermutung durch die Untersuchungen, die gezeigt haben, dass mit abnehmender Monomerkonzentration die Isotaxie steigt. Auch wenn es rein anschaulich nicht leicht verständlich ist, warum der Backskip bevorzugt aus dem Zustand erfolgt, in dem das Propen auf der leichter zugänglichen Seite koordinieren kann, da diese Insertion einfacher sein sollte als die auf der sterisch abgeschirmten Seite, gibt es keine weitere plausible Erklärung für dieses Verhalten. Eher ungewöhnlich ist die Tatsache, dass mit den Metallocenen (7) und (8) syndiotaktische Strukturen erhalten werden. Die Erklärung für dieses Verhalten ist allerdings mit den Ergebnissen aus der Ethen/Propen Copolymerisation leicht möglich. Wie auch bei diesen Versuchen spielt die cyclische Substitution hier die entscheidende Rolle, die der Polymerkette auf der rechten Seite in Abbildung 5.38. (mit R = Me) ebenfalls eine bevorzugte Orientierung ermöglicht. Diese bevorzugte Orientierung ist somit auf der rechten Seite in die gleiche wie auf der linken und damit muss sich ein Polymer ergeben, das die selbe Taktizität aufweist wie eines, das mit einem C_S -symmetrischen Metallocen dargestellt wurde. Die Katalysatoren (5) und (6) liefern mit ihrer ataktischen Struktur einen Übergang zwischen den isotaktischen und syndiotaktischen Polymeren der anderen Komplexe, in diesen Systemen heben sich offensichtlich beide Effekte gegenseitig weitestgehend auf.

5.3.4. Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

Die Untersuchung des Einflusses der Monomerkonzentration auf die Taktizität von Propen-Homopolymeren gibt Aufschluss über die Rolle der Backskips, da mit steigender Monomerkonzentration die Geschwindigkeit der Insertionsreaktionen zunimmt und somit das Verhältnis von Insertion zu Backskip, der konzentrationsunabhängig ist, ebenfalls steigt. Aus diesem Grunde wurden mit allen Katalysatoren alternierende Ethen/Propen Copolymere bei unterschiedlichen Gesamtmonomerkonzentrationen hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.40. zusammengefasst.



Abb. 5.40.: Abhängigkeit der Alternanz von der Monomerkonzentration für Ethen/Propen Copolymere, hergestellt bei 30 °C mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu) (Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8). Propen-Anteil im Polymer 50 ± 1 %.

Es ist für alle Metallocene ein Anstieg der Alternanz mit zunehmender Monomerkonzentration zu beobachten. Dieser Anstieg ist für die einzelnen Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt, während z.B. für (5) ein Anstieg um fast 10 % auftritt, liefert (8) lediglich einen Zuwachs von etwas über 2 %. Trotz dieser Unterschiede bleibt festzuhalten, dass die Monomerkonzentration einen wesentlichen Einfluss auf die Alternanz der Copolymere hat. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Vermutung, dass die Backskips zum größten Teil für die Störung der Alternanz verantwortlich sind. Eine Erhöhung der Monomerkonzentration führt zu schnellerer Monomerinsertion und somit zu einer Erhöhung des Verhältnisses von Insertion zu Backskip und folglich zu einem Anstieg der Alternanz.

Es lassen sich nach den durchgeführten Untersuchungen folgende Punkte in Bezug auf die Mikrostruktur der Ethen/Propen Co- sowie Propen-Homopolymere festhalten: Die Alternanz der Copolymere wird im Wesentlichen durch die Backskips beeinflusst, was dadurch deutlich wird, dass zum einen die nicht alternierenden Anteile durch Ethen- und Propen-Zweierblöcke hervorgerufen werden und zum anderen die Alternanz mit abnehmender Monomerkonzentration merklich sinkt. Die Insertion des Propens erfolgt stets auf der sterisch weniger beanspruchten Katalysatorseite, was daran erkennbar ist, dass im Falle der Katalysatoren (1), (2), (3) und (4) vollständig ataktische Copolymere erhalten werden. Die erhöhte Isotaxie die durch die Metallocene (5), (6), (7) und (8) hervorgerufen wird, ist über die cyclische Substitution und die dadurch verbundene bevorzugte Orientierung der Polymerkette auch auf der rechten Katalysatorseite erklärbar. Aus dem gleichen Grund weisen die Propen-Homopolymere, die mit diesen Katalysatoren hergestellt wurden, eine tendenziell syndiotaktische Struktur auf. Über die isotaktischen Polypropene, die mit den Metallocenen (1), (2), (3) und (4) erhalten werden, kann aber weiterhin nur spekuliert werden. Offensichtlich tritt bei diesen Polymerisationen der Backskip bevorzugt nur in einer Richtung auf. Die Mikrostruktur der mit diesen Systemen hergestellten Ethen/Propen Copolymere zeichnet sich aber dadurch aus, dass Ethen- wie auch Propen-Zweierblöcke im selben Maße auftreten, woraus man schließen kann, dass der Backskip im Falle der Copolymerisation in beide Richtungen gleich häufig auftritt. Eine mögliche Erklärung bleibt spekulativ: Im Fall einer Ethen/Propen Copolymerisation ist der Platzbedarf der Kette auf der rechten Seite in Abbildung 5.41. (mit R = H) sehr viel geringer als im Falle der Propen-Homopolymerisation (R = Me), wo die Methylgruppe eine starke Wechselwirkung mit den Liganden des Metallocens eingeht.



Abb. 5.41.: Mögliche Backskips bei alternierender Ethen/Propen Copolymerisation (R = H) oder Propen-Homopolymerisation (R = Me).

Daher kann man vermuten, dass der rechte Zustand energetisch für die Propen-Homopolymerisation ungünstiger ist als für die Copolymerisation und somit die Energiebarriere, die für einen Backskip überwunden werden muss, niedriger ist. Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer Seiten-Epimerisierung von rechts nach links größer als von links nach rechts und führt demnach zu einer verstärkten stereospezifischen Insertion auf der rechten Katalysatorseite. Handelt es sich um eine Copolymerisation (R = H), ist dieser Effekt nur so schwach ausgeprägt, dass er nicht ins Gewicht fällt und es daher keine bevorzugte Richtung des Backskips gibt.

5.4. Copolymerisationen bei unterschiedlicher Temperatur

Um einen vollständigen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren zu erhalten, ist es erforderlich, den Einfluss der Polymerisationstemperatur mit zu untersuchen. Leider finden sich in der Literatur selten Angaben über diesen Einfluss, sehr häufig sind lediglich Versuche bei niedrigen Temperaturen zu finden, da unter diesen Bedingungen die höchsten Selektivitäten von Metallocenen erreicht werden. Ein weiterer Nachteil von vielen Metallocenen ist, dass sie bei Polymerisationstemperaturen von über 30 °C schnell deaktivieren ^[107, 108, 109], hohe Polymerisationstemperaturen aber gerade für industrielle Anwendungen sehr wichtig sind ^[110]. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den alternierenden Strukturen lag, wurden mit allen Katalysatoren bei Temperaturen von 0, 15, 30, 45 und 60 °C Polymere hergestellt, die 50 \pm 2 % Propen enthielten und deren Eigenschaften miteinander verglichen.

5.4.1. Aktivitäten

Die Aktivität hängt über das Gesetz von Arrhenius exponentiell von der Polymerisationstemperatur ab. Abbruchreaktionen, die einen deaktivierten Katalysator zurücklassen, treten bei hohen Temperaturen verstärkt auf und bewirken eine schnellere Abnahme der Aktivität im Verlauf der Polymerisation. In Abbildung 5.42. sind die Aktivitäten für die verwendeten Katalysatoren wiedergegeben.


Abb. 5.42.: Aktivitäten der Ethen/Propen Copolymerisationen mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu) (Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Aus Abbildung 5.42. ist ersichtlich, dass die Substitutionen am Fluorenyl-Liganden eine Erhöhung der Temperaturstabilität bewirken. Während die unsubstituierten Katalysatoren (1) und (2) die maximale Aktivität bei 45 °C aufweisen und ein exponentieller Anstieg der Aktivität ab 30 °C nicht mehr gegeben ist, liefern sowohl die *tert*-Butyl- als auch die cyclisch substituierten Metallocene die höchsten Aktivitäten bei 60 °C. Besonders die Komplexe (5), (6), (7) und (8) weisen bis 60 °C einen nahezu exponentiellen Anstieg der Aktivität auf. Besonders deutlich wird dieses bei der logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.43. Durch diese besonders hohe Temperaturstabilität sind die Katalysatoren, die bei den Copolymerisationen bei 30 °C durch ihre besonders niedrige Aktivität aufgefallen sind, bei hohen Polymerisationstemperaturen sehr viel besser geeignet als z.B. das Referenzsystem (1), welches die niedrigste Aktivität aller Katalysatoren bei 60 °C aufweist.



Abb. 5.43.: Aktivitäten der Ethen/Propen Copolymerisationen mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu) (Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (logarithmische Skalierung). Propen-Anteil im Polymer: 50 ± 2 %. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

In Abbildung 5.43. erkennt man für die cyclisch substituierten Metallocene den linearen Anstieg der Aktivität bis 45, teilweise sogar bis 60 °C. Außerdem fällt besonders die sehr viel größere Steigung der linearen Anteile auf, verglichen zu den un- bzw. *tert*-Butyl-substituierten Katalysatoren, die auf eine sehr viel höhere Aktivierungsenergie schließen lässt. Bei Betrachtung der kinetischen Verläufe der Polymerisationen wird der Grund für den großen Aktivitätsunterschied deutlich. In Abbildung 5.44. sind exemplarisch die Kinetiken der Polymerisationen mit den Katalysatoren (1) und (8) dargestellt. Das hochsubstituierte Metallocen (8) benötigt eine sehr viel längere Aktivierungsphase, bis die maximalen Monomerflüsse erreicht sind. So ist z.B. bei einer Temperatur von 30 °C nach einer Stunde noch nicht die maximale Aktivität erreicht, während bei dem Referenzkatalysator (1) das Maximum nach etwa zehn Minuten durchlaufen wird und anschließend bereits eine recht zügige Abnahme der Aktivität auftritt. Besonders deutlich wird diese schnelle Deaktivierung bei 60 °C, hier ist nach 20 Minuten schon fast keine Aktivität mehr zu verzeichnen. Bei

niedrigen Temperaturen ist mit Katalysator (8) auch nach zwei Stunden kein erkennbarer Fluss zu registrieren, hier dauert die Aktivierung deutlich länger.



Abb. 5.44.: Kinetischer Verlauf der Ethen/Propen Copolymerisationen mit den Katalysatoren [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1) und Ph₂Si[(OctHFlu)(2-MeInd)] ZrCl₂ (8) bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen. Propen-Anteil im Polymer: 50 ± 2 %.

5.4.2. Polymer-Eigenschaften

Eine Zusammenfassung der Polymer-Eigenschaften für die einzelnen Metallocene geben die Tabellen 5.27. bis 5.34.

 $[Me_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (1)

Tab. 5.27.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1). Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	1.583	0,826	19.980	-64,3
15 °C	6.400	0,796	19.870	-63,0
30 °C	25.400	0,749	21.350	-62,8
45 °C	30.600	0,724	24.810	-61,9
60 °C	21.800	0,633	27.070	-62,2

$[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (2)

Tab. 5.28.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit $[Ph_2Si(Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (2). Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	2.550	0,799	29.780	-59,7
15 °C	8.550	0,774	31.650	-59,3
30 °C	36.900	0,732	34.500	-57,1
45 °C	72.120	0,675	36.760	-57,7
60 °C	49.820	0,601	39.250	-58,5

$[Me_2Si(2, 7-^tBu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (3)

Tab. 5.29.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Me₂Si(2,7-^{*t*}Bu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3). Propen-Anteil im Polymer: 50 ± 2 %. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	480	0,855	14.870	-65,3
15 °C	3.250	0,821	14.960	-60,9
30 °C	9.500	0,775	15.080	-63,7
45 °C	22.220	0,709	18.190	-60,4
60 °C	40.400	0,612	19.010	-60,1

$[Ph_2Si(2, 7^{-t}Bu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (4)

Tab. 5.30.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit $[Ph_2Si(2,7-{}^tBu_2Flu)(Ind)]ZrCl_2$ (4). Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	1.540	0,846	22.410	-61,5
15 °C	10.470	0,826	24.390	-60,5
30 °C	42.800	0,772	25.900	-59,9
45 °C	107.000	0,689	32.590	-58,5
60 °C	139.600	0,578	35.030	-57,9

[Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5)

Tab. 5.31.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5). Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹. n.b. = nicht bestimmt.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	18	0,520	n.b.	-50,1
15 °C	112	0,658	59.610	-56,7
30 °C	1.150	0,705	55.140	-57,7
45 °C	9.250	0,666	50.640	-59,4
60 °C	53.330	0,543	37.850	-57,3

$[Ph_2Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl_2$ (6)

Tab. 5.32.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6). Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2 \%$. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	25	0,785	71.680	-57,3
15 °C	255	0,802	65.790	-57,9
30 °C	3.650	0,754	76.640	-56,3
45 °C	40.050	0,671	79.600	-56,5
60 °C	131.300	0,538	77.040	-52,0

$[Me_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl_2$ (7)

Tab. 5.33.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7). Propen-Anteil im Polymer: 50 \pm 2 %. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	3	0,620	87.310	-53,5
15 °C	80	0,757	75.330	-58,6
30 °C	1.100	0,765	57.650	-58,0
45 °C	13.800	0,739	48.620	-58,6
60 °C	24.240	0,698	65.810	-58,1

$[Ph_2Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl_2$ (8)

Tab. 5.34.: Ergebnisse der Ethen/Propen Copolymerisationen bei unterschiedlicher Polymerisationstemperatur mit [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8). Propen-Anteil im Polymer: 50 \pm 2 %. *Aktivität ist angegeben in kg_{Polymer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Polymerisations- temperatur	Aktivität *	Anteil alt. Triaden	Molmasse (M _W) [g/mol]	T _{Glas} [°C]
0 °C	6	0,727	152.450	-54,7
15 °C	193	0,749	160.140	-54,8
30 °C	1.900	0,750	150.570	-56,9
45 °C	16.820	0,740	160.070	-57,2
60 °C	82.180	0,681	155.730	-53,8

Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit die Auswirkung der Polymerisationstemperatur auf die Alternanz. Bei hohen Temperaturen nimmt die Selektivität von Metallocen-Katalysatoren ab, da durch die hohe zur Verfügung stehende Energie auch die energetisch ungünstigeren Insertionsreaktionen wahrscheinlicher werden. Die Alternanz die mit den verwendeten Katalysatoren in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur erreicht wird, ist in Abbildung 5.45. wiedergegeben.



Abb. 5.45.: Anteil der alternierenden Triaden (EPE und PEP) der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-^tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si (OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 2\%$.

Die Metallocene (1), (2), (3) und (4) zeigen die erwartete Zunahme der Alternanz mit sinkender Polymerisationstemperatur, während die cyclisch substituierten Katalysatoren (5), (6), (7) und (8) bei niedrigen Temperaturen ebenfalls eine Abnahme der Alternanz zeigen, was bei (5) besonders stark ausgeprägt ist. Ein solches Verhalten ist für kein anderes Metallocen dokumentiert. Zu hohen Temperaturen nehmen die Alternanzen aller Katalysatoren erwartungsgemäß ab, hervorzuheben sind hierbei die beiden Komplexe (7) und (8), die eine deutlich geringere Abnahme aufweisen als die anderen Systeme. Bei 60 °C werden mit diesen Verbindungen noch Alternanzen von etwa 70 % erzielt, womit diese deutlich über dem Referenzsystem (1) liegen. Die Brückensubstitution wirkt sich nur wenig auf die Alternanz aus, tendenziell liegen aber die Werte die mit den diphenylsilyl-verbrückten Metallocenen erreicht werden leicht unter denen, die ihre analogen dimethylsilyl-verbrückten Systeme liefern. Die *tert*-Butyl-Substitution der Verbindungen (**3**) und (**4**) wirken sich positiv auf den alternierenden Anteil im Polymer aus, mit (**3**) werden bereits bei 15 °C etwa 82 % alternierende Triaden erreicht, was mit (**1**) erst bei 0 °C gelingt. Maximal sind mit diesem Katalysator bei 0 °C über 85 % alternierende Triaden möglich.

Die Abhängigkeit der gesamten Triadenverteilung von der Temperatur ist für den Katalysator (2) in Abbildung 5.46. wiedergegeben, im Vergleich zu Metallocen (7), welches in Abbildung 5.47. dargestellt ist. Für (2) ist zu erkennen, dass mit zunehmender Polymerisationstemperatur die Häufigkeit aller nicht alternierender Triaden zunimmt, also sowohl die Fehler, die wahrscheinlich durch die Backskips verursacht werden, als auch die Insertionen der Monomere auf den dafür nicht vorgesehenen Katalysatorseiten, die in Ethen- und Propen-Dreierblöcken resultieren.



Abb. 5.46.: Triadenverteilung der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Ph₂Si(Flu) (Ind)]ZrCl₂ (2) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propenanteil im Polymer: 50 ± 1 %.

Für Metallocen (7) ergibt sich ein etwas anderes Bild. Zwar nimmt auch hier die Anzahl der nicht alternierenden Triaden mit zunehmender Polymerisationstemperatur zu, allerdings nicht so stark wie bei (2). Besonders bemerkenswert ist hierbei wie schon oben erwähnt die Abnahme der Alternanz mit sinkender Polymerisationstemperatur. Bei 0 °C treten vor allem Ethen- und Propen-Dreierblöcke auf, was normalerweise auf Insertionen der Monomer auf der dafür nicht vorgesehenen Katalysatorseite schließen lässt. Da eine solche Fehlinsertion mit abnehmender Temperatur nicht verstärkt auftreten kann, müssen in diesem Fall auch diese Blöcke über die Backskips erklärt werden.



Abb. 5.47.: Triadenverteilung der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Me₂Si (OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propen-Anteil im Polymer: $50 \pm 1 \%$.

Dieses Verhalten der Abnahme der Alternanz mit sinkender Polymerisationstemperatur wird bei allen cyclisch substituierten Metallocenen beobachtet, die sich unter anderem durch die sehr geringe Aktivität bzw. die hohe Aktivierungsenergie auszeichnen (vgl. Abbildungen 5.42. und 5.43.). Offensichtlich ist in diesen Systemen bei Temperaturen von 0 und 15 °C die Insertion so verlangsamt, dass Backskips sehr viel stärker an Bedeutung gewinnen als für die Metallocene, die auch bei diesen Temperaturen eine vergleichsweise hohe Aktivität besitzen. So könnten auch mehrere Backskips in Folge auftreten, die zur Bildung von Ethen- oder Propen-Dreierblöcken (bzw. noch höheren Blöcken) führen.

Die Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationstemperatur ist in Abbildung 5.48. dargestellt.



Abb. 5.48.: Molmassen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Me₂Si(Flu)(Ind)] ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si (OctHFlu)(Ind)] ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si (OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propen-Anteil im Polymer: 50 ± 2 %.

Die Molmasse zeigt eine nur geringe Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Bei vielen Polymerisationen nimmt die Molmasse mit zunehmender Temperatur deutlich ab, hier ist für die Metallocene (1), (2), (3) und (4) sogar eine leichte Zunahme mit steigender Polymerisationstemperatur zu verzeichnen. Es lässt sich die folgende Erklärung anbringen: Waymouth berichtet über einen selektiven Kettenabbruch bei alternierenden Ethen/Propen Copolymerisationen mit Fluorenyl/Indenyl-Katalysatoren nach der Insertion eines Propens^[78]. D.h. dass ein entscheidender Faktor für die Molmasse das Verhältnis der Propen-Insertionsgeschwindigkeit zur Abbruchreaktionsgeschwindigkeit ist, und die Etheninsertion eine untergeordnete Rolle spielt. Nun wird bei erhöhter Polymerisationstemperatur eine geringere Menge Propen im Ansatz benötigt, um ein 50:50 Copolymer zu erhalten, was bedeutet, dass die Propen-Insertionsgeschwindigkeit. Offensichtlich nehmen die Abbruchreaktionsgeschwindigkeiten bei hohen Temperaturen weniger stark zu als die Propen-Insertionsgeschwindigkeit.

Der Verlauf der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur ist in Abbildung 5.49. wiedergegeben.



Abb. 5.49.: Glasübergangstemperaturen der Ethen/Propen Copolymere, hergestellt mit [Me₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (1), [Ph₂Si(Flu)(Ind)]ZrCl₂ (2), [Me₂Si(2,7-tBu₂Flu) (Ind)]ZrCl₂ (3), [Ph₂Si(2,7-tBu₂Flu)(Ind)]ZrCl₂ (4), [Me₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (5), [Ph₂Si(OctHFlu)(Ind)]ZrCl₂ (6), [Me₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (7) und [Ph₂Si(OctHFlu)(2-MeInd)]ZrCl₂ (8) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Propen-Anteil im Polymer: 50 ± 2 %.

Die Glasübergangstemperatur verhält sich analog zum Verlauf der Alternanz. Die Werte für die Copolymere, die mit den Metallocenen (1), (2), (3) und (4) hergestellt wurden, steigen mit zunehmender Polymerisationstemperatur an, analog zur Abnahme der Alternanz, während mit den übrigen Katalysatoren ein Minimum durchlaufen wird, was in etwa den Polymeren mit den größten alternierenden Anteilen entspricht.

Der für die Glasübergangstemperatur entscheidende Faktor ist die Zahl der Propen-Blöcke im Polymer, was Abbildung 5.50. verdeutlicht. Dort sind alle Glasübergangstemperaturen von Polymeren mit einem Propengehalt von $50 \pm 5 \%$ in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Propen-Zweier- und -Dreierblöcke aufgetragen. Zusätzlich wird der Einfluss der Molmasse berücksichtigt, da es auffällt, dass die Polymere mit den geringsten Molmassen auch die niedrigsten Glasübergangstemperaturen aufweisen.



Abb. 5.50.: Glasübergangstemperaturen von Ethen/Propen Copolymeren mit einem Propen-Anteil von 50 ± 5 % in Abhängigkeit vom Anteil der PP- und PPP-Blöcke und Molmassen von unter 40.000, 40.000 - 120.000 und über 120.000 g/mol.

5.5. Fazit

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren lassen sich hoch alternierende Ethen/ Propen Copolymere herstellen, wobei eine Reihe neuer Erkenntnisse gewonnen werden konnte. Die Metallocene mit den *tert*-Butyl-subsitutierten Fluorenyl-Liganden (3) und (4) besitzen eine höhere Selektivität als das Referenzsystem (1) und erreichen daher bei tiefen Polymerisationstemperaturen die höchsten Alternanzen. Die sterisch noch anspruchsvollere cyclische Substitution der Katalysatoren (5), (6), (7) und (8) vermag keine weitere Erhöhung der Alternanz zu bewirken, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf die vermehrte Anzahl von Backskips zurückzuführen ist. Diese Art der Substitution wirkt sich besonders auf die Molmasse der erhaltenen Copolymere und die Temperaturstabilität der Komplexe aus. So wird z.B. mit (8) eine Molmasse von über 150.000 g/mol erreicht, was eine Größenordnung über dem Wert liegt, der mit (1) erhalten wird. Diese hohe Molmasse wird zusätzlich allerdings durch die 2-Methyl-Substitution am Indenyl-Liganden verursacht, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften hat. Besonders hervorzuheben ist hierbei die hohe Selektivität der Metallocene (7) und (8) bei hohen Temperaturen, bei 60 °C werden sehr viel größere Alternanzen erreicht als mit den anderen Systemen. Diese Tatsache ist daher als besonders positiv zu bewerten, da die cyclisch subsituierten Katalysatoren bei Temperaturen von 30 °C und weniger nur sehr wenig aktiv sind, durch ihre sehr hohe Temperaturstabilität aber bei 60 °C den bekannten Systemen deutlich überlegen sind.

Es konnte gezeigt werden, dass die Glasübergangstemperatur im Wesentlichen von der Anzahl der Propen-Blöcke in der Polymerkette abhängt, aber auch die Molmasse eine Rolle spielt, da Polymere mit hoher Molmasse generell eine etwas höhere Glasübergangstemperatur aufweisen als die Polymere mit gleicher Mikrostruktur, aber einer geringeren Molmasse. Abbildung 5.50. macht ferner deutlich, dass für rein alternierende Strukturen Glasübergangstemperaturen von -65 bis -70 °C erreicht werden können, was den theoretischen Voraussagen (Abbildung 5.1.) entspricht.

Die Untersuchungen der Mikrostrukturen der alternierenden Copolymere sowie der Propen-Homopolymere ergibt neue Aspekte über den Polymerisationsmechanismus. So wurden erstmalig mit Fluorenyl/Indenyl-basierenden Metallocenen isotaktische Copolymere erhalten. Diese Katalysatoren (5), (6), (7) und (8) liefern gleichzeitig tendenziell syndiotaktisches Polypropen, was auf eine stereoselektive Insertion von Propen auf beiden Katalysatorseiten zurückzuführen ist.

Die Bedeutung von Backskips auf die Mikrostruktur der Copolymere wurde erstmalig mittels konzentrationsabhängigen Copolymerisationen untersucht. Hierbei wurde, analog zu den entsprechenden Versuchen bei Propen-Homopolymerisationen, eine Abhängigkeit der Alternanz von der Monomerkonzentration gefunden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Backskips für die Störung des Aufbaus reiner alternierender Strukturen hauptverantwortlich sind.

6. Donoratom-stabilisierte Aluminiumalkyle als Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-katalysierte Polymerisation von Propen

Die Ziegler-Natta-Katalyse ist auch 50 Jahre nach ihrer Entdeckung der bedeutendste Prozess zur Herstellung von Polypropen. Metallocen-basierte Polypropene, wie Metocen® von Basell oder Achieve® von Exxon, werden selbst nach optimistischen Schätzungen bis 2010 kaum 5 % der Weltproduktion ausmachen ^[111]. Der Katalysator wurde stetig weiter entwickelt, vom ursprünglichen Titantetrachlorid bis zum heute verwendeten geträgerten System mit internen und externen Donoren. Auch die Polymerisations-Verfahren sind immer weiter optimiert worden, so hat beispielsweise Basell im Jahr 2003 eine Anlage in Brindisi (Italien) auf Basis des neuen Spherizone-Prozesses mit 160.000 Jahrestonnen in Betrieb genommen. Bei dem Spherizone-Prozess handelt es sich um eine Weiterentwicklung der etablierten Spheripol-Technologie, im Gegensatz zu dem dabei angewendeten kontinuierlichen Loop-Reaktor kommt bei dem neuen Verfahren ein sogenannter "Multizone Circulating Reaktor" zum Einsatz. In den verschiedenen Polymerisationszonen dieses Gasphasen-Prozesses baut das wachsende Polymerpartikel abwechselnde Schichten auf, die sich beispielsweise in der Molmasse oder auch, im Falle von Copolymerisaten, in ihrer Monomerzusammensetzung unterscheiden können ^[112, 113].

Der Cokatalysator ist aber auch heute noch in den modernsten Prozessen das schon von Ziegler verwendete Triethylaluminium ^[114], welches durch die gute Verfügbarkeit und den niedrigen Preis von Vorteil ist. Allerdings sind solche Aluminiumalkyle so hoch reaktiv gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, dass die Handhabung mit großen Risiken in Bezug auf die betriebliche Sicherheit verbunden ist. Ziel einer umfangreichen Kooperation mit der Merck KGaA, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und den Hochschulgruppen von Prof. Schumann, TU Berlin, und von Prof. Arnold, MLU Halle-Wittenberg, war die Synthese von stabilisierten, wenig pyrophoren Aluminiumalkylen und die Testung dieser Verbindungen als Cokatalysatoren für die Zielger-Natta-Polymerisation von Ethen und Propen ^[115, 116, 117, 118, 119].

Die Synthese der stabilisierten Verbindungen ist durch eine Umsetzung eines entsprechenden Lithium-Salzes mit der einfach chlorierten Aluminiumkomponente, oder über eine Grignard-Reaktion möglich, wie in Abbildung 6.1. an einem Beispiel dargestellt ^[120, 121, 122].



Abb. 6.1.: Mögliche Synthesewege für die Herstellung donoratom-stabilisierter Aluminiumalkyle.

In vorangegangenen Arbeiten ^[123, 124] wurde gefunden, dass sich aromatische Verbindungen besser als Cokatalysatoren eignen als aliphatische. Aus diesem Grund wurden für die Propen-Polymerisationen die in Abbildung 6.2. dargestellten Verbindungen verwendet.



Abb. 6.2.: Für die Propen-Polymerisation eingesetzte Aluminiumalkyle.

Die Verbindungen AlN7, AlN21 und AlN22 unterscheiden sich in ihrer Substitution am Aluminium, an ihnen soll der sterische Einfluss am Metallzentrum untersucht werden. Analoge Verbindungen zu AlN7 und AlN22 sind AlN10 und AlN17, die beide anstelle der eine aufweisen. Phenyl-Substitution Naphthylgruppe Die naphthyl-substituierten Verbindungen zeichnen sich durch einen größeren Abstand zwischen dem Aluminiumatom und der Donorfunktion aus, so dass für diese Cokatalysatoren eine erhöhte Reaktivität zu erwarten ist. AlN20 ist die analoge Verbindung zu AlN21, hier ist allerdings die Stickstoff-Donorfunktion direkt an den Aromaten gebunden, während bei AlN21 der Phenylring die Aluminiumgruppe trägt. Mit AlN19 soll der Einfluss der Substitution am Stickstoff-Donor untersucht werden, bei AlN19 ist dieser ethylsubstituiert, während die entsprechende Verbindung AlN21 methylsubstituiert ist. Die Reihe vervollständigt AlO15, welches statt des Stickstoff- einen Sauerstoff-Donor aufweist.

Alle Polymerisationen wurden bei 60 °C in *n*-Hexan als Lösungsmittel durchgeführt, da möglichst nah an industriellen Bedingungen gearbeitet werden sollte. Zum einen werden aromatische Lösungsmittel in großtechnischen Prozessen gerne vermieden, zum anderen muss bei möglichst hoher Temperatur gearbeitet werden, um besonders hohe Aktivitäten zu erreichen. Variiert wurde das Verhältnis zwischen dem Katalysator Titantetrachlorid und dem Aluminiumalkyl. Dem System wurden keine separaten internen oder externen Donoren zugesetzt um die Isotaxie zu steigern, da auch untersucht werden sollte, ob die Donorfunktion der Aluminiumalkyle einen Einfluss auf die Zahl oder Art der katalytisch aktiven Zentren hat.

6.1. Einfluss der Substitution am Aluminium

Um den sterischen Einfluss der Substitution am Aluminium zu untersuchen, wurden drei Alkyle eingesetzt, die am Aluminiumatom Methyl- (AlN7), Ethyl- (AlN21) bzw. Isobutylgruppen (AlN22) tragen.

6.1.1. Aktivitäten

Eine Übersicht der Aktivitäten, die mit den drei Aluminiumalkylen im Vergleich zu TEA und in Abhängigkeit vom Aluminium/Titan-Verhältnis erreicht wurden, gibt Abbildung 6.3. Es ist zu erkennen, dass die Verbindungen AlN7 und AlN21 sehr ähnliche Aktivitäten erreichen, der sterische Unterschied zwischen den Methyl- und Ethylresten wirkt sich nicht auf die Reaktivität aus. Erst bei Verwendung des isobutyl-substituierten Cokatalysators AlN22 tritt eine deutliche Erniedrigung der Aktivität auf. Ein solches Verhalten überrascht nicht, die entsprechend unstabilisierten Aluminiumalkyle Trimethyl-, Triethyl- und Triisobutyl-aluminium verhalten sich analog ^[124]. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass AlN7 und AlN21 ihre maximalen Aktivitäten bei bereits sehr geringen Aluminium/Titan-Verhältnissen erreichen, ein Verhältnis von zwei reicht aus, um hohe Aktivitäten zu erzielen. Bei diesen Bedingungen ist TEA noch nahezu komplett inaktiv.



Abb. 6.3.: Aktivität der Aluminiumalkyle AlN7, AlN21 und AlN22 im Vergleich zu TEA in Abhängigkeit vom Al/Ti-Verhältnis. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen. *Aktivität in kg_{PP}·(mol_{Ti}·h·M_{Propen})⁻¹.

Die Gründe für die Aktivitätsunterschiede lassen sich anhand der Polymerisationskinetiken erkennen. Die Abbildungen 6.4. und 6.5. zeigen die Verläufe der Kinetiken von TEA und AlN7 bei unterschiedlichen Aluminium/Titan-Verhältnissen. Je größer das Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator wird, desto schneller startet die Polymerisation, aber auch die Deaktivierungsreaktionen nehmen zu, d.h. umso schneller fällt der Monomerfluss wieder ab. Während für TEA bei einem Aluminium/Titan-Verhältnis von zehn zwischen 20 und 60 Minuten der Polymerisation der Monomerfluss praktisch konstant bleibt, erreicht dieser bei einem Verhältnis von 30 bereits nach etwa fünf Minuten das Maximum und ist nach bereits 25 Minuten auf die Hälfte abgefallen. Die kinetischen Verläufe für AlN7 gleichen bei niedrigen Aluminium/Titan-Verhältnissen denen von TEA bei hohen Verhältnissen. Die maximalen Aktivitäten werden innerhalb der ersten zwölf Minuten erreicht und nach etwa einer halben Stunde liegen die Monomerflüsse bei ungefähr der Hälfte der maximalen Flüsse.



Abb. 6.4.: Kinetischer Verlauf der Polymerisationen mit TEA bei unterschiedlichen Al/Ti-Verhältnissen. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen.



Abb. 6.5.: Kinetischer Verlauf der Polymerisationen mit AlN7 bei unterschiedlichen Al/Ti-Verhältnissen. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen.

6.1.2. Polymer-Eigenschaften

Neben den Aktivitäten sind auch die Eigenschaften der erhalten Polymere von Interesse. Damit die Alkyle auch in industriellen Prozessen zum Einsatz kommen können, dürfen die Polymere keine schlechteren Eigenschaften aufweisen als die, die mit TEA hergestellt wurden. Des Weiteren ist der Einfluss der donoratom-stabilisierten Verbindungen auf die Zahl und Art der stereoregulär arbeitenden Katalysatorzentren interessant. Der Zusatz der internen und externen Donoren in modernen Ziegler-Natta-Katalysatoren dient zur Blockierung ataktisch arbeitender Katalysatorzentren, bzw. zu deren Umwandlung in isotaktisch arbeitende. Wenn man davon ausgeht, dass das Aluminiumalkyl eine wesentliche Rolle in einem aktiven Zentrum spielt, was die vorherrschende Meinung in der aktuellen Literatur ist (s. Abschnitt 4.4.2.), könnten die verwendeten Verbindungen ebenfalls einen Einfluss auf die Taktizität haben. Zur Bestimmung der Mikrostruktur wurde das Polymer mittels ¹³C-NMR Spektroskopie untersucht, eine Abtrennung des ataktischen Anteils z.B. in siedendem *n*-Heptan wurde nicht durchgeführt. Eine Aufstellung der Polymer-Eigenschaften liefert Tabelle 6.1.

Cokatalysator	Al:Ti	Molmasse Mŋ [g/mol]	Schmelztemperatur [°C]	Isotaxie (Anteil <i>mmmr</i> -Pentade) [%]
AlN7	2	n.b.	154,2	31
AlN7	3	447.000	155,9	39
AlN7	5	528.000	156,2	45
AlN7	10	465.000	155,9	50
AlN7	20	710.000	156,9	55
AlN21	2	n.b.	151,5	34
AlN21	3	306.000	152,5	45
AlN21	5	528.000	154,6	47
AlN21	10	389.000	155,9	50
AlN21	20	559.000	156,6	54
AlN22	5	233.000	150,9	23
AlN22	10	249.000	151,2	21
AlN22	20	n.b.	152,2	22
AlN22	50	326.000	151,9	26
TEA	3	243.000	151,9	28
TEA	5	191.000	153,1	40
TEA	10	165.000	152,5	47
TEA	20	218.000	154,8	54
TEA	50	214.000	156,8	62

Tab. 6.1.: Eigenschaften der Polymere, die mit den Cokatalysatoren AlN7, AlN21, AlN22 und TEA hergestellt wurden. n.b. = nicht bestimmt.

Die stabilisierten Aluminiumalkyle liefern Polymere mit deutlich erhöhter Molmasse verglichen mit TEA. Bei Verwendung von AlN7 werden maximal 710.000 g/mol erhalten, dieser Wert liegt dreimal über dem mit TEA erreichten und auch deutlich über denen mit AlN21 und AlN22 erzielten Werten. Die Schmelztemperatur hängt im Wesentlichen von der

Isotaxie, also dem Anteil ataktischen Polymers ab. Je höher dieser Anteil, desto niedriger liegt auch die Schmelztemperatur. Es zeigt sich jedoch bereits hier deutlich, dass die intern stabilisierten Aluminiumalkyle keine Steigerung der isotaktisch arbeitenden Katalysator-Zentren zur Folge haben. Der isotaktische Anteil steigt mit zunehmender Menge an Aluminiumkomponente und ist für AlN7, AlN21 und TEA nahezu identisch, bei einem Aluminium/Titan-Verhältnis von 20 liegt der *mmm*-Anteil bei etwa 55 %. Die Ergebnisse zeigen klar, dass die Aluminiumkomponente auf das aktive Zentrum einen unmittelbaren Einfluss ausüben muss, und nicht nur für die Alkylierung des Titans sorgt, ansonsten sind diese Abhängigkeiten der Polymer-Eigenschaften nicht zu erklären.

6.2. Einfluss der Art des Aromaten

Anhand der Alkyle AlN7, AlN22, AlN10 und AlN17 soll untersucht werden, inwiefern die Natur des Aromaten eine Rolle spielt. Die Verbindungen AlN10 und AlN17 basieren auf Naphthalen, im Gegensatz zu den substituierten Benzolen AlN7 und AlN22.

6.2.1. Aktivitäten

Der Vergleich der Aktivitäten (Abbildung 6.6.) zeigt, dass im Fall der beiden naphthylbasierenden Cokatalysatoren ein weitaus höheres Aluminium/Titan-Verhältnis für die maximale Aktivität erforderlich ist als bei den vergleichbaren Phenylverbindungen. AlN10 erreicht den höchsten absoluten Wert aller untersuchten Aluminiumalkyle, liegt aber noch leicht unter der maximalen Aktivität, die mit TEA erzielt werden kann. AlN17 liefert wie auch AlN22 nur sehr geringe Aktivitäten.



Abb. 6.6.: Aktivität der Aluminiumalkyle AlN7, AlN10, AlN17 und AlN22 im Vergleich zu TEA in Abhängigkeit vom Al/Ti-Verhältnis. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen. *Aktivität in $kg_{PP} \cdot (mol_{Ti} \cdot h \cdot M_{Propen})^{-1}$.

Die Polymerisationskinetik mit AlN22 ist in Abbildung 6.7. dargestellt. Man erkennt zum einen, dass die maximalen Flüsse mit etwa 70 ml/min deutlich unter denen der anderen Aluminiumalkyle liegen (mit TEA werden bis zu 430 ml/min erhalten), zum anderen startet die Polymerisation sehr viel später, selbst bei einem Aluminium/Titan-Verhältnis von 50 ist erst nach 40 Minuten ein nennenswerter Monomerfluss zu verzeichnen.



Abb. 6.7.: Kinetischer Verlauf der Polymerisationen mit AlN22 bei unterschiedlichen Al/Ti-Verhältnissen. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen.

Der Grund, warum sowohl mit TEA als auch mit den naphthylbasierten Cokatalysatoren ein recht hohes Aluminium/Titan-Verhältnis benötigt wird, könnte die Ausbildung von Dimeren sein. Von TEA ist bekannt, dass es in Lösung zur Dimerisierung über zwei Al-Et-Al-Brücken neigt ^[125], und auch im Rahmen dieses Projektes wurden stabilisierte Aluminiumalkyle synthetisiert, die dimer vorliegen, wie z.B. AlO18 (Abbildung 6.8).



Abb. 6.8.: Das dimer vorliegende AlO18.

In dieser Verbindung sind sowohl das Aluminium als auch der Sauerstoff-Donor direkt an den Aromaten gebunden, woraus ein großer Abstand zwischen den beiden Gruppen resultiert. Die damit verbundene lediglich schwache koordinative intramolekulare Stabilisierung macht offensichtlich eine weitere, intermolekulare Stabilisierung und somit eine Dimer-Bildung möglich. Es ist denkbar, dass die Naphthylverbindungen, in denen der Abstand von Aluminium und Donor größer ist als bei den Phenylverbindungen, ebenfalls dazu tendieren, Dimere auszubilden, die dann weniger aktiv als Cokatalysatoren arbeiten.

6.2.2. Polymer-Eigenschaften

Einen Vergleich der Aluminiumalkyle AlN10 und AlN17 mit den bereits vorgestellten Verbindungen AlN7, AlN22 und TEA gibt Tabelle 6.2. Schmelztemperatur und Isotaxie der Polymere, die mit AlN10 hergestellt wurden, entsprechen denen, die mit AlN7 und TEA synthetisiert wurden, die Molmassen liegen hoch, aber noch unter denen von AlN7. AlN17 stellt Polymere mit ähnlichen Eigenschaften dar wie AlN22, diese beiden Cokatalysatoren besitzen nicht nur eine sehr geringe Aktivität, auch der ataktische Anteil liegt deutlich über dem der mit den anderen Alkylen hergestellten Polymere.

Cokatalysator	Al:Ti	Molmasse Mη [g/mol]	Schmelztemperatur [°C]	Isotaxie (Anteil <i>mmmr</i> -Pentade) [%]
AlN7	2	n.b.	154,2	31
AlN7	3	447.000	155,9	39
AlN7	5	528.000	156,2	45
AlN7	10	465.000	155,9	50
AlN7	20	710.000	156,9	55
AlN10	2	n.b.	153,5	29
AlN10	3	340.000	153,8	37
AlN10	5	414.000	155,2	41
AlN10	10	428.000	155,5	45
AlN17	10	264.000	151,8	30
AlN17	20	287.000	152,5	26
AlN22	5	233.000	150,9	23
AlN22	10	249.000	151,2	21
AlN22	20	n.b.	152,2	22
AlN22	50	326.000	151,9	26
TEA	3	243.000	151,9	28
TEA	5	191.000	153,1	40
TEA	10	165.000	152,5	47
TEA	20	218.000	154,8	54
TEA	50	214.000	156,8	62

Tab. 6.2.:	Eigenschaften	der	Polymere,	die	mit	den	Cokatalysatoren	AlN7,	AlN10,
	AlN17, AlN22	und	TEA herges	stellt	wure	den. n	.b. = nicht bestim	nmt.	

6.3. Weitere Einflüsse

Der Vergleich des Aluminiumalkyls AlN20 mit AlN21 soll den Einfluss der Position von Aluminium- und Donoratom am Aromaten zeigen. Beim AlN20 befindet sich die Stickstoffgruppe am Phenylring, während beim AlN21 das Aluminium direkt an den Aromaten gebunden ist. AlN19 besitzt Ethylreste am Stickstoff, der Vergleich mit der methylsubstituierten Verbindung AlN21 soll den Einfluss dieser Substitution zeigen. Mit dem Aluminiumalkyl AlO15 komplettiert eine sauerstoff-stabilisierte Verbindung den Vergleich.

6.3.1. Aktivitäten

Die Aktivitäten der untersuchten Aluminiumalkyle sind an Abbildung 6.9. wiedergegeben. Die Position der einzelnen Gruppen am aromatischen System hat auf die maximal erreichbare Aktivität keinen nennenswerten Einfluss, wie der Vergleich von AlN20 mit AlN21 zeigt. Mit AlN21 werden maximal etwa 350, mit AlN20 320 kg_{PP}·(mol_{Ti}·h·M_{Propen})⁻¹erreicht. Allerdings ist der Aktivitätsverlauf für die beiden Cokatalysatoren unterschiedlich. Während sich AlN21 durch eine hohe Aktivität bei kleinen Aluminium/Titan-Verhältnissen und eine starke Abnahme der Aktivität zu höheren Verhältnissen auszeichnet, liefert AlN20 den höchsten Aktivitätswert bei etwas größeren Aluminium/Titan-Verhältnissen, und fällt anschließend kaum merklich ab.



Abb. 6.9.: Aktivität der Aluminiumalkyle AlN19, AlN20, AlN22 und AlO15 im Vergleich zu TEA in Abhängigkeit vom Al/Ti-Verhältnis. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen. *Aktivität in kg_{PP}·(mol_{Ti}·h·M_{Propen})⁻¹.

Unerwartet niedrig sind die Aktivitäten, die sich mit der Verbindung AlN19 erreichen lassen, hier werden maximal 140 kg_{PP}·(mol_{Ti}·h·M_{Propen})⁻¹erhalten. Für die Ethen-Homopolymerisation und speziell auch die Ethen/Propen Copolymerisation hatte sich diese Verbindung als deutlich geeigneter erwiesen ^[123].

Die Verbindung AlO15 zeigt sich in ihrem Polymerisationsverhalten analog dem Triethylaluminium. Um hohe Aktivitäten zu erreichen, ist mindestens ein Aluminium/Titan-Verhältnis von zehn erforderlich, zu noch höheren Verhältnissen nimmt die Aktivität kaum ab. Einige sauerstoffstabilisierte Aluminiumalkyle, wie auch z.B. das AlO15, hatten sich in der Ethen-Homopolymerisation als aktiver als TEA erwiesen ^[122], für die Propenpolymerisation konnte mit dieser Verbindung die TEA-Aktivität nicht übertroffen werden. Die Polymerisationskinetik von AlO15 zeigt einen etwas anderen Verlauf als die der meisten Aluminiumalkyle (Abbildung 6.10.).



Abb. 6.10.: Kinetischer Verlauf der Polymerisationen mit AlO15 bei unterschiedlichen Al/Ti-Verhältnissen. Bedingungen: 60 °C, *n*-Hexan, 2 bar Propen.

Ab einem Aluminium/Titan-Verhältnis von zehn steigt die Polymerisationsaktivität zunächst schnell an, das Maximum wird innerhalb der ersten zwölf Minuten erreicht, und fällt anschließend deutlich langsamer ab, als dies bei den anderen Aluminiumalkylen der Fall ist. Generell sind die Unterschiede der Polymerisationskinetiken wesentlich weniger vom Aluminium/Titan-Verhältnis abhängig als für die meisten anderen Cokatalysatoren.

6.3.2. Polymer-Eigenschaften

In Tabelle 6.3. ist der Vergleich der Polymer-Eigenschaften der verbleibenden Aluminiumalkyle wiedergegeben. Der Vergleich von AlN19 mit AlN21 zeigt, dass nicht nur die Aktivität von der Substitution am Stickstoff abhängt. Die Polymere, die mit AlN19 hergestellt wurden, weisen eine niedrigere Molmasse und einen höheren ataktischen Polymeranteil auf als die, die mit AlN21 synthetisiert wurden.

Im Gegensatz dazu sind die Polymere, die mit AlN20 hergestellt wurden, denen sehr ähnlich, bei denen AlN21 als Cokatalysator eingesetzt wurde. Die Molmasse liegt zwar ein wenig niedriger, der ataktische Anteil ist aber für AlN20 auf dem selben Niveau, welches mit AlN21 erreicht wird. Die Position der einzelnen Gruppen am Aromaten spielt also eine vergleichsweise geringe Rolle.

AlO15 zeigt bei den Polymer-Eigenschaften wie schon bei den Aktivitäten eine große Ähnlichkeit zu TEA. Vor allem die Molmassen sind deutlich niedriger als die, die mit den anderen stabilisierten Cokatalysatoren erreicht werden. Hierbei bleibt festzustellen, dass AlO15 zusammen mit den stickstoffstabilisierten Verbindungen AlN17 und AlN22 die geringsten Molmassen erreicht. Alle drei Alkyle besitzen eine Isobutyl-Substitution am Aluminium, dieses Strukturmerkmal ist offensichtlich für die niedrigen Molmassen verantwortlich.

Cokatalysator	Al:Ti	Molmasse Mŋ	Schmelztemperatur	Isotaxie (Anteil
				<i>mmmm</i> -Pentade) [%]
AIN19	5	338.000	150,2	32
AlN19	10	341.000	151,9	37
AlN19	20	415.000	151,2	45
AlN20	2	n.b.	152,2	32
AlN20	3	336.000	153,2	40
AlN20	5	419.000	153,8	45
AlN20	10	385.000	153,8	48
AlN20	20	432.000	155,8	53
AlN21	2	n.b.	151,5	34
AlN21	3	306.000	152,5	45
AlN21	5	528.000	154,6	47
AlN21	10	389.000	155,9	50
AlN21	20	559.000	156,6	54
AlO15	3	220.000	151,5	31
AlO15	5	228.000	152,5	35
AlO15	10	258.000	154,6	42
AlO15	20	317.000	155,9	50
AlO15	50	369.000	156,6	58
TEA	3	243.000	151,9	28
TEA	5	191.000	153,1	40
TEA	10	165.000	152,5	47
TEA	20	218.000	154,8	54
TEA	50	214.000	156,8	62

Tab. 6.3.:	Eigenschaften	der	Polymere,	die	mit	den	Cokatalysatoren	AlN19,	AlN20,
	AlN21, AlO15 und TEA hergestellt wurden. n.b. = nicht bestimmt.								

6.4. Fazit

Die donoratom-stabilisierten Aluminiumalkyle haben sich als sehr geeignete Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta Propen-Polymerisation herausgestellt. Die Aktivitäten, die mit Triethylaluminium erzielt werden können, konnten die verwendeten Verbindungen nicht ganz erreichen. Dies ist aufgrund der Tatsache, dass die Alkyle stabilisiert, also weniger reaktiv sind, auch nicht zwangsläufig zu erwarten gewesen. Die Vorteile der Verbindungen AlN7 oder AlN21 sind zum einen das geringe Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator, bei dem die höchsten Aktivitäten erreicht werden, und zum anderen die deutlich erhöhten Molmassen. Den größten Einfluss auf die Aktivität der Cokatalysatoren hat die Substitution am Aluminium. Sterisch anspruchsvolle Isobutylgruppen führen im Falle der stickstoffstabilisierten Verbindungen AlN17 und AlN22 zu sehr geringen Aktivitäten. Für das sauerstoffstabilisierte Aluminiumalkyl AlO15 gilt dies nicht, mit diesem Cokatalysator werden ebenfalls hohe Aktivitäten erzielt. Die Art des Aromaten spielt eher eine untergeordnete Rolle. Zwar erreicht das naphthylbasierte Alkyl AlN10 die höchsten Aktivitäten aller untersuchter Verbindungen, allerdings ist der Unterschied zu dem vergleichbaren benzylbasierten Cokatalysator AlN7 gering, lediglich das benötigte höhere Aluminium/Titan-Verhältnis zum Erreichen der höchsten Aktivität für AlN10 fällt deutlich auf. Ähnliches gilt für die Position der einzelnen Gruppen am Aromaten. AlN20 erreicht die gleichen maximalen Aktivitäten wir AlN21, lediglich dieses bei einem höheren Aluminium/Titan-Verhältnis.

Auf die Art oder Anzahl der isospezifisch arbeitenden Katalysatorzentren haben die unterschiedlichen Aluminiumalkyle keinen Einfluss. Mit Ausnahme der sehr wenig aktiven Cokatalysatoren AlN17 und AlN22 erreichen alle Verbindungen in etwa identische Werte für den isotaktischen Polymeranteil. Dieser steigt, unabhängig vom verwendeten Cokatalysator, mit zunehmendem Aluminiumalkyl-Anteil an. Die Molmasse ist für alle untersuchten Verbindungen höher als für TEA, im Falle der stabilisierten Cokatalysatoren liegen die Werte der Polymere, die mit Verbindungen mit Isobutyl-Substitution am Aluminium hergestellt wurden, deutlich unter denen der Polymere, die mit den übrigen Cokatalysatoren synthetisiert wurden und nur wenig höher als die vergleichbaren TEA-Polymere.

Zusammen mit den außerordentlich guten Ergebnissen, die für die Ethen-Homo- und für die Ethen/Propen Copolymerisationen erreicht wurden, bieten sich die stabilisierten

Aluminiumalkyle als alternative Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation an. Für die Ethen-Homopolymerisationen wurden höhere Aktivitäten erzielt als mit TEA, Ethen/Propen Copolymere mit für industrielle Anwendungen geeigneter Molmasse und Propen-Einbaurate konnten mit diesen Alkylen synthetisiert werden, was mit TEA überhaupt nicht möglich ist. Da die Synthese dieser Verbindungen aber deutlich kostenintensiver ist als die von Triethylaluminium, besteht der Hauptnachteil dieser Cokatalysatoren in ihrem Preis, was sie für einen großtechnischen Einsatz in der Propen- oder Ethen-Homopolymerisation industriell wenig interessant machen dürfte.

7. Herstellung mikrokristalliner Wachse mittels Metallocen-Katalyse

Die Herstellung von Oligomeren aus α -Olefinen ist ein wichtiges Gebiet in der Industrie. Oligomere mit einer vinylischen Endgruppe lassen sich nicht nur als Comonomere für Ethenoder Propen-Polymere nutzen^[126], durch Funktionalisierung der endständigen Doppelbindung kann man z.B. Additive für Treibstoffe und Lacke sowie Kleb- und Schmierstoffe herstellen ^[127]. Ethen-Oligomere sind die technisch bedeutendsten Oligomere, die Herstellung erfolgt großtechnisch in der Regel mit Titan- oder Nickel-Katalysatoren, Zirkonium-Komplexe spielen eine weniger bedeutende Rolle. Katalysatoren auf Titan-Basis sind modifizierte Ziegler-Natta-Systeme wie z.B. TiCl₃OR/AlR₃ ^[128] oder (MeO)₄Ti/AlEt₃ ^[129], bei den zirkoniumbasierten Katalysatoren handelt es sich um analoge Verbindungen wie z.B. Zr(OCOR)₄/AlR₃ ^[130] oder Zr(acac)₄/AlR₃ ^[131]. Die technisch bedeutendste Gruppe der Oligomerisations-Katalysatoren ist die auf Basis von Nickel. Hierbei spielen Nickel(II)-Verbindungen analog zu den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren und Nickel-Chelat-Komplexe eine Rolle. Als Beispiele seien die folgenden Verbindungen aufgeführt: NiCl₂ $(oder Ni(OAc)_2)/NaBH_4$ ^[132], Ni $(acac)_2/Al_2R_6$ ^[133], Ni $(COD)_2/PR_3$ ^[134] oder Ph(PPh_3)Ni(P,O-Ligand)^[135]. Nickelkomplexe kommen auch in dem bedeutendsten industriellen Prozess zur Herstellung von Ethen-Oligomeren, dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) ^[136] zur Anwendung. Unter hohem Druck werden bei Temperaturen um 100 °C aus Ethen Oligomere hergestellt, die destillativ in die gewünschte Fraktion mit zehn bis 14 Kohlenstoffatomen, sowie die Fraktion höherer und niedrigerer Kohlenstoffzahl aufgespalten. Die beiden mit zu hohen und zu niedrigen Molmassen werden in Fraktionen einem Isomerisierungsreaktor zu Olefinen mit interner Doppelbindung umgesetzt, die in einem Metathese-Reaktor zur Disproportionierung gebracht und zurück in die Destillation geführt werden. In letzter Zeit werden auch verstärkt weitere Spät-Übergangsmetall-Katalysatoren auf Basis von Cobalt und Eisen für die Oligomerisation von Ethen eingesetzt^[137].

Metallocene werden für die Oligomerisation von Ethen nur selten verwendet, da diese Verbindungen normalerweise hochmolekulares PE darstellen. Oligomere auf Basis von Propen oder anderen α -Olefinen sind dagegen durch Metallocene leicht zugänglich ^[138, 139], so mittels berichtet beispielsweise Janiak von Propen-Oligomeren substituierter Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichloride^[140] sowie Busico^[141] und Van Looveren^[142] von Propen-Oligomeren durch Verwendung des Katalysators Ethyliden-bis(Indenyl)-

zirconiumdichlorid unter Anwesenheit von Wasserstoff, bzw. Verwendung eines geträgerten Methylalumoxans. Ethenhaltige Oligomere, die mit Metallocenen dargestellt werden, enthalten entweder große Mengen Comonomer ^[143, 144] oder recht hohe Molmassen ^[145], Angaben zu Ethen-Oligomeren mit geringem Comonomergehalt und niedriger Molmasse finden sich selten ^[146, 147].

Ziel einer Kooperation mit der Sasol Wax GmbH war die Synthese von mikrokristallinen Wachsen mittels Metallocen-Katalyse. Die Produkte sollten denen entsprechen, die zur Zeit direkt aus Erdöl gewonnen werden ^[148] Um die geforderte hohe Kristallinität (um 50 %) zu erreichen, war ein hoher Ethen-Anteil erforderlich, gleichzeitig sollten die Molmassen möglichst unter 1.500 g/mol und der Schmelzbereich zwischen 60 und 90 °C liegen. In einer ersten Zusammenarbeit der Sasol Wax GmbH fand Sperber, dass 1-Penten und 1-Hexen als Comonomere zwar die geforderten Molmasse und Schmelztemperatur erreichen konnten, allerdings die Kristallinität der Oligomere mit etwa 20 % deutlich zu niedrig lag ^[149]. In den durchgeführten Arbeiten wurden daher 1-Buten und Propen als Comonomere verwendet, dabei wurde Wasserstoff zur Molmassenregulierung eingesetzt und bei einer Temperatur von 75 °C gearbeitet.

Geeignete Katalysatoren sind Metallocene auf Basis von Cyclopentadienyl-Liganden, in Voruntersuchungen ließen sich besonders mit Isopropyliden-bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid gute Ergebnisse erzielen, daher wurde dieser Katalysator vornehmlich eingesetzt.

7.1. Ethen/Propen Cooligomerisationen

Zu Beginn wurde das Einbauverhalten von Isopropyliden-bis(cyclopentadienyl-)zirkoniumdichlorid für Ethen/Propen Cooligomerisationen untersucht. Zur Bestimmung der Einbauraten des Propens wurde die Auswertung nach Randall verwendet ^[86], die allerdings angepasst werden muss. Mit dem verwendeten Katalysator wird kein vollständig lineares Polyethen erhalten, außerdem spielen bei Oligomeren die Signale der Kettenenden eine entscheidende Rolle. Ein ¹³C-NMR Spektrum eines Polyethens, das bei 75 °C unter Anwesenheit von 1 bar Wasserstoff mit diesem Katalysator erhalten wurde, ist in Abbildung 7.1. wiedergegeben.



Abb. 7.1.: ¹³C-NMR eines Polyethens, hergestellt mit [Me₂C(Cp)₂]ZrCl₂ mit einer Molmasse von 2.210 g/mol (Mn). Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, 2 bar Ethen.

In Abbildung 7.1. sind besonders die Signale der aliphatischen Endgruppen zu erkennen (Signale 2,3,6 und 9 im Verhältnis 1:1:1:1), zudem aber ebenfalls Signale von Ethylverzweigungen (Signale 1,4,5,8,10 und 11 im Verhältnis 1:1:2:2:2:1). Die nicht zugeordneten Signale entsprechen den Kohlenstoffatomen, die einer vinylischen Endgruppe benachbart sind ^[130], d.h. dass nur ein Teil der Kettenabbruchreaktionen über den vorhandenen Wasserstoff stattfindet. Bei einer relativen Intensität der Ethylverzweigungen von 0,30 (entsprechend Signal 1 in Abbildung 7.1.) und einer relativen Intensität der aliphatischen Endgruppen von etwa 1,5 (entsprechend Signal 2 in Abbildung 7.1.) und der vinylischen Endgruppen von 0,4 (in Abbildung 7.1. nicht dargestellt) ergibt sich ein Verhältnis von Kettenenden zu Verzweigungen von etwa 6:1, d.h. dass durchschnittlich jede dritte Kette eine Ethylverzweigung aufweist. Es ist weiter zu erkennen, dass außer den vorhandenen Ethylgruppen keine weiteren, vor allem Langketten-Verzweigungen auftreten, die sich in den
Arbeiten von Sperber als besonders störend für die Kristallinität herausgestellt hatten. Ethylverzweigungen hingegen sollen durch Cooligomerisation mit 1-Buten auch gezielt in das Produkt eingefügt werden, daher sind die durch den Katalysator verursachten Verzweigungen nicht als nachteilig zu erwarten.

Die ¹³C-NMR Spektren der Ethen/Propen Cooligomere wurden zur Bestimmung des Propengehaltes um die Endgruppen und Ethylverzweigungen korrigiert und anschließend nach Randall ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1. zusammengefasst.

Tab. 7.1.: Ethen/Propen Cooligomerisationen mit $[Me_2C(Cp)_2]ZrCl_2$. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, 0,158 mol/l Gesamtmonomerkonzentration; * Die Aktivität ist angegeben in kg_{Oligomer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Anteil Propen im Ansatz	Anteil Propen im Polymer	Aktivität *	Molmasse (Mn) [g/mol]	Kristallinität [%]	Schmelz- temp. [°C]
0,0	0,000	80.510	2.210	73,3	118,4
0,1	0,032	70.380	1.910	67,4	114,8
0,2	0,080	58.230	1.500	48,7	78,3
0,3	0,101	52.660	1.250	41,5	70,9
0,4	0,125	42.530	n.b.	14,3	44,0
0,6	0,245	35.950	n.b.	0,0	amorph
0,8	0,419	18.230	n.b.	0,0	amorph
1,0	1,000	1.770	n.b.	0,0	amorph

Das Copolymerisationsdiagramm ist in Abbildung 7.2. dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einem Propen-Anteil von etwa 20 % im Ansatz Oligomere erhalten werden, die den Anforderungen recht gut entsprechen. Die Kristallinität liegt bei etwa 50 %, die Schmelztemperatur liegt mit 78 °C und die Molmasse mit 1.500 g/mol am oberen Ende des gewünschten Bereichs.



Abb. 7.2.: Copolymerisations diagramm für die Ethen/Propen Cooligomerisation mit $[Me_2C(Cp)_2]ZrCl_2$ bei 75 °C.

Um den Einfluss des Wasserstoffs zur Molmassenregelung zu untersuchen, wurden unter den selben Bedingungen wie bei den in Tabelle 7.1. beschriebenen Versuchen Oligomere unter Anwesenheit von 3 bar Wasserstoff hergestellt. Tabelle 7.2. gibt den Vergleich der beiden Versuchsreihen für die interessanten Monomerzusammensetzungen von 0 - 30 % Propen im Ansatz wieder.

		$1 \text{ bar } H_2$		3 bar H ₂			
Anteil Propen (Ansatz)	Molmasse (Mn) [g/mol]	Kristallinität [%]	Schmelz- temp. [°C]	Molmasse (Mn) [g/mol]	Kristallinität [%]	Schmelz- temp. [°C]	
0,0	2.210	73,3	118,4	1.700	78,8	99,0	
0,1	1.910	67,4	114,8	1.530	66,2	88,4	
0,2	1.500	48,7	78,3	1.420	55,0	75,9	
0,3	1.250	41,5	70,9	1.300	39,4	63,5	

Tab. 7.2.: Vergleich der Oligomer-Eigenschaften bei Verwendung von 1 bzw. 3 bar Wasserstoff. Bedingungen: 75 °C, 0,158 mol/l Gesamtmonomerkonzentration.

Aus Tabelle 7.2. lässt sich entnehmen, dass die Erhöhung des Wasserstoffdrucks von einem auf drei bar nur für die ethenreichen Ansätze eine deutliche Auswirkung hat. Die Kristallinität, sowie auch der Propeneinbau, der in Tabelle 7.2. nicht dargestellt ist, sind nicht von der Wasserstoffmenge abhängig und die Schmelztemperatur sinkt mit abnehmender Molmasse ab.

7.2. Ethen/Propen/1-Buten Cooligomerisationen

Die direkt aus Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Wachse zeichnen sich unter anderem durch ihre Methyl- und Ethylverzweigungen aus. Um diese Produkte analog synthetisch herstellen zu können, wurden im weitern Verlauf der Kooperation Oligomerisationen von Ethen mit Propen und 1-Buten durchgeführt. Da die Spektren dieser Oligomere aufgrund der Vielzahl von Signalen nach der klassischen Randall-Auswerdung nicht mehr möglich ist, wurden die Einbauraten von Propen und 1-Buten lediglich anhand der Methylgruppen-Signale der Methyl- und Ethylverzweigungen im ¹³C-NMR Spektrum ermittelt. Dabei wurden die Verzweigungen, die durch den Katalysator zustande kommen (s.o.) nicht separat berücksichtigt, sondern zu dem Einbau von 1-Buten gerechnet, wodurch ein geringer systematischer Fehler anzunehmen ist.

Bei den Ethen/Propen Cooligomerisationen wurde ein recht geringer Einfluss des Wasserstoffdrucks festgestellt. Entscheidend für die molmassenreduzierende Wirkung des

Wasserstoffs ist das Verhältnis von Monomer zu Wasserstoff, je größer dieses ist, desto weniger wird die Molmasse gesenkt. Da Wasserstoff in dem Lösungsmittel Toluol aber deutlich schlechter löslich ist als die Monomere ^[151], sollte eine Änderung der Monomerdrucks bei gleichbleibendem Wasserstoffdruck einen ausgeprägteren Effekt haben, da so das Monomer/Wasserstoff-Verhältnis stärker beeinflusst wird.

Um den Einfluss des Wasserstoffs genau zu untersuchen wurden bei einer konstanten Ansatz-Zusammensetzung von 78 % Ethen und je 11 % Propen und 1-Buten und konstantem Wasserstoffdruck von 1 bar die Gesamtmonomerkonzentration variiert und die Molmasse bestimmt. Die Abhängigkeit gibt Abbildung 7.3. wieder.



Abb. 7.3.: Molmasse der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomere in Abhängigkeit von der Gesamtmonomerkonzentration bei gleichbleibender Monomerzusammensetzung und Wasserstoffmenge. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, E:P:B = 0,78:0,11:0,11.

Im Gegensatz dazu wurde bei konstanter Ansatz-Zusammensetzung von 78 % Ethen und je 11 % Propen und 1-Buten sowie konstanter Gesamtmonomerkonzentration der Wasserstoffdruck variiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.4. zusammengefasst.



Abb. 7.4.: Molmasse der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomere in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck bei gleichbleibender Monomerzusammensetzung und Gesamtmonomerkonzentration. Bedingungen: 75 °C, 0,282 mol/l Gesamtmonomerkonzentration, E:P:B = 0,78:0,11:0,11.

Das Verhältnis von Monomer zu Wasserstoff ist demnach zur Regulierung der Molmasse ein geeignetes Mittel, wobei die weiteren Eigenschaften der Oligomere davon nicht beeinflusst werden.

Um die Rolle der Monomerzusammensetzung auf die Eigenschaften der Oligomere zu untersuchen, wurde bei konstanter Gesamtmonomerzusammensetzung und gleichbleibendem Wasserstoffdruck von 1 bar das Verhältnis von Ethen zu den beiden Comonomeren Propen und 1-Buten variiert, wobei von Propen und 1-Buten jeweils gleiche Anteile gewählt wurden. Die Auswirkungen auf die Oligomer-Eigenschaften sind in den Abbildungen 7.5. und 7.6. wiedergegeben.



Abb. 7.5.: Abhängigkeit der Molmasse der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomere von der Monomerzusammensetzung. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, Gesamtmonomerkonzentration 0,20 mol/l, P:B = 0,5:0,5.



Abb. 7.6.: Abhängigkeit der Kristallinität und Schmelztemperatur der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomere von der Monomerzusammensetzung. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, Gesamtmonomerkonzentration 0,20 mol/l, P:B = 0,5:0,5.

Abbildung 7.5 zeigt die deutliche Abnahme der Molmasse mit zunehmendem Comonomer-Anteil im Produkt. Unter den gewählten Bedingungen liegt der Wert für die Molmasse ab 6 % Comonomereinbau gewünschten unter den 1.500 g/mol. Bei dieser Oligomerzusammensetzung liegen zudem auch die Kristallinität bei etwa 50 % sowie die Schmelztemperatur unter 90 °C und damit in den angestrebten Bereichen (s. Abbildung 7.6.). Zum Abschluss der Arbeiten mit diesem Katalysator wurde der Einfluss der beiden unterschiedlichen Comonomere untersucht. Dazu wurden bei konstanter Gesamtmonomerkonzentration, konstantem Wasserstoffdruck und gleichbleibendem Ethen-Anteil von 78 % im Ansatz, die Anteile der beiden Comonomere Propen und 1-Buten variiert. Der Einfluss der Anteile der einzelnen Comonomere ist in den Abbildungen 7.7. und 7.8. dargestellt.



Abb. 7.7.: Abhängigkeit der Molmasse der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomere in Abhängigkeit der Anteile der beiden Comonomere. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, 0,20 mol/l Gesamtmonomerkonzentration, Anteil Ethen im Ansatz: 0,78.



Abb. 7.8.: Abhängigkeit der Kristallinität und der Schmelztemperatur der Ethen/Propen/ 1-Buten Cooligomere in Abhängigkeit der Anteile der beiden Comonomere. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, 0,20 mol/l Gesamtmonomerkonzentration, Anteil Ethen im Ansatz: 0,78.

Aus Abbildungen 7.7. und 7.8. ist deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der beiden Comonomere praktisch keinen Einfluss auf die Oligomer-Eigenschaften hat. Schwankungen ergeben sich dadurch, dass bei konstantem Verhältnis von Ethen zu den beiden Comonomeren im Ansatz die Einbauraten in das Oligomer leicht unterschiedlich sind. Die sich durch die verschiedenen Anteile Comonomer ergebenden Unterschiede in den Oligomer-Eigenschaften wirken sich sehr viel stärker aus, als die unterschiedlichen Anteile der beiden Comonomere im Produkt.

7.3. Weitere Katalysatoren

Die Einflüsse der Monomerzusammensetzungen sowie des Verhältnisses von Monomer zu Wasserstoff wurden mit dem Metallocen Isopropyliden-bis(cyclopentadienyl-)zirkoniumdichlorid detailliert untersucht. Des Weiteren haben sich im Verlauf der Arbeiten noch zwei weitere Katalysatoren als geeignet erwiesen, die in Tabelle 7.3. im Vergleich zu dem bereits untersuchten Metallocen zusammengefasst sind. *Tab.* 7.3.: Ergebnisse der Ethen/Propen/1-Buten Cooligomerisationen mit den Katalysatoren [Me₂C(Cp)₂]ZrCl₂, [Me₂Si(Cp)₂]ZrCl₂ und [Ph₂C(Cp)(Ind)] ZrCl₂. Bedingungen: 75 °C, 1 bar H₂, P:B = 0,5:0,5. * Die Aktivität ist angegeben in kg_{Oligomer}·(mol_{Zr}·h·M_{Monomer})⁻¹.

Katalysator	Ethen im Ansatz	Ethen im Oligomer	Aktivität *	Kristallinität [%]	Schmelz- temp. [°C]	Molmasse Mn [g/mol]
ZrCl	0,82	0,950	66.410	60,2	106,2	1.790
	0,76	0,928	41.300	56,0	88,9	1.380
	0,70	0,906	35.800	49,6	71,0	1.210
	0,78	0,988	414.020	71,6	115,3	2.150
Si Zr Cl	0,70	0,985	452.330	74,1	114,3	2.000
	0,50	0,930	360.180	49,7	82,3	1.570
Ph _{4/2}	0,78	0,936	104.300	57,4	104,7	2.630
Ph	0,70	0,915	95.860	45,1	80,9	2.180
	0,60	0,875	85.870	28,6	63,4	1.530

Es fällt besonders auf, dass die Aktivität bei Verwendung des Metallocens mit der Dimethylsilyl-Brücke um den Faktor zehn gesteigert werden kann. Dieser Katalysator baut die Comonomere offensichtlich deutlich schlechter ein, daher ist ein höher Anteil Comonomer im Ansatz erforderlich, um die benötigte Menge einzubauen. Auch liegt die Molmasse etwas höher als bei dem zuvor verwendeten Katalysator, hier ist ein geringeres Monomer/Wasserstoff-Verhältnis nötig, um die gewünschten Molmassen zu erzielen. Auch mit [Ph₂C(Cp)(Ind)]ZrCl₂ werden sehr gute Ergebnisse erzielt, die Aktivität ist höher als bei [Me₂C(Cp)₂]ZrCl₂, aber auch hier ist die Molmasse zu hoch, was über eine Absenkung des Monomer/Wasserstoff-Verhältnisses ausgeglichen werden muss.

In den Arbeiten haben sich drei Metallocene als geeignete Katalysatoren für die Herstellung mikrokristalliner Wachse aus Ethen, Propen und 1-Buten erwiesen. Mit allen drei Systemen können bei entsprechender Menge Wasserstoff im Ansatz Oligomere hergestellt werden, die bei einem Comonomer-Anteil zwischen 6 und 8 % Molmassen von unter 1.500 g/mol, Schmelztemperaturen von 70 - 80 °C sowie Kristallinitäten von etwa 50 % aufweisen. Damit entsprechen die Produkte den Anforderungen, die an sie, im Vergleich zu den aus Erdöl gewonnenen Wachsen, gestellt werden.

8. Experimenteller Teil

8.1. Synthese-Stufen

Lithium-Salze der Indenyl- und Fluorenyl-Derivate

Das Inden, Inden-Derivat, Fluoren bzw. Fluoren-Derivat wurden in 50 - 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium, welches über einen Tropftrichter langsam in die Lösung gegeben wurde, versetzt. Bei der Zugabe des *n*-Butyllithiums war eine Verfärbung des farblosen Ansatzes zu gelb/orange zu beobachten. Der Ansatz wurde mindestens acht Stunden gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan aufgeschlämmt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Die Ausbeuten lagen bei über 95 %.

Chlor-dimethyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl)silan

2,5 ml Dichlordimethylsilan (24,0 mmol; C₂H₆SiCl₂; M = 129,06 g/mol; d = 1,07 g/cm³) wurden in 50 ml *n*-Pentan vorgelegt und eine Suspension aus 4,6 g 2,7-di-*tert*-Butyl-fluorenyllithium (16 mmol; C₂₁H₂₅Li; M = 284,37 g/mol) in 75 ml *n*-Pentan langsam über eine Kanüle zugegeben. Bei der Zugabe des gelben Lithiumsalzes trat eine Entfärbung ein. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf etwa 15 ml eingeengt und das Produkt als farblose Kristalle bei -20 °C auskristallisiert. Ausbeute: 2,89 g (48 %).

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.1.):

0,09 ppm (s, 6H): $2 \times$ Si-CH₃; 1,44 ppm (s, 18H): $6 \times$ -CH₃; 4,00 ppm (s, 1H): Flu-9H; 7,49 ppm (d, 2H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz) und 7,82 ppm (d, 2H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz): $4 \times$ Flu-H; 7,87 ppm (s, 2H): Flu-1H und Flu-8H.



Abb. 8.1.: ¹H-NMR Spektrum von Chlor-dimethyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan in C_6D_6 .

Chlor-diphenyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl)silan

4,9 ml Dichlordiphenylsilan (16,0 mmol; $C_{12}H_{10}SiCl_2$; M = 253,20 g/mol; d = 1,23 g/cm³) wurden in 150 ml *n*-Hexan vorgelegt und 4,6 g 2,7-di-*tert*-Butyl-fluorenyllithium (16 mmol; $C_{21}H_{25}Li$; M = 284,37 g/mol) fest zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 150 ml Diethylether aufgenommen und durch Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rücktand in 50 ml *n*-Hexan gelöst und bei -20 °C gelagert. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden abgetrennt, die Lösung weiter eingeengt und wiederum bei -20 °C weiteres Produkt auskristallisiert. Zusammen wurden 2,6 g Produkt erhalten (33 %).

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.2.):

1,17 ppm (s, 18H): 6× -CH₃; 4,47 ppm (s, 1H): Flu-9H; 7,23 – 7,38 ppm (m, 14H): 14× ar-H; 7,56 ppm (d, 2H, ³*J*(¹H, ¹H) 8,1 Hz): 2× ar-H.



Abb. 8.2.: ¹H-NMR Spektrum von Chlor-diphenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan in CDCl₃.

Dimethyl-1-indenyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl)silan

1,55 g Chlor-dimethyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan (4,18 mmol; $C_{23}H_{31}SiCl$; M = 371,04 g/mol) wurden in 20 ml Diethylether gelöst und langsam mit einer Lösung aus 560 mg Indenyllithium (4,6 mmol; C_9H_7Li ; M = 122,10 g/mol) in 20 ml Diethylether versetzt. Der Ansatz wurde zwei Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die ursprünglich rote Lösung zu

einer hellorangenen Suspension mit feinem weißen Niederschlag wandelte. Der Ansatz wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert und die gesammelten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Ansatz in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Das Produkt fiel bei -20 °C als farbloser Feststoff aus. Ausbeute: 400 mg (21 %).

Analytik:



Abb. 8.3.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethyl-1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan in C_6D_6 .

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.3.):

-0,32 ppm (s, 3H) und -0,11 ppm (s, 3H): 2× Si-CH₃; 1,31 – 1,43 ppm (s, 18H): 6× -CH₃; 3,75 ppm (s, 1H) und 4,05 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,33 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 5,3 Hz) und 6,87 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 5,3 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 7,19 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 7,4 Hz) und 7,40 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 7,4 Hz): Ind-H; 7,40 – 7,51 ppm (m, 4H): 2× Flu-H und 2× Ind-H; 7,71 ppm (s, 1H) und 7,82 ppm (s, 1H): 2× Flu-H; 7,88 – 7,91 ppm (m, 2H): Flu-H.

Diphenyl-1-indenyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl)silan

2,6 g Chlor-diphenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan (5,3 mmol; $C_{33}H_{35}SiCl$; M = 495,18 g/mol) wurden in75 ml Diethylether gelöst und 641 mg Indenyllithium (5,3 mmol; C_9H_7Li ; M = 122,10 g/mol) fest zugegeben. Der Ansatz wurde vier Tage unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten etherischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde. Der Rückstand wurde in 25 ml Diethylether gelöst, die erste Fraktion bei -20 °C auskristallisiert, das Filtrat mehrmals weiter eingeengt und erneut bei -20 °C auskristallisiert. Insgesamt wurden 550 mg Produkt erhalten (18 %).

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.4.):

1,14 ppm (s, 9H), 1,24 ppm (s, 9H): 6× -CH₃; 4,46 ppm (s, 1H) und 4,69 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,66 ppm (m, 2H): Ind-2H und Ind-3H; 6,85 – 6,92 ppm (m, 4H), 6,96 – 7,04 ppm (m, 4H), 7,09 – 7,23 ppm (m, 8H), 7,39 – 7,43 ppm (m, 2H) und 7,57 – 7,63 ppm (m, 2H): 20× ar-H *.

^{*} Eine genaue Signalzuordnung ist aufgrund zahlreicher Überlagerungen nicht möglich.



Abb. 8.4.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenyl-1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan in CDCl₃.

Dimethylsilyl-(1-indenyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

400 mg Dimethyl-1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan (0,88 mmol; $C_{32}H_{38}Si$; M = 450,74 g/mol) wurden in 15 ml Diethylether gelöst und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1,77 mmol; C₄H₉Li; M = 64,06 g/mol) versetzt. Das Ansatz wurde über Nacht gerührt und färbte sich dabei orange. Anschließend wurden 205 mg Zirkontetrachlorid (0,88 mmol; ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) fest zugegeben, wobei eine intensive rote Farbe, zu der nach einiger Zeit ein feiner weißer Niederschlag hinzukam, entstand. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 15 ml Dichlormethan versetzt und durch Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt aus Diethylether und *n*-Hexan als roter Feststoff auskristallisiert. Ausbeute: 50 mg (9 %).

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.5.):

0,02 ppm (s, 3H) und 0,61 ppm (s, 3H): 2× Si-CH₃; 1,16 ppm (s, 9H) und 1,24 ppm (s, 9H): 6× -CH₃; 5,88 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,1 Hz) und 6,08 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,1 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 6,65 ppm (s, 1H) und 7,15 ppm (s, 1H): Flu-1H und Flu-8H; 7,11 ppm (m, 2H) und 7,23 ppm (m, 2H): ar-H; 7,40 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz), 7,48 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz), 7,49 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz), und 7,60 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,1 Hz): 4× Flu-H.

Elementaranalyse: C: 62,98 % (erw. 62,92 %); H: 6,03 % (erw. 5,94 %).



Abb. 8.5.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethylsilyl-(1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

Diphenylsilyl-(1-indenyl-9-(2,7-di-tert-butyl-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

550 mg Diphenyl-1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)silan (0,96 mmol; C₄₂H₄₂Si; M = 574,88 g/mol) wurden unter leichter Erwärmung in 75 ml Diethylether gelöst, mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1,92 mmol; C₄H₉Li; M = 64,06 g/mol) versetzt und über Nacht gerührt. Zu der orangenen Lösung wurden 233 mg Zirkontetrachlorid (1,0 mmol; ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) gegeben und erneut über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in 25 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf 5 ml eingeengt, mit 5 ml *n*-Hexan versetzt und das Produkt bei -20 °C auskristallisiert. Ausbeute: 43 mg (6 %).

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.6.):

0,99 ppm (m, 18H): $6 \times -CH_3$; 6,00 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,3 Hz) und 6,85 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,3 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 6,69 ppm (m, 1H): ar-H; 6,72 ppm (s, 1H) und 7,18 ppm (s, 1H): $2 \times$ Flu-H; 7,11 ppm (m, 1H): ar-H; 7,22 ppm (m, 1H) und 7,30 ppm (m, 1H): $2 \times$ ar-H; 7,45 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz) und 7,49 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz): $2 \times$ Ind-H; 7,54 - 7,62 ppm (m, 6H), 8,20 ppm (m, 2H) und 8,34 ppm (m, 2H): $10 \times$ Ph-H; 7,82 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz) und 7,88 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz): $2 \times$ Flu-H.

Elementaranalyse: C: 68,60 % (erw. 68,63 %); H: 5,55 % (erw. 5,49 %).



Abb. 8.6.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenylsilyl-(1-indenyl-9-(2,7-di-*tert*-butyl-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan

100 g 2,5-Dimethyl-hexa-2,5-diol (0,69 mol; $C_8H_{18}O_2$; M = 146,21 g/mol) wurden in 800 ml konzentrierte Salzsäure gegeben und HCl-Gas, entwickelt aus Natriumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure, für 15 Minuten durchgeleitet. Es wurden weitere 30 Minuten gerührt, anschließend wurde der weiße Niederschlag anfiltriert und in 500 ml Dichlormethan gelöst. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr auftrat. Nach Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und lieferte das Produkt in farblosen, nadelförmigen Kristallen. Ausbeute: 102 g (81 %).



Abb. 8.7.: ¹H-NMR Spektrum von 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.7.):

1,59 ppm (s, 12H): $4 \times$ -CH₃; 1,94 ppm (s, 4H): $2 \times$ -CH₂-.

1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-bibenzofluoren

100 g 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan (0,546 mol; $C_8H_{16}Cl_2$; M = 183,12 g/mol) und 45,3 g Fluoren (0,273 mol; $C_{13}H_{10}$; M = 166,22 g/mol) wurden in 800 ml Nitromethan vorgelegt und eine Lösung aus 44,6 g Aluminiumchlorid (0,334 mol; AlCl₃; M = 133,34 g/mol) in 60 ml Nitromethan langsam zugetropft. Nach etwa einem Drittel der Aluminiumchloridzugabe verfärbte sich der Ansatz von rot/braun zu blau/grün und leichter Erwärmung und Gasentwicklung. Nach 10 Minuten ließ die Gasentwicklung nach und der Rest der Aluminiumchloridlösung wurde zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und wies anschließend eine dunkelviolette Farbe auf. Nach Filtrieren wurde der violette Filterrückstand in 400 ml Wasser aufgeschlämmt, wobei die Färbung verschwand. Es wurden 400 ml n-Hexan zugegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Der verbleibende Niederschlag wurde angetrennt, mit der organischen Phase zusammengegeben und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit 300 ml heißem n-Hexan versetzt, filtriert und solange mit n-Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb. Das farblose Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 73,7 g (70 %).

Analytik:



Abb. 8.8.: ¹H-NMR Spektrum von 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-bibenzofluoren in CDCl_{3.}

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.8.):

1,32 ppm (s, 12H) und 1,37 ppm (s, 12H): 8× -CH₃; 1,72 ppm (s, 8H): 4× -CH₂-; 3,76 ppm (s, 2H): Flu-1H; 7,43 ppm (s, 2H) und 7,65 ppm (s, 2H): 4× ar-H.

¹³C-NMR Signalzuordnung:

32,15 ppm, 34,51 ppm und 35,35 ppm: aliph-C; 36,18 ppm: Flu-9C; 117,14 ppm, 122,77 ppm, 139,45 ppm, 140,76 ppm und 143,21 ppm: Flu-C.

Chlor-dimethyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl)silan

11,6 g (1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-bibenzofluorenyl)lithium (30 mmol; $C_{29}H_{37}Li$; M = 392,56 g/mol) wurden in 150 ml *n*-Pentan suspendiert und über eine Kanüle langsam zu einer Lösung aus 7,2 ml Dichlordimethylsilan (60 mmol; $C_2H_6Cl_2$; M = 129,06 g/mol; d = 1,07 g/cm³) in 150 ml *n*-Pentan gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, durch Celite filtriert und auf 50 ml eingeengt. Durch Lagerung bei -20 °C kristallisierte das Produkt in farblosen Kristallen. Ausbeute: 4,95 g (34 %).

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.9.):

0,13 ppm (s, 6H): 2× Si-CH₃; 1,31 ppm (s, 6H), 1,33 ppm (s, 6H), 1,37 ppm (s, 6H) und 1,38 ppm (s, 6H): 8× -CH₃; 1,72 ppm (s, 8H): 4× -CH₂-; 3,89 ppm (s, 1H): Flu-1H; 7,52 ppm (s, 2H) und 7,69 ppm (s, 2H): 4× ar-H.



Abb. 8.9.: ¹H-NMR Spektrum von Chlor-dimethyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

Chlor-diphenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl)silan

11,6 g (1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)lithium (30 mmol; $C_{29}H_{37}Li$; M = 392,56 g/mol) wurden in 150 ml *n*-Pentan suspendiert und langsam über eine Kanüle zu einer Lösung aus 9,6 ml Dichlordiphenylsilan (45 mmol; $C_{12}H_{10}SiCl_2$; M = 253,21 g/mol; d = 1,20 g/cm³) in 150 ml *n*-Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in 130 ml Diethylether aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf etwa 30 ml eingeengt und 30 ml *n*-Hexan zugegeben. Das Gemisch wurde weiter eingeengt und bei -20 °C kristallisierte das Produkt zu farblosen Kristallen. Ausbeute: 7,87 g (43 %).



Abb. 8.10.: ¹H-NMR Spektrum von Chlor-diphenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.10.):

1,02 ppm (s, 6H), 1,13 ppm (s, 6H), 1,29 ppm (s, 12H): 8× -CH₃; 1,64 ppm (m, 8H): 4× -CH₂-; 4,38 ppm (s, 1H): Flu-1H; 7,16 ppm (s, 2H): Flu-H; 7,25 - 7,27 ppm (m, 8 H): Ph-H; 7,36 ppm (dd, 2H, ³*J*(¹H, ¹H) 7,2 Hz): Ph-H; 7,49 ppm (s, 2H): Flu-H.

Dimethyl-1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodi-benzo-fluorenyl)silan

4,95 g Chlor-dimethyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (10,3 mmol; $C_{31}H_{43}SiCl$; M = 479,22 g/mol) wurden in 150 ml Diethylether vorgelegt und mit 1,26 g Indenyllithium (10,3 mmol; C_9H_7Li ; M = 122,10 g/mol) versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff aus *n*-Pentan bei -20 °C auskristallisiert. Ausbeute: 3,96 g (69 %).



Abb. 8.11.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethyl-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.11.):

-0,32 ppm (s, 3H) und -0,18 ppm (s, 3H): 2× Si-CH₃; 1,31 - 1,41 ppm (m, 24H): 8× -CH₃; 1,73 ppm (s, 8H): 4× -CH₂-; 3,37 ppm (s, 1H) und 3,88 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,22 ppm (d, 1H, ³*J*(¹H, ¹H) 4,8 Hz) und 6,81 ppm (d, 1H, ³*J*(¹H, ¹H) 4,8 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 7,11 ppm und 7,20 ppm (m, 2H): Ind-H; 7,40 - 7,46 ppm (m, 4H): 2× Flu-H und 2× Ind-H; 7,74 ppm (s, 1H) und 7,75 ppm (s, 1H): 2× Flu-H.

Diphenyl-1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl)silan

4,09 g Chlor-diphenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (6,78 mmol; $C_{41}H_{47}SiCl$; M = 603,37 g/mol) wurden in 100 ml Diethylether gelöst und mit 828 mg Indenyllithium (6,78 mmol; C_9H_7Li ; M = 122,10 g/mol) versetzt. Der Ansatz wurde zehn Tage unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert, und die gesammelten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt fiel aus einer Lösung aus *n*-Hexan mit Spuren Diethylether als weißer Feststoff aus. Ausbeute: 1,44 g (31 %).

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.12.):

0,93 ppm (s, 3H), 1,08 ppm (s, 3H), 1,12 ppm (s, 3H), 1,22 ppm (s, 3H), 1,27 ppm (s, 3H), 1,32 ppm (s, 9H): 8× -CH₃; 1,68 ppm (m, 8H): 4× -CH₂-; 4,47 ppm (s, 1H) und 4,61 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,69 ppm (m, 2H): Ind-2H und Ind-3H; 6,82 - 6,87 ppm (m, 4H), 6,94 - 7,01 ppm (m, 4H), 7,10 - 7,23 ppm (m, 6H), 7,33 - 7,36 ppm (m, 2H) und 7,49 - 7,56 ppm (m, 2H): 18× ar-H *.

^{*} Eine genaue Signalzuordnung ist aufgrund zahlreicher Überlagerungen nicht möglich.



Abb. 8.12.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenyl-1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

Dimethyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl)silan

2,02 g Chlor-dimethyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (4,22 mmol; $C_{31}H_{43}SiCl$; M = 479,22 g/mol) wurden in 60 ml Diethylether gelöst und mit 574 mg 2-Methylindenyllithium (4,22 mmol; $C_{10}H_9Li$; M = 136,12 g/mol) versetzt. Die rote Lösung mit weißem feinen Niederschlag wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Diethylether 9:1 gereinigt. Ausbeute: 780 mg (32 %).



Abb. 8.13.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octa-methyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

Analytik:

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.13.):

-0,38 ppm (s, 3H) und -0,28 ppm (s, 3H): 2× Si-CH₃; 1,30 - 1,39 ppm (m, 24H): 8× -CH₃; 1,72 ppm (s, 8H): 4× -CH₂-; 2,10 ppm (s, 3H): Ind-CH₃; 3,45 ppm (s, 1H) und 3,98 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,56 ppm (s, 1H): Ind-3H; 7,03 ppm (dd, 1H, ³*J*(¹H, ¹H) 7,5 Hz): Ind-H; 7,18 ppm (m, 2H): 2× Ind-H; 7,32 ppm (d, 1H, ³*J*(¹H, ¹H) 7,5 Hz): Ind-H; 7,49 ppm (s, 1H), 7,72 ppm (s, 1H) und 7,74 ppm (s, 1H): 4× Flu-H.

Diphenyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl)silan

3,78 g Chlor-diphenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (6,27 mmol; C₄₁H₄₇SiCl; M = 603,37 g/mol) wurden in 100 ml Diethylether gelöst, mit 854 mg 2-Methylindenyllithium (6,27 mmol; C₁₀H₉Li; M = 136,12 g/mol) versetzt und 18 Tage unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Diethylether 100:1 gereinigt. Ausbeute: 1,20 g (27 %).



Abb. 8.14.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octa-methyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.14.):

0,76 ppm (s, 3H), 1,05 ppm (s, 3H), 1,17 ppm (s, 3H) und 1,26 - 1,32 ppm (m, 15H): 8× -CH₃; 1,60 - 1,72 ppm (m, 8H): 4× -CH₂-; 2,04 ppm (s, 3H): Ind-CH₃; 4,38 ppm (s, 1H) und 4,75 ppm (s, 1H): Flu-9H und Ind-1H; 6,22 ppm (s, 1H): Ind-3H; 6,59 ppm (d, 2H, ³*J*(¹H, ¹H) 7,0 Hz), 6,79 ppm (m, 4H), 6,99 - 7,24 ppm (m, 10 H), 7,48 ppm (s, 1H) und 7,81 ppm (s, 1H): 18× ar-H *.

^{*} Eine genaue Signalzuordnung ist aufgrund zahlreicher Überlagerungen nicht möglich.

Dimethylsilyl-(1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

3,96 g Dimethyl-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (7,1 mmol; C₄₀H₅₀Si; M = 558,93 g/mol) wurden in 120 ml Diethylether gelöst, mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (14,2 mmol; C₄H₉Li; M = 64,04 g/mol) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden 1,65 g Zirkontetrachlorid (7,1 mmol; ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) fest dazu gegeben und erneut über Nacht gerührt. Aus der tiefroten Lösung mit einem feinen weißen Niederschlag wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 40 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Filtration durch Celite wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und der Rest in 80 ml Diethylether aufgenommen. Durch Kristallisation bei -20 °C und wiederholtes einengen der Lösung wurden 532 mg Produkt (10 %) als tiefroter Feststoff erhalten.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.15.):

1,11 ppm (s, 3H) und 1,19 ppm (s, 3H): $2 \times$ Si-CH₃; 1,25 ppm (s, 3H), 1,33 ppm (s, 9H), 1,37 ppm (s, 3H), 1,39 ppm (s, 3H), 1,46 ppm (s, 3H) und 1,52 ppm (s, 3H): $8 \times$ -CH₃; 1,64 ppm (m, 4H) und 1,74 ppm (m, 4H): $4 \times$ -CH₂-; 5,77 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,1 Hz) und 6,70 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,1 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 6,84 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,6 Hz) und 7,11 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,6 Hz): $2 \times$ Ind-H; 7,38 ppm (s, 1H), 7,50 ppm (s, 1H), 7,82 ppm (s, 1H) und 7,92 ppm (s, 1H): $4 \times$ Flu-H; 7,43 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,5 Hz) und 7,56 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,5 Hz): $2 \times$ Ind-H.

Elementaranalyse: C: 66,84 % (erw. 66,82 %); H: 6,93 % (erw. 6,73 %).



Abb. 8.15.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethylsilyl-(1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

Diphenylsilyl-(1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrodibenzo-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

1,0 g Diphenyl-1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (1,46 mmol; $C_{50}H_{54}Si$; M = 683,07 g/mol) wurden in 40 ml Diethylether gelöst, mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium (2,93 mmol; C₄H₉Li; M = 64,06 g/mol) versetzt und über Nacht gerührt. Zu der orangenen Lösung wurden 341 mg Zirkontetrachlorid (1,46 mmol, ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) gegeben und erneut über Nacht gerührt. Aus der intensiv roten Lösung mit feinem weißen Niederschlag wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan gelöst und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel erneut entfernt, der Rest in 10 ml Diethylether gelöst und mit 10 ml *n*-Hexan versetzt. Dem Gemisch wurde Lösungsmittel entzogen, bis ein roter Niederschlag auftrat. Das Produkt wurde abfiltriert und lieferte eine Ausbeute von 550 mg (44 %).



Abb. 8.16.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenylsilyl-(1-indenyl-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl))-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.16.):

0,74 ppm (s, 3H), 0,80 ppm (s, 3H), 0,86 ppm (s, 3H), 1,06 ppm (s, 3H), 1,31 ppm (s, 3H), 1,33 ppm (s, 3H), 1,37 ppm (s, 3H) und 1,47 ppm (s, 3H): $8 \times -CH_3$; 1,56 - 1,66 ppm (m, 8H): $4 \times -CH_2$ -; 5,95 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,2 Hz) und 6,80 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 3,2 Hz): Ind-2H und Ind-3H; 6,57 ppm (s, 1H), 7,14 ppm (s, 1H), 7,84 ppm (s, 1H) und 7,93 ppm (s, 1H): $4 \times$ Flu-H; 6,67 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,6 Hz) und 7,11 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,6 Hz): $2 \times$ Ind-H; 7,25 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz) und 7,50 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,6 Hz): $2 \times$ Ind-arH; 7,54 - 7,61 ppm (m, 6H), 8,17 ppm (m, 2H) und 8,34 ppm (m, 2H): Ph-H.

Elementaranalyse: C: 71,23 % (erw. 71,22 %); H: 6,31 % (erw. 6,22 %).

Dimethylsilyl-(1-(2-methylindenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

mg Dimethyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octa-methyl-1,2,3,4,7,8,9,10octahydro-dibenzofluorenyl)silan (1,36 mmol; $C_{41}H_{52}Si$; M = 572,95 g/mol) wurden in 80 ml Diethylether gelöst, mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (2,72 mmol; C_4H_9Li ; M = 64,06 g/mol) versetzt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 317 mg Zirkontetrachlorid (1,36 mmol; ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) und Rühren über Nacht entstand eine intensiv orange/rote Lösung mit feinem weißen Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf etwa 7 ml eingeengt und mit 20 ml *n*-Hexan versetzt. Bei -20 °C fiel das Produkt als orangener Feststoff aus. Ausbeute: 130 mg (13 %).

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.17.):

1,13 ppm (s, 3H) und 1,24 ppm (s, 3H): 2× Si-CH₃; 1,28 ppm (s, 3H), 1,30 ppm (s, 6H), 1,34 ppm (s, 3H), 1,38 ppm (s, 3H), 1,39 ppm (s, 3H) 1,48 ppm (s, 3H) und 1,49 ppm (s, 3H): 8× -CH₃; 1,62 ppm (m, 4H) und 1,72 ppm (m, 4H): 4× -CH₂-; 2,27 ppm (s, 3H): Ind-CH₃; 6,61 ppm (s, 1H): Ind-3H; 6,75 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 7,6 Hz) und 7,06 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 7,6 Hz): 2× Ind-H; 7,35 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 8,6 Hz) und 7,67 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H,{}^{1}H)$ 8,6 Hz): 2× Ind-H, 7,49 ppm (s, 1H), 7,60 ppm (s, 1H), 7,78 ppm (s, 1H) und 7,88 ppm (s, 1H): 4× Flu-H.

Elementaranalyse: C: 67,22 % (erw. 67,18 %); H: 6,94 % (erw. 6,88 %).



Abb. 8.17.: ¹H-NMR Spektrum von Dimethylsilyl-(1-(2-methylindenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl))-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

Diphenylsilyl-(1-(2-methylindenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzo-fluorenyl))-zirkoniumdichlorid

1,30 g Diphenyl-1-(2-methyl-indenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octa-methyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl)silan (1,72 mmol; $C_{51}H_{56}Si$; M = 697,10 g/mol) wurden mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (3,44 mmol; C₄H₉Li; M = 64,06 g/mol) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden 401 mg Zirkontetrachlorid (1,72 mmol; ZrCl₄; M = 233,04 g/mol) dazu gegeben und erneut über Nacht gerührt. Aus der intensiv rot/orange gefärbten Lösung mit feinem weißen Niederschlag wurde das Lösungsmittel entzogen, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und durch Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rest in 40 ml Diethylether aufgeschlämmt, mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und der entstandenen orangerote Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 570 mg (39 %).



Abb. 8.18.: ¹H-NMR Spektrum von Diphenylsilyl-(1-(2-methylindenyl)-9-(1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-dibenzofluorenyl))-zirkoniumdichlorid in CDCl₃.

¹H-NMR Signalzuordnung (s. Abbildung 8.18.):

0,77 ppm (s, 3H), 0,84 ppm (s, 3H), 1,02 ppm (s, 3H), 1,03 ppm (s, 3H), 1,39 ppm (s, 3H) 1,33 ppm (s, 6H), 1,40 ppm (s, 3H) und 1,47 ppm (s, 3H): $8 \times -CH_3$; 1,54 - 1,70 ppm (m, 8H): $4 \times -CH_2$ -; 2,07 ppm (s, 3H): Ind-CH₃; 6,54 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,8 Hz) und 7,05 ppm (dd, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 7,8 Hz): $2 \times$ Ind-arH; 6,70 ppm (s, 1H): Ind-3H; 7,17 ppm (s, 1H), 7,23 ppm (s, 1H), 7,83 ppm (s, 1H) und 7,94 ppm (s, 1H): $4 \times$ Flu-H; 7,20 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,7 Hz) und 7,40 ppm (d, 1H, ${}^{3}J({}^{1}H, {}^{1}H)$ 8,7 Hz): $2 \times$ Ind-H; 7,49 - 7,55 ppm (m, 6H), 8,21 ppm (m, 2H) und 8,29 ppm (m, 2H): Ph-H.

Elementaranalyse: C: 71,42 % (erw. 71,46 %); H: 6,39 % (erw. 6,35 %).

8.2. Allgemeines

Fast alle Synthese-Stufen, Katalysatoren und Cokatalysatoren sind sehr empfindlich gegenüber polaren Stoffen, insbesondere gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Aus diesem Grunde wurde unter Standard-Schlenk-Techniken bzw. in der Glovebox gearbeitet. Alle Lösungsmittel für Synthese-Stufen sowie für Katalysator- und Cokatalysator- Stammlösungen wurden vor Gebrauch getrocknet.

8.3. Chemikalien

Gase

Argon wurde von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,996 % verwendet und zur Entfernung restlicher Spuren von Sauerstoff durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim geleitet.

Ethen wurde von Linde mit einer Reinheit von 99,8 % bezogen und vor Gebrauch durch Reinigungssäulen geleitet, die mit Molsieb (4 Å) zum Entfernen von Wasser und dem BASF-Katalysator R3-11 (Cu / CuO) zum Entfernen polarer Verunreinigungen gefüllt waren.

Propen wurde von Gerling, Holz & Co. mit einer Reinheit von 99,8 % bezogen und auf die selbe Art aufgereinigt wie Ethen.

Wasserstoff wurde von Gerling, Holz & Co. mit einer Reinheit von 99,9 % bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-Buten wurde von Gerling, Holz & Co. mit einer Reinheit von 99,6 % bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Cokatalysatoren

Methylalumoxan (MAO) wurde von Crompton als Trimethylaluminium-haltige toluolische Lösung bezogen. Diese wurde vor Gebrauch filtriert, das Lösungsmittel abkondensiert und das MAO im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für die Polymerisationen wurde das MAO im festen Zustand eingesetzt.

Die donoratom-stabilisierten Aluminiumalkyle wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schumann in Berlin nach Literatur-Vorschriften synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Diese Verbindungen wurden als toluolische Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 mol/l eingesetzt und maximal zwei Wochen nach Ansetzen noch verwendet.

Katalysatoren

Dimethylsilyl-(9-fluorenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid wurde in unserer Arbeitsgruppe von I. Beulich synthetisiert ^[135] und stand zur Verfügung.

Diphenylsilyl-(9-fluorenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid wurde im Rahmen dieser Arbeit nach Literaturvorschrift^[127] hergestellt.

Die weiteren Metallocene wurden im Rahmen dieser Dissertation erstmalig synthetisiert (vgl. Abschnitt 8.1.).

Geträgertes Titantetrachlorid wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Schumann in Berlin synthetisiert und zur Verfügung gestellt.
Bis-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilyl-(bis-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und 2,2-Diphenyl-isopropyliden-(cyclopentadienyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden von Boulder Scientific Corp. bezogen.

Alle Katalysatoren wurden als toluolische Lösungen mit Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l eingesetzt und dunkel bei -20 °C gelagert. Das geträgerte Titantetrachlorid wurde als Suspension in *n*-Hexan mit einer Titan-Konzentration von 0,1 mol/l eingesetzt und maximal eine Woche nach Ansetzen noch verwendet.

Lösungsmittel

Toluol wurde von der Firma Riedel-de-Haën mit einer Reinheit von 99,5 % und *n*-Hexan von Merck mit einer Reinheit von 95 % bezogen. Beide Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, anschließend filtriert, entgast und über Reinigungssäulen geleitet, die mit Molsieb (4 Å) zum Entfernen von Wasser und dem BASF-Katalysator R3-11 (Cu / CuO) zum Entfernen polarer Verunreinigungen gefüllt waren.

Diethylether wurde von Merck bezogen (Reinheit 99,5 %), mehrere Tage über Natrium getrocknet und vor Gebrauch destilliert.

Dichlormethan (Merck, 99,5 % Reinheit), *n*-Pentan (Fluka, >99 % Reinheit) und Tetrahydrofuran (Merck, 99,5 % Reinheit) wurden vor Gebrauch mehrere Tage über Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

1,2,4-Trichlorbenzol wurde von Merck mit einer Reinheit von 98 % und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 von der Firma Deutero (Deuterierungsgrad 99 %) bezogen.

Chloroform-d (Deuterierungsgrad 99,5 %) wurde von Merck, Benzol-d₆ (Deuterierungsgrad 99 %) von Deutero bezogen.

8.4. Polymerisationen

Abbildung 8.19. gibt den Aufbau des verwendeten Autoklaven für die Polymerisationen wieder. Die mit 1-Buten gefüllte Lecture Bottle sowie die Wasserstoffzuleitung wurden nur bei den Oligomerisationsversuchen verwendet.



Abb. 8.19.: Schematischer Aufbau der verwendeten Polymerisationsapparatur.

Ablauf einer Ethen/Propen Copolymerisation

Vor jedem Versuch wurde der Reaktor für mindestens eine Stunde bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Anschließend wurde am Thermostaten die für die Polymerisation benötigte Temperatur und nach Erreichen dieser Temperatur die Drücke der Monomergase Ethen und Propen eingestellt. Über die Einfüllöffnung wurde im

175

Argon-Gegenstrom der Cokatalysator Methylalumoxan fest eingebracht und anschließend das System einige Minuten nachevakuiert. Über die Toluolzuleitung konnte das Lösungsmittel direkt aus einem Vorratstank durch die Reinigungssäulen in den Reaktor eingefüllt werden. Nachdem die Lösung die eingestellte Temperatur erreicht hatte, wurden nacheinander zunächst Propen und im Anschluss Ethen bis zu Sättigung, die über den Massflow-Controler überwacht werden konnte, aufgepresst. Die Polymerisation wurde durch einspritzen der Katalysatorlösung durch das Septum mit einer gasdichten Spritze gestartet. Während der Polymerisation wurde lediglich Ethen als Monomer nachdosiert, daher war stets darauf zu achten, dass der Monomerumsatz möglichst gering, idealer Weise unter 5 %, gehalten wurde. Der Monomerverbrauch ließ sich über den durch den Massflow-Controler aufgezeichneten Monomerfluss bestimmen. Abgebrochen wurde die Polymerisation durch Schließen der Monomerzuleitung, Ablassen des Überdrucks über das Abgas-Ventil und einspritzen von 10 ml Ethanol. Anschließend wurde der Polymerisationsansatz über Nacht in verdünnter Salzsäure/Ethanol-Mischung gerührt, die organische Phase abgetrennt und zunächst mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und im Anschluss mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Ablauf einer Propen-Homopolymerisation

Die Homopolymerisationen von Propen wurden in *n*-Hexan durchgeführt. Dazu wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknetes *n*-Hexan zunächst entgast und anschließend durch Reinigungssäulen geleitet. Eingefüllt wurde das Lösungsmittel über die Einfüllöffnung im Argon-Gegenstrom. Danach wurde das Propen aufgepresst, bei der Standard-Polymerisationstemperatur von 60 °C mit einem Druck von 2 bar. Das als Cokatalysator verwendete Aluminiumalkyl wurde als toluolische Lösung mit einer gasdichten Spritze über das Septum in die Reaktionslösung gebracht, bevor die Polymerisation durch das Einspritzen der Suspension des geträgerten Katalysators in *n*-Hexan gestartet wurde. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Schießen der Monomerzufuhr, Ablassen des Drucks durch das Abgas-Ventil und Einspritzen von 10 ml Ethanol. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht in verdünnter Salzsäure/Ethanol-Mischung gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit

Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Polymer wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Ablauf einer Ethen-Propen-1-Buten-Cooligomerisation

Am ausgeheizten Reaktor wurden zunächst die Drücke von Wasserstoff, Ethen und Propen eingestellt, bevor der Thermostat auf die Reaktionstemperatur von 75 °C gebracht wurde. Über die Einfüllöffnung wurde der Cokatalysator Methylalumoxan fest im Argon-Gegenstrom vorgelegt und noch einige Minuten nachevakuiert. Über die Toluolzuleitung wurde das Lösungsmittel in den Reaktor eingebracht und bis zum Erreichen der Versuchstemperatur gewartet. Das 1-Buten wurde über die auf einer Waage stehende Lecture-Bottle bis zum Erreichen der gewünschten Menge zudosiert. Dann wurde zuerst für 10 Minuten der Wasserstoff und im Anschluss Propen und Ethen bis zur Sättigung aufgepresst. Die Reaktion wurde durch Einspritzen der Katalysator-Lösung durch das Septum mit einer gasdichten Spritze gestartet und nach Erreichen eines bestimmten Monomerumsatzes durch Schließen der Monomerzuleitung, Ablassen des Gasdrucks durch das Abgas-Ventil und Einspritzen von 10 ml Ethanol beendet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht in verdünnter Salzsäure/Ethanol-Mischung gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

8.5 Analytische Methoden

Kernmagnetische Resonanz (NMR)

Die ¹H-NMR-Spektren der Katalysatorsynthese-Stufen wurden mit einem Bruker Avance Ultrashield-400 Spektrometer mit folgenden Messparametern aufgenommen:

Messfrequenz: 400,15 MHz

Sweep-Weite: 8278,15 Hz (20 ppm)

Pulswinkel:	20 °	
Relaxationszeit:	1 s	
Anzahl Scans:	32	

Als Lösungsmittel dienten Chloroform-d (7,25 ppm interner Standard) oder Benzol-d₆ (7,24 ppm interner Standard).

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden auf dem selben Gerät mit einem inversen 10 mm Probenkopf mit folgenden Parametern aufgenommen:

Entkopplung:	¹ H-Breitband
Messfrequenz:	100,62 MHz
Sweep-Weite:	25126 Hz (250 ppm)
Pulswinkel:	60 °
Relaxationszeit:	5 s
Anzahl Scans:	1024
Messtemperatur:	100 °C

Zur Messung wurden etwa 200 mg Polymer in 2,5 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und mit 0,2 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 als Lockmittel (77,24 ppm interner Standard) versetzt.

Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Schmelz- und Glasübergangstemperaturen wurden mittels einer DSC 821^e der Firma Mettler Toledo vermessen. Kalibriert wurde das Gerät mit Indium (Schmelztemperatur 156,61 °C) und vier weiteren Substanzen. Zur Messung wurden 3 - 6 mg Polymer in einem Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 °C/min zwischen -100 und +200 °C vermessen. Zur Auswertung wurden die Daten des zweiten Aufheiz-Zyklus verwendet. Schmelztemperaturen wurden aus den Maxima der Schmelzpeaks, Glasübergangstemperaturen aus den Wendepunkten der stufenförmigen Glasumwandelungen ermittelt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Gewichtsmittel (M_w), Zahlenmittel (M_n) und Polydispersitäten (M_w/M_n) der Polymere wurden mittels eines Hochtemperatur Alliance GPC 2000 der Firma Waters bestimmt. Das Gerät enthielt drei Ultra-Styragelsäulen mit Porendurchmessern von 100 µm, 1 µm und 100 nm. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 140 °C mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min durchgeführt. Die Signale wurden über einen Viskodetektor sowie einen Brechungsindex-Detektor aufgenommen. Durch die Verwendung der zwei Detektoren konnten die Mark-Houwink-Konstanten K und α direkt für das entsprechende Polymer bestimmt werden. Die Kalibrierung erfolgte über engverteilte Polystyrol-, Polyethen- und Polypropen-Standards. Zur Messung wurden 8 - 10 mg Polymer in 10 ml 1,2,4-Trichlorbenzol mit 1 % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Thermostabilisator gelöst.

Viskosimetrie

Das Viskositätsmittel M η wurde für die Propen-Homopolymere (Abschnitt 6) mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, K = 0,005 mm²/s²) bestimmt. Dazu wurden etwa 50 mg Polymer in 50 ml Decahydronaohthalin (Stabilisator: 1 % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol) bei 120 °C gelöst und vor der Messung heiß filtriert. Die Durchlaufzeiten wurden mit Hilfe eines Viskoboys der Firma Lauda fünf Mal gemessen und der Mittelwert bestimmt.

Unter Vernachlässigung des Dichteunterschied zwischen Polymerlösung und reinem Lösungsmittel gilt für die spezifische Viskosität η_{spez} :

$$\eta_{\text{spez}} = (t - t_0)/t_0$$

mit t_0 : Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels und t: Durchlaufzeit der Polymerlösung. Die reduzierte Viskosität η_{red} ergibt sich aus

$$\eta_{red} = \eta_{spez}/c.$$

Die Viskosität von Polymerlösungen hängt von der Schergeschwindigkeit γ ab. Daher müssen die Messungen bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten durchgeführt und die η_{red} -Werte auf null extrapoliert werden. So erhält man den Staudinger-Index [η]:

$$[\eta] = \lim \eta_{red} = \lim_{\substack{c \to 0 \\ \gamma \to 0}} \eta_{spez} / c$$

Die Mark-Houwink-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Staudinger-Index und Molmasse Mŋ:

 $[\eta] = K_{\eta} \cdot M \eta^{a}$

Für Polypropen gelten die folgenden Mark-Houwink-Konstanten:

 $K_{\eta} = 2,38 \cdot 10^{-2}, a = 0,725.$

8.6. Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Stoffe erfolgte gemäß den gesetzlichen Bestimmungen von Chemikaliengesetz und Gefahrstoffverordnung^[153].

Lösungsmittel werden getrennt nach halogenfrei und halogenhaltig in entsprechende Sammelbehälter überführt und durch Entsorgungsunternehmen verwertet.

Rückstände von Chromatographiesäulen und Filtermassen werden in speziellen Behältern gesammelt.

Kontaminierte Betriebsmittel werden ebenfalls gesammelt und über eine Entsorgungsfirma entsorgt.

Pyrophore Stoffe wie z.B. Aluminiumalkyle werden aus verdünnten toluolischen Lösungen vorsichtig mit Propan-2-ol umgesetzt und erst nach vollständiger Reaktion entsorgt.

8.7. Sicherheitsdaten

Tab. 8.1.: Gefahrstoffsymbole, R- und S-Sätze der verwendeten sicherheitsrelevanten Chemikalien^[154].

	Gefahrstoffsymbole		R-Sätze	S-Sätze	
Lösungsmittel					
Aceton	🖄 🗙	F, Xi	11-36-66-67	(2)-9-16-26	
Benzol-d ₆	ک	F, T	45-11-48/23/24/25	53-45	
Chloroform-d	×	Xn	22-34-40-48/20/22	(2)-36/37	
Dichlormethan	×	Xn	40	(2)-23-24/25-36/37	
Diethylether	🖄 🗙	F+, Xn	12-19-22-66-67	(2)-9-16-29-33	
Ethanol	沙	F	11	(2)-7-16	
<i>n</i> -Hexan	👌 🗙 🏂	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	(2)-9-16-29-33-36/37-61-62	
<i>n</i> -Pentan	😃 🗙 🏂	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	(2)-9-16-29-33-61-62	
Propan-2-ol	🖄 🗙	F, Xi	11-36-67	(2)-7-16-24/25-26	
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂	A 1/2	T+, N	26/27-51/53	k.A.	
Tetrahydrofuran	🖄 🗙	F, Xi	11-19-36/37	(2)-16-29-33	
Toluol	🖄 🗙	F, Xn	11-20	(2)-16-25-29-33	
1,2,4-Trichlorbenzol	× ¥_2	Xn, N	22-38-50/53	(2)-23-37/39-60-61	
Gase					
1-Buten	*	F+	12	(2)-9-16-33	
Ethen	*	F+	12	(2)-9-16-33	
Propen	*	F+	12	(2)-9-16-33	
Wasserstoff	些	F+	12	(2)-9-16-33	
sonstige Chemikalien					
Calciumhydrid	*	F	15	(2)-7/8-24/25-43	
Kaliumhydroxid		С	22-35	(1/2)-26-36/37/39-45	
Methylalumoxan	2	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43	
Salzsäure >25%		С	34-37	(1/2)-26-45	
Titantetrachlorid		С	14-34	(1/2)-7/8-26-36/37/39-45	
Triethylaluminium	💩 🚄	F, C	15-17-34	k.A.	

9. Literaturverzeichnis

- ^[1] Trendbericht Makromolekulare Chemie, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 346-357.
- ^[2] Statistisches Jahrbuch für das Ausland, Metzler-Poeschel Verlag, Stuttgart **2001**.
- ^[3] G. Beer, C. Justiuns, R. Mantel, W. F. Müller, H. Vogt, M. Vogt, *Kunststoffe* **2002** *10*, 30-35.
- ^[4] E. W. Fawcett, R. U. Gibson, (ICI), *GB471590*, **1937**, *Chem. Abstr.* **1938**, *32*, 9463.
- ^[5] Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1995**.
- ^[6] C. Justius, Basell-Vortrag beim Verein deutscher Ingenieure 25.04.2002.
- G. Beer, H. Danz, C. Justius, R. Mantel, J. Schnorr, M. Vogt, A. Weber, *Kunststoffe* 2002 10, 36-42.
- ^[8] L. L. Böhm, Angew. Chem. **2003**, 115, 5162-5183.
- ^[9] A. Wolfsberger, M. Gahleitner, M. Wachholder, *Kunststoffe* **2002** *10*, 44-51.
- ^[10] T. Werner, M. Fehlings, *Kunststoffe* **2002** *10*, 106-110.
- ^[11] http://www.dupont-dow.com/Products/Nordel/nordel.asp.
- ^[12] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323.
- ^[13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- ^[14] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- ^[15] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- ^[16] G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 77.
- ^[17] G. Natta, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 213.
- ^[18] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *Polym. Sci.* **1961**, *51*, 153.
- ^[19] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Chim. Ind.(Milan)* **1960**, *42*, 255.
- ^[20] M. L. Huggins, V. Desreux, H. Marks, G. Natta, J. Polym. Sci. **1963**, 56, 153.
- ^[21] G. Natta, I. Pasquino, A. Zambelli, J. Am. Chem. Soc. **1962**, 84, 1488.
- ^[22] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A21, Verlag Chemie, **1992**, 487.
- ^[23] L. L. Böhm, Chem. Ing. Techn. **1984**, 56, 674.
- ^[24] M. Farina, *Trends in Polym. Sci.* **1994**, *2*, 80.

- J. J. A. Dusseault, C. C. Hsu, J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. Phys. 1993, C33, 103.
- ^[26] W. Kaminsky, *Handbook of Polymer Synthesis Part A*, H. R. Kricheldorf (Hrsg.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong **1992**.
- ^[27] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- ^[28] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminksy, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* 1976, *88*, 689.
- ^[30] H. Hähnsen, *Dissertation*, Universität Hamburg **1985**.
- ^[31] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Comm.* **1983**, *4*, 417.
- ^[32] A. R. Barron, M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- ^[33] A. Merck, *Dissertation*, Universität Hamburg **1980**.
- ^[34] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- ^[35] J. Bliemeister, H. Sinn, *Ziegler Catalysts*, G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 57, **1995**.
- ^[36] E. Zurek, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3279-3292.
- [^{37]} H. H. Brintzinger, G. Huttner, F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem.
 1982, 232, 233.
- ^[38] H. H. Brintzinger, G. Huttner, M. Wasiucionek, F. R. W. P. Wild, *J.Organomet.Chem.* **1985**, *288*, 63.
- [^{39]} H. H. Brintzinger, W. Kaminsky, K. Külper, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 1985, 97, 507.
- ^[40] U. Weingarten, *Dissertation*, Universität Hamburg **2000**.
- ^[41] G. W. Coates: J. Chem. Soc., Dalton Trans, **2002**, 467-475.
- ^[42] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1777-1789.
- ^[43] B. Rieger, C. Troll, T. Feitel, P. Lehmus, J. Kukral, *Organometallics*, 2000, *19*, 3767-3775.
- ^[44] H. G. Alt, R. Zenk, J. Organomet. Chem. **1996**, 522, 39-54.
- ^[45] P. Cossee, J. Catal. **1964**, *3*, 80.
- ^[46] E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.

- ^[47] T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma. *Organometallics* **1995**, *14*, 746.
- ^[48] G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, *21*, 34-38.
- ^[49] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 2428-2436.
- ^[50] N. Suzuki, Y. Yamaguchi, A. Fries, T. Mise, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4602-4606.
- ^[51] A. S. Hoffman, B. A. Fries, P. C. Condit, J. Polym. Sci. **1963**, 109-126.
- ^[52] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907-3945.
- ^[53] H. Kono, M. Tomisaka, H. Matsuoka, B. Liu, M. Terano, *Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium*, R. Blom (Hrsg.), Springer Verlag Berlin, Heidelberg **2001**, 196-205.
- ^[54] L. A. M.Rodriguez, H. M. Van Looy, J. Polym. Sci., Part A-1, **1966**, 4, 1971.
- ^[55] J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York **1979**, 403-405.
- ^[56] T. Kohara, M. Shinoyama, Y. Doi, T. Keii, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2139.
- ^[57] Y. Doi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 635.
- ^[58] P. Corradini, V. Busico, L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, V. Venditto, J. Mol. Catal. **1992**, 74, 433.
- ^[59] P. Corradini, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 11.
- ^[60] P. Corradini, V. Busico, R. Cipullo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 21.
- ^[61] B. Liu, T. Nitta, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2412-2421.
- ^[62] G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, *21*, 34-38.
- ^[63] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 2428-2436.
- ^[64] R. F. Jordan, Adv. Organomet. Chem. **1991**, 32, 325.
- ^[65] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 1112-1114.
- ^[66] M. Bochmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1996**, 255-270.
- ^[67] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, **1988**, *22*, 2375-2381.
- ^[68] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715-1718.
- ^[69] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- ^[70] T. J. Marks, E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- ^[71] J.-N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095-1123.
- ^[72] E. Zurek, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, *21*, 83-92.

- ^[73] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252.
- [^{74]} L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* 1991, 24, 1784-1790.
- [^{75]} H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 8687-8694.
- ^[76] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2002**, *21*, 934-945.
- W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle,
 E. F. Paulus, *Organometallics* 1994, *13*, 954-963.
- ^[78] W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8619-8625.
- ^[79] R. Kleinschmidt, M. Reffke, G. Fink *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 284.
- ^[80] B. Rieger, B. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1994**, *13*, 647-653.
- ^[81] W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3010-3014.
- ^[82] M. Arndt-Rosenau, Habilitation Universität Hamburg **2001**.
- ^[83] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **1944**, 66, 1594.
- ^[84] F. E. Price, J. Chem. Phys. **1962**, *36*, 209.
- ^[85] M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *119*, 1135-1152.
- ^[86] J. C. Randall, J. Macromol. Sci. **1989**, C29, 201-317.
- ^[87] D. Mäder, J. Heinemann, P. Walter, R. Mühlhaupt, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1254-1261.
- ^[88] G. Allegra, L. Caccianotti, R. Fusco, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5487-5494.
- ^[89] S.-N- Gan, D. R. Burfield, K. Soga, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2684-2688.
- ^[90] M Galimberti, F. Piemontesi, N. Mascellani, I. Camurati, O. Fusco, M. Destro, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7968-7976.
- ^[91] M Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3409-3416.
- ^[92] W. Fan, M. K. Leclerc, R. M. Waymouth, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9555-9563.
- ^[93] J. Jin, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, K. Soga, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 337-339.
- ^[94] E. J. Thomas, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1999**, *18*, 1439-1443.
- ^[95] A. Hopf, *Dissertation*, Universität Hamburg **2002**.

- ^[96] V. V. Izmer, A. Y. Agarov, V. M. Nosova, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, I. P. Beletskava, A. Z. Voskobovnikov, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **2001**, 1131-1136.
- ^[97] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 499.
- ^[98] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643.
- ^[99] J. Kukral, P. Lehmus, T. Feifel, C. Troll, B. Rieger, *Organometallics* 2000, *19*, 3767-3775.
- ^[100] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, M. Nogichi, *Synthesis* **1984**, 335-337.
- ^[101] H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, T. Himi, K. Shudo, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 2182-2192.
- ^[102] J. E. Bercaw, S. A. Miller, US6469188, 2002, Chem. Abstr. 2002, 137, 311374.
- ^[103] H. G. Alt, M. Jung, J. Organomet. Chem. **1998**, 562, 229-253.
- ^[104] Y.-X- Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, J. Organomet. Chem. **1995**, 497, 1-9.
- ^[105] L. Zetta, G. Gatti, G. Audisio, *Macromolecules* **1978**, *11*, 763-766.
- [106] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, *Macromolecules* 1997, 30, 6251-6263.
- ^[107] W. Kaminksy, V. Scholz, *Macromol. Symp.* **2001**, *159*, 9-18.
- D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 2161-2167.
- ^[109] W. Kaminksy, G. Schupfner, *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 61-69.
- ^[110] J. Saito, H. Fujita, O. Yoshiyuki, U. Tsutomu, T. Mototake, Y. Yoshitoyo, *WO9911680* **1999**, *Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 197108.
- [111] A. Wolfsberger, M. Gahleitner, *Kunststoffe*, **2002**, *10*, 44-51.
- [112] http://www.plasticstechnology.com/articles/200201fa6.html.
- ^[113] http://pubs.acs.org/cen/NCW/html/8042bus4.html.
- ^[114] L. L. Böhm, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 53.
- [115] L. Pohl, E. Poetsch, H.-L. Hirsch, H. Schumann, K. Weiss, K.-H. Thiele, *DE4240294*, 1992, *Chem. Abstr.* 1995, *122*, 106765.
- ^[116] L. Pohl, E. Poetsch, H. Schumann, K. Weiss, H.-L. Hirsch, *DE4309821*, **1993**, *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 10253.

- E. Poetsch, L. Pohl, U. Dümichen, E. Hecht, K. Weiss, E. M. Auth, T. Metzner, H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frick, B. Heymer, S. Schutte, *DE19753135*, 1997, *Chem. Abstr.* 1999, 131, 19430.
- [118] K. Köhler, E. Poetsch, H. Schumann, S. Dechert, *DE10010796*, 2001, *Chem. Abstr.* 2001, 135, 242668.
- S. Dechert, A. Eisenhardt, B. C. Wassermann, W. Wassermann, A. Laban, B. Heuer,
 M. Hummert, W. Kaminsky, K. Köhler, K. Lange, S. Schutte, H. Schumann,
 DE10149785, 2003, *Chem. Abstr.* 2003, *138*, 304692.
- [120] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuss, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2081-2095.
- ^[121] H. Schumann, B. C. Wassermann, B. Heymer, M. Keitsch, F. Girgsdies, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1828.
- H. Schumann, S. Dechert, S. Schutte, J.-Y. Hyeon, M. Hummert, B. C. Wassermann,
 W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Köhler, J. Eichborn *Organometallics* 2003, *22*, 1391-1401.
- ^[123] A. Eisenhardt, *Dissertation*, Universität Hamburg **2003**.
- [124] A. Laban, *Dissertation*, Universität Hamburg **2001**.
- ^[125] A. F. Hollemann, C. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage **1995**, Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 1088-1090.
- [126] R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. A. Komon, R. S. Mauler, G. B. Galland, *Macromolecules* 2001, 34, 2411-2417.
- ^[127] K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, H.-J. Müller, P. Müller, *Die Angew. Makromol. Chem.* **1995**, *227*, 159-177.
- ^[128] N. L. Cull, R. Bearden, *DE-Patent DE2009439* **1970**, *Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 121061.
- ^[129] O. Novaro, S. Chow, P. Magnoaut, J. Catal. **1976**, 41, 91.
- [130] V. A. Khodakovsakya, F. S. Dyachkovskyi, PCT Int. Appl. 80,00,224, 1980, Chem.
 Abstr. 1980, 93, 72615.
- ^[131] R. S. Kuliev, V. Akhmedov, USSR-Patent 1,073,279, **1984**, Chem. Abstr. **1984**, 100, 212821.
- ^[132] R. F. Mason, US3676523 1972; Chem. Abstr. 1972, 77, 100710.
- ^[133] Atlantic Richfield Co., JP7509592, **1975**, Chem. Abstr. **1976**, 84, 106354.

- ^[134] P. Hänsale, *DE2902203*, **1980**, *Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 65831.
- ^[135] D. L. Beach, T. P. Kobylinski, US4272407, **1981**, Chem. Abstr. **1981**, 95, 50232.
- ^[136] W. Keim, Chem. Ing. Tech. **1984**, 56, 850.
- ^[137] A. M. A. Bennett, US20020013431 2002, Chem. Abstr. 2002, 136, 118867.
- ^[138] A. Winter, M. Antberg, J. Rohrmann, *EP0321853*, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 56989.
- ^[139] A. Winter, M. Antberg, J. Rohrmann, *EP0321852*, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 56988.
- ^[140] C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 643-650.
- ^[141] V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 97-103.
- ^[142] L. K. Van Looveren, D. F. M. C. Geysen, K. A. L. Vercruysse, B. H. J. Wouters, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 540-543.
- [143] A. Winter, V. Dolle, J. Rohrmann, M. Antberg, L. Böhm, W. Spaleck, *EP0384263*, 1990, *Chem. Abstr.* 1991, *114*, 62978.
- ^[144] V. Dolle, M. Antberg, W. Spaleck, *EP0416566*, **1991**, *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 93164.
- ^[145] H. Lüker, *EP0321851*, **1987**, *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 195591.
- ^[146] H. Vogt, H.-F. Herrmann, L. Böhm, *EP0602509*, **1994**, *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 256554.
- ^[147] H. Voigt, W. Spaleck, G. Hohner, *EP0571882*, **1993**, *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 10185.
- ^[148] H. Schulze-Trautmann, T. Butz, G. Hildebrand, M. Matthäi, *DE10256431*, **2003**, *Chem. Abstr.* **2003**, *140*, 6944.
- ^[149] O. Sperber, *Dissertation*, Universität Hamburg **2003**.
- [150] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,
 6.Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 2002.
- ^[151] Landoldt-Börnstein, Band IV, 4c₁, Springer Verlag, **1976**, 120-121.
- ^[152] I. Beulich, *Dissertation*, Universität Hamburg **1999**.
- ^[153] Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsgesellschaft Weinheim mbH, **1991**, Anhang I-IV.
- ^[154] CLAKS Scientific Data Explorer, LCI Publisher GmbH, Hamburg.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse selbstständig erarbeitet und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen verwendet zu haben. Die Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg im Juli 2004

Publikationen

A. Eisenhardt, B. Heuer, W. Kaminsky, K. Köhler, H. Schumann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1299-1304: "Donor Atom-Stabilized Aluminum Alkyls as Cocatalysts for the Ziegler-Natta Polymerization of Propene"

B. Heuer, W. Kaminsky: "Alternating Ethene/Propene Copolymers by C₁-Symmetric Metallocene/MAO Catalysts" *Macromolecules*, in Vorbereitung

Patente

K. Köhler, H. Schumann, B. C. Wassermann, W. Wassermann, K. Lange, S. Dechert, M. Hummert, S. Schutte, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, B. Heuer, A. Laban, *DE10149785*, **2003**, *Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 304692: "Catalyst Systems for Ziegler-Natta Propene Polymerization"

Poster

A. Eisenhardt, B. Heuer, W. Kaminsky, K. Köhler, H. Schumann, *1st Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization*, Sorrento, Italien, 17.-20. Juni **2002**: "Donor-atom stabilized aluminum alkyls: New, highly active cocatalysts for the Ziegler-Natta-olefin-polymerization"

B. Heuer, W. Kaminsky, *German-Chinese Bilateral Symposium on Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*, Mühlheim, 14.-18. September **2003**: "New Metallocenes for Highly Alternating Ethene-Propene Copolymers"

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Björn Heuer
Geburtstag:	02.09.1975
Geburtsort:	Wuppertal
Eltern:	Christian Heuer, Diplom-Psychologe
	Angelika Heuer, Medizinisch-Technische Assistentin

Schulbildung

Grundschule:	1982 - 1986 Grundschule Schierenberg, Hamburg
Gymnasium:	1986 - 1995 Gymnasium Meiendorf, Hamburg
Schulabschluss:	Abitur Juni 1995

Wehrdienst

Wehrdienst: Aug	ust 1995 - April	1996 Marine-Ferr	nmeldeschule in	I Flensburg
-----------------	------------------	------------------	-----------------	-------------

Studium

Grundstudium:	April 1996 - März 1998 Chemie an der Universität Hamburg
	Vordiplom März 1998
Hauptstudium:	April 1998 - Mai 2001 Chemie an der Universität Hamburg
Auslandsaufenthalt:	Februar 1999 - Juni 1999 University of Southhampton, England
	Anorganische Chemie
Diplom:	Diplomprüfungen November 2000
	Diplomarbeit Dezember 2000 - Mai 2001
	Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
	Hamburg, Arbeitskreis Prof. Kaminsky. Titel: "Die Reaktionen
	donoratom-stabilisierter Aluminiumalkyle als Cokatalysator für die
	Ziegler-Natta-Katalyse mit Zirkonocenen und Titantetrachlorid"
Promotion:	seit August 2001
	Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
	Hamburg, Arbeitskreis Prof. Kaminsky. Thema: "Alternierende

Copolymerisation von Ethen und Propen mit C₁-symmetrischen Metallocen/MAO-Katalysatoren"

Beruflicher Werdegang

Oktober 1998 - Januar 1999 Saalassistent im Praktikum in Organischer Chemie für Fortgeschrittene August - September 2000 Studentische Aushilfe im Arbeitskreis von Prof. Moritz, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie seit August 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Kaminksy, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie seit Februar 2002 Betreuung des Chemie-Nebenfachpraktikums für Physiker und Geologen seit April 2002 Betreuung des Chemiepraktikums für Humanmediziner