

Neue C_1 -symmetrische Metallocene:

Synthese, Charakterisierung und Polymerisationsverhalten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Ralf Werner
aus Hamburg-Altona

Hamburg 1999

Gutachter:

Herr Prof. Dr. W. Kaminsky

Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 10.2.1999

Gewidmet meinen Eltern, Schwestern und Erik

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1994 bis Dezember 1998 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die großzügig gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung der Arbeit und nicht zuletzt für die finanzielle Unterstützung während dieser Zeit.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises „Homogene Ziegler-Natta-Katalyse“ danke ich für das phantastische Arbeitsklima. Besonders die außerordentliche Diskussionsbereitschaft und die überaus erfolgreiche Zusammenarbeit werden mir in Erinnerung bleiben. Insbesondere möchte ich mich bei Frank Freidanck für seine Hilfsbereitschaft und sein vorbildlich gutes Zusammenarbeiten im Labor bedanken. Du hast hoffentlich ähnlich viele gute Anregungen von mir bekommen wie ich von dir.

Ohne die Mithilfe der folgenden Personen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihnen allen möchte ich ganz besonders herzlich danken:

- Stefan Bleck, Britta Ossenbrüggen, Bernd Grimm und Christian Strübel, die zahllose GPC-Messungen für mich gemacht haben,
- David Arrowsmith, Oliver Pyrlik und Mattis Gosmann für die Bestimmung der Schmelzpunkte,
- Frank Freidanck, Thorsten Wegner, Inken Beulich, Marc Vathauer und Herrn Dr. V. Sinnwell, die unzählige NMR-Untersuchungen durchgeführt haben,
- Frau I. Wasum für die MS-Messungen,
- Herrn Prof. Dr. Kopf für die Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen,
- Jörn Beister für seinen erfolgreichen Einsatz während seiner Schwerpunktarbeit,
- Stefan Bleck für seine Geduld bei der Viskosimetrie,
- Frank Freidanck, Michael Arndt-Rosenau und Andrea Eisenhardt für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

<i>tert</i> Bu	tertiäre Butylgruppe
Cp	Cyclopentadienylrest
DSC	Differential Scanning Calorimetry
En	1,2-Ethylen-Brücke
Flu	9-Fluorenylrest
GPC	Gelpermeationschromatographie
Ind	1-Indenylrest
H ₄ Ind	4,5,6,7-Tetrahydro-1-indenylrest
M	Metall
MAO	Methylalumoxan
Me	Methylgruppe
M _v	mittleres viskosimetrisches Molekulargewicht
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Polymerkette oder Polymerisationsgrad
PE	Polyethen
Pen	Tetrahydropentalenylgruppe
Ph	Phenylgruppe
PP	Polypropen
<i>rac</i>	Racemisch
T _m	Schmelzpunkt
T _g	Glasübergangstemperatur
x _N	Stoffmengenanteil des Norbornens im Ansatz
X _N	Stoffmengenanteil des Norbornens im Polymer
1 [Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
2 [Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(3-cyclohexylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
3 [Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	[1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid

4	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	[1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydro-pentalenyl]-zirkoniumdichlorid
5	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(3- ^{tert} butylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
6	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
7	<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	<i>rac</i> -[1,2-Ethylenbis(1,1'-indenyl)]zirkoniumdichlorid
8	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	<i>rac</i> -[Dimethylsilandiylbis(1,1'-indenyl)]-zirkoniumdichlorid
	[Me ₃ H ₄ IndCp]ZrCl ₂	[4-Cyclopentadienyliden-4,7,7-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl]-zirkoniumdichlorid
	[Me ₃ PenCp]ZrCl ₂	[3-Cyclopentadienyliden-1,3,3-trimethyl-tetrahydro-pentalenyl]-zirkoniumdichlorid
	[Me ₂ C(MeCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(3-methylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
	[Me ₂ C(^{iso} PrCp)(Flu)]ZrCl ₂	[Isopropyliden(3- ^{iso} propylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid
	◆	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂
	■	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂
	○	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂
	△	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	3
3	Einleitung	5
3.1	Allgemeines	5
3.2	Verbrückte Bisindenyl-Zirkonocene	5
3.3	Isopropylidenverbrückte fluorenylsubstituierte Zirkonocene	7
3.4	Tetrahydropentalenyl- und tetrahydroindenylverbrückte Verbindungen	9
3.5	Problemstellung	11
4	Hauptteil	13
4.1	Synthese und Charakterisierung neuer C₁-symmetrischer Metallocene	13
4.1.1	Literaturüberblick	13
4.1.2	Synthese neuer C ₁ -symmetrischer Metallocene	16
4.1.2.1	Cyclopentadien-Komponenten	16
4.1.2.2	Fulven-Komponenten	17
4.1.2.3	Pentalenartige Fulvene	19
4.1.2.4	Darstellung der Liganden	22
4.1.2.5	Umsetzung der Liganden zu den Metallocenen	25
4.1.3	Charakterisierung der Metallocene	28
4.1.3.1	Massenspektroskopische Untersuchungen	28
4.1.3.2	Röntgenographische Untersuchungen	34
4.1.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	43
4.1.3.4	IR-spektroskopische Untersuchungen	47
4.1.3.5	UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen	51
4.2	Homopolymerisation von Propen	53
4.2.1	Polymerisationsaktivität	53
4.2.1.1	Allgemeines	53
4.2.1.2	Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen	55
4.2.1.3	Statistische Versuchsplanung: Polymerisationsaktivität	58
4.2.1.4	Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Polymerisationsaktivität	63
4.2.1.5	Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Polymerisationsaktivität	67
4.2.2	Molekulargewicht	69
4.2.2.1	Allgemeines	69

4.2.2.2	Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen	70
4.2.2.3	Statistische Versuchsplanung: Molekulargewicht	72
4.2.2.4	Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf das Molekulargewicht der Polymere	77
4.2.2.5	Der Einfluß der Monomerkonzentration auf das Molekulargewicht der Polymere	79
4.2.3	Mikrostruktur	82
4.2.3.1	Allgemeines	82
4.2.3.2	Mechanistische Betrachtungen	84
4.2.3.3	Mathematische Modelle	88
4.2.3.4	Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen	89
4.2.3.5	Statistische Versuchsplanung: Mikrostruktur	93
4.2.3.6	Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Mikrostruktur der Polymere	98
4.2.3.7	Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Mikrostruktur der Polymere	104
4.2.4	Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der Polymere	108
4.2.4.1	Allgemeines	108
4.2.4.2	Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen	109
4.2.4.3	Statistische Versuchsplanung: Schmelzpunkt und -enthalpie und Glasübergangstemperatur	111
4.2.4.4	Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Schmelzpunkte und -enthalpien und die Glasübergangstemperatur der Polymere	116
4.2.4.5	Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Schmelzpunkte und -enthalpien und die Glasübergangstemperatur der Polymere	117
4.3	Ethen-Homopolymerisation	119
4.3.1	Polymerisationsergebnisse unter Vergleichsbedingungen	119
4.3.2	Der Einfluß der Temperatur auf das Polymerisationsverhalten des Katalysators $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	122
4.4	Ethen/Norbornen-Copolymerisation	125
4.4.1	Allgemeines	125
4.4.2	Charakterisierung und Struktur der Copolymere	126
4.4.3	Copolymerisationsmodelle	128
4.4.4	Polymerisationsbedingungen	132
4.4.5	Vergleich der durch NMR-Spektroskopie und die Differentialkalorimetrie bestimmten Einbauraten	132
4.4.6	Strukturanalyse und Einbaucharakteristik	134
4.4.7	Molekulargewichte der Ethen/Norbornen-Copolymere	141
4.4.8	Schmelztemperaturen der Ethen/Norbornen-Copolymere	143
4.4.9	Polymerisationsaktivität der Metallocene bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation	144

5	<i>Diskussion und Ausblick</i>	147
5.1	Synthese und Charakterisierung neuer C ₁ -symmetrischer Metallocene	147
5.2	Propen-Homopolymerisation	148
5.3	Ethen-Homopolymerisation	151
5.4	Ethen/Norbornen-Copolymerisation	151
6	<i>Experimenteller Teil</i>	153
6.1	Präparative Arbeitstechniken und Chemikalien	153
6.1.1	Allgemeine metallorganische Arbeitstechniken	153
6.1.2	Gase und gasförmige Monomere	153
6.1.2.1	Argon	153
6.1.2.2	Ethen und Propen	153
6.1.3	Flüssige Monomere	154
6.1.4	Lösungsmittel	154
6.1.5	Verwendete Chemikalien	155
6.2	Entsorgung	155
6.2.1	Allgemeines	155
6.2.2	Lösungsmittel	156
6.2.3	Feststoffe	156
6.3	Analytik	156
6.3.1	Metallocen- ¹ H- und - ¹³ C-NMR-Spektroskopie	156
6.3.2	Polymer- ¹³ C-NMR-Spektroskopie	156
6.3.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	157
6.3.4	FT-Infrarot-Spektroskopie	158
6.3.5	UV-VIS-Spektroskopie	158
6.3.6	Massenspektroskopie	158
6.3.7	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	158
6.3.8	Gelpermeationschromatographie (GPC)	158
6.3.9	Viskosimetrie	159
6.4	Synthese	162
6.4.1	Darstellung substituierter Cyclopentadiene	162
6.4.1.1	Phenylcyclopentadien	162
6.4.1.2	^{tert} Butylcyclopentadien	163
6.4.2	Darstellung substituierter Fulvene	164
6.4.2.1	2-Phenyl-6,6-dimethylfulven	164
6.4.2.2	2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven	164
6.4.2.3	1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydropentalen	165

6.4.2.4	1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydropentalen -----	166
6.4.2.5	2- ^{tert} Butyl-6,6-dimethylfulven -----	166
6.4.2.6	3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten -----	166
6.4.3	Darstellung fluorenylsubstituierter Liganden -----	167
6.4.3.1	2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan -----	167
6.4.3.2	2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan -----	168
6.4.3.3	1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen -----	169
6.4.3.4	1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen -----	170
6.4.3.5	2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenypropan und 1,3-Bis-(9-fluorenylisopropyliden)cyclopentadien -----	171
6.4.3.6	2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan -----	172
6.4.3.7	2-(3- ^{tert} Butylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan -----	172
6.4.4	Darstellung von ansa-Zirconocenen -----	173
6.4.4.1	[Isopropyliden-(3-phenyl- η^5 -cyclopentadienyl)-9- η^5 -fluorenyl]zirkoniumdichlorid -----	173
6.4.4.2	[Isopropyliden-(3-cyclohexyl- η^5 -cyclopentadienyl)-9- η^5 -fluorenyl]-zirkoniumdichlorid -----	174
6.4.4.3	[1-(η^5 -Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl- η^5 -tetrahydropentalenyl]zirkoniumdichlorid -----	175
6.4.4.4	[1-(η^5 -Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl- η^5 -tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid -----	176
6.4.4.5	[Isopropyliden-(3- ^{tert} butyl- η^5 -cyclopentadienyl)-9- η^5 -fluorenyl]zirkoniumdichlorid -----	177
6.4.4.6	[Isopropyliden-(cyclopentadienyl)-9- η^5 -fluorenyl]zirkoniumdichlorid -----	177
6.5	Polymerisation -----	178
6.5.1	Beschreibung der Polymerisationsapparatur -----	178
6.5.2	Durchführung der Homopolymerisationen -----	179
6.5.3	Durchführung der Copolymerisationen -----	180
6.5.4	Aufarbeitung der Polymere -----	180
7	Anhang -----	181
7.1	Anhang A: Koordinaten der Einkristallröntgenstrukturanalyse -----	181
7.2	Anhang B: ¹H-NMR-Spektren der Metallocene -----	185
7.3	Angang C: Zielfunktionen der durch die statistische Versuchsauswertung erhaltenen Wirkungsflächen -----	187
7.3.1	Polymerisationsaktivität -----	187
7.3.2	Molekulargewicht -----	188
7.3.3	Mikrostruktur -----	188
7.3.4	Schmelzpunkt und -enthalpie und Glasübergangstemperatur -----	189
7.4	Anhang D: Patentanmeldungen -----	190
8	Literaturverzeichnis und Endbemerkungen -----	192

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer homogener, C_1 -symmetrischer Zirkonocene, ihrer spektroskopischen Charakterisierung und der Untersuchung ihres Polymerisationsverhaltens.

Neben der erstmaligen Synthese des arylsubstituierten Komplexes [Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]zirkoniumdichlorid ($[Me_2C(PhCp)(Flu)]ZrCl_2$, **1**) und der strukturanalogen, aliphatischsubstituierten Verbindung [Isopropyliden(3-cyclohexylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]zirkoniumdichlorid ($[Me_2C(cHCp)(Flu)]ZrCl_2$, **2**), gelang es, einen Syntheseweg zu tetrahydropentalenylverbrückten Metallocenen aufzuzeigen. Früchte dieser Syntheseroute sind die neuen und durch ihre Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierten *ansa*-Zirkonocene [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid ($[Me_3PenFlu]ZrCl_2$, **3**) und [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid ($[PhMe_3PenFlu]ZrCl_2$, **4**) (Abbildung 3.1.1).

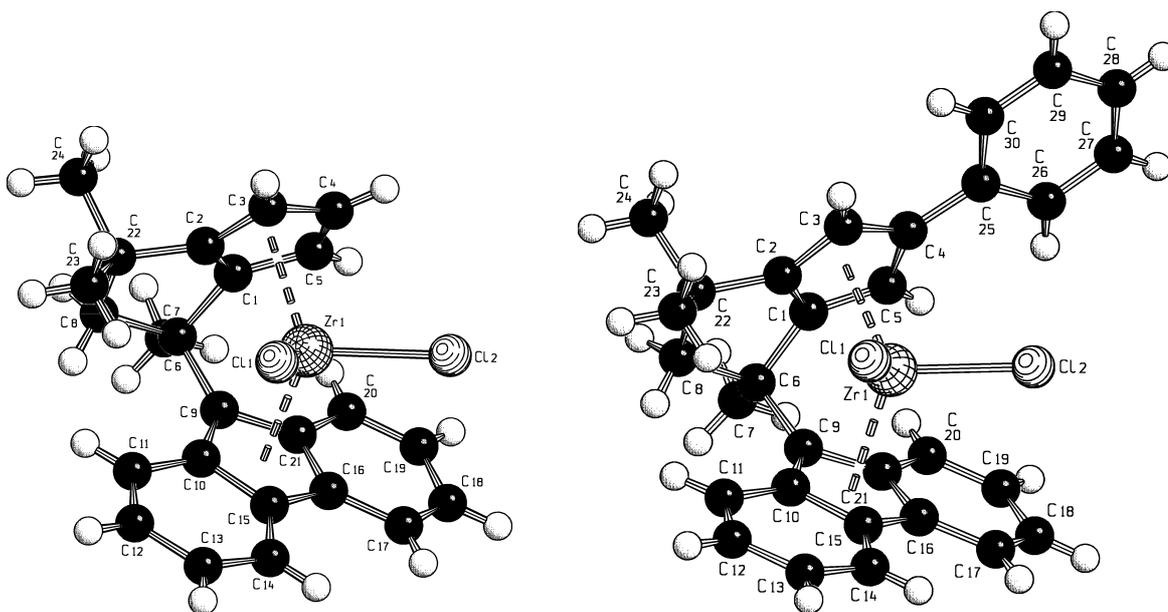


Abbildung 3.1.1: Molekülstruktur von $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$ (links) und $[PhMe_3PenFlu]ZrCl_2$ (rechts)

Die Propenpolymerisationscharakteristik der vier neuen Katalysatoren wurde hinsichtlich der Temperatur- und der Monomerkonzentrationseinflüsse untersucht. Die Signifikanz der Effekte wurde mithilfe der statistischen Versuchsplanung bewertet. Insbesondere wurden die Effekte auf die Katalysatoraktivität sowie auf die Molekulargewichte, die Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperaturen und die Mikrostruktur der entstandenen Polymere quantifiziert.

Tabelle 3.1.1: Ergebnisse der Propenpolymerisation unter Vergleichsbedingungen

	Katalysator	Aktivität ^a	M_v^b	T_g^c	T_m^d	n_{iso}^e	n_{syn}^f
1	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	7500	60	-2.7	-	3.1	4.9
2	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	2900	70	-2.9	-	3.2	4.8
3	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	4000	480	8.9	133.8	1.5	14.9
4	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	790	260	-4.0	82.0	9.6	2.6
Vergleichssysteme: ^{58, 55}							
5	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	1100	50	n.bs.	133.5	32.7	1.9
6	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1600	160	5.1	143.1	1.6	46.0
7	<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	1700	30	n.bs.	136.5	48.5	1.5
8	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1900	80	n.bs.	148.9	99.0	1.0

Polymerisationsbedingungen: Temperatur: 30 °C; Monomerkonzentration: 1.31 mol/l (Propen); Lösungsvolumen: 200 ml Toluol; Cokatalysator: MAO; ^a: [kgPP/(molZr·h·c_{Propen})]; ^b: Viskosimetrisches Molekulargewicht [kg/mol]; ^c: Glasübergangstemperatur [°C]; ^d: Schmelztemperatur [°C]; ^e: Mittlere isotaktische Kettenlänge [1]; ^f: Mittlere syndiotaktische Kettenlänge [1]; n.bs.: nicht beschrieben; -: nicht detektiert

Die phenylsubstituierte Verbindung **1** zeigt unter den Vergleichsbedingungen eine bis zu neunmal höhere Aktivität als die anderen Komplexe des Vergleichs. Während die Metallocene **1** und **2** bei erhöhten Temperaturen stark deaktivieren, wird für die Komplexe **3** und **4** ein deutlicher Aktivitätsanstieg beobachtet.

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit liegt in den hohen Molekulargewichten der Polymere, die mit den pentalenartigen Katalysatoren **3** und **4** erzeugt werden: Sie sind drei bis neunmal so hoch wie die der isopropylidenverbrückten Verbindungen.

Mit den Metallocenen wird ein breiter Bereich polymerer Mikrostrukturen und Morphologien abgedeckt: Während die Katalysatoren **1** und **2** eine geringe Syndiospezifität aufweisen und die gebildeten niedrigtaktischen Produkte amorph sind, wird mit den Zirkonocen **3** und **4** kristallines syndiotaktisches bzw. isotaktisches Polymer gebildet. Bei hohen Polymerisationstemperaturen oder niedrigen Monomerkonzentrationen kehrt sich die Stereoselektivität des Metallocens **2** um und es werden tendenziell isotaktische Produkte gebildet.

Außerdem wurden die Eigenschaften der Komplexe bei der Ethen-Homo- und der Ethen-Norbornen-Copolymerisation studiert. Es wurde untersucht, welche Mikrostruktur, Molekulargewichte und welches Schmelzverhalten die Polymere in Abhängigkeit vom Comonomereinbau haben und inwieweit sich die Komplexe in ihrer Einbaustatistik unterscheiden.

2 Summary

The following work presents the synthesis of new C_1 -symmetric zirconocenes, their spectroscopic characterization and the investigation of their polymerization behavior.

Apart from the synthesis of the aryl substituted complex [Isopropylidene(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)] zirconium dichloride ($[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, **1**) and the analogous aliphatically substituted compound [Isopropylidene(3-cyclohexylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)] zirconium dichloride ($[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, **2**), it was possible to develop a general synthetic route to tetrahydropentalenyl bridged metallocenes. As a result of these investigations, two new *ansa*-zirconocenes, [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalenyl] zirconium dichloride ($[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$, **3**) and [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl] zirconium dichloride ($[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$, **4**) were prepared and their single crystal X-ray structures analyzed (Figure 3.1.1).

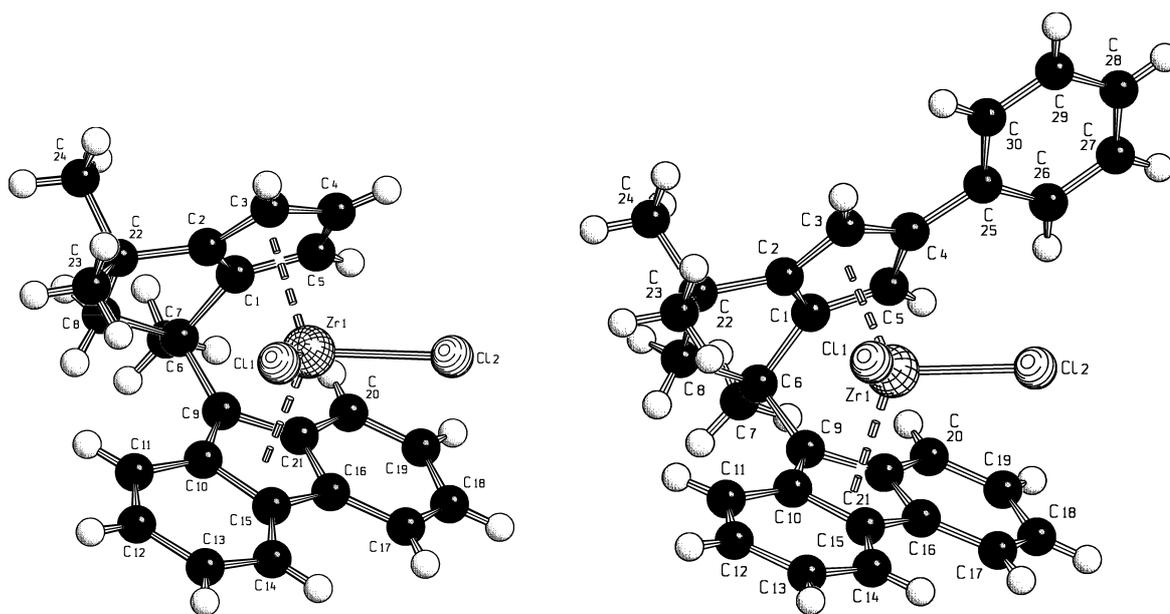


Figure 3.1.1: Crystal structures of $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (left) and $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (right)

The characteristics of the polymerization of propene with the four new catalysts were investigated with reference to the influence of temperature and monomer concentration. The significance of these effects was rated by means of design of experiments. Particular reference was paid to the effects on the activity of the catalysts and on the molecular weight, melting behavior and microstructure of the polymers prepared.

Table 3.1.1: Results of polymerizations under standardized conditions

	Catalyst	Activity ^a	M_v ^b	T_g ^c	T_m ^d	n_{iso} ^e	n_{syn} ^f
1	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	7500	60	-2.7	-	3.1	4.9
2	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	2900	70	-2.9	-	3.2	4.8
3	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	4000	480	8.9	133.8	1.5	14.9
4	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	790	260	-4.0	82.0	9.6	2.6
for comparison:							
5	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	1100	50	n.d.	133.5	n.d.	n.d.
6	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1600	160	5.1	143.1	1.6	46.0
7	<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	1700	30	n.d.	136.5	48.5	1.5
8	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1900	80	n.d.	148.9	99.0	1.0

conditions: temperature: 30 °C; monomer concentration: 1.31 mol/l (propene); volume: 200 ml toluene; cocatalyst: MAO; ^a: [kgPP/(molZr·h·C_{propene})]; ^b: average viscosity molecular weight [kg/mol]; ^c: glass transition temperature [°C]; ^d: melting point [°C]; ^e: average isotactic chain length [1]; ^f: average syndiotactic chain length [1]; n.d.: not described; -: not detected

The phenyl substituted compound **1** revealed an activity of up to nine times higher than the rest of the systems to which it was compared. Whereas metallocenes **1** and **2** shows a fast thermal deactivation at higher polymerization temperatures, an increase in activity of complexes **3** and **4** was found by raising the temperature; this may be an effect of the very rigid structure of these compounds.

One of the most important results of the work presented is the high molecular weight of the polymers produced by the pentalenelike catalysts **3** and **4**: They are three to nine times the value the isopropylidene bridged zirconocenes reach.

The microstructure of the polymers prepared at 30 °C by catalysts **1** and **2** is, in general, the same (syndiotactic; rrrr = 33 %). At high temperatures or low monomer concentrations, however, the product polymerized by metallocene **2** is isotactic. Models are presented explaining this unusual phenomenon. While complex **3** produces polymers with a syndiotactic microstructure, metallocene **4** yields an isotactic product. Another remarkable result of this work is the lack of effects of variation in temperature and monomer concentration on the polymer structure produced by catalyst **4**.

The behavior of the catalysts during ethylene and ethylene/norbornene polymerization was also studied, as well as the microstructure, molecular weight and melting behavior of the polymers produced. Their dependence in the comonomer uptake and the ways in which the catalysts differ in their copolymerization statistics was finally investigated.

3 Einleitung

3.1 Allgemeines

45 Jahre nach den bahnbrechenden Arbeiten von Karl Ziegler ist das Gebiet der metallorganischen Katalyse auf Grund seiner wirtschaftlichen Bedeutung und wissenschaftlichen Faszination lebendig wie nie zuvor. Sowohl die richtungsweisende Entdeckung der aktivitätssteigernden Wirkung des Methylalumoxans (MAO),^{1, 2} welche einen industriellen Einsatz homogener Ziegler-Natta-Katalysatoren erst möglich machte, als auch die Entwicklung der chiralen ansa-Metallocene belegen diese Vitalität.^{3, 4}

Mithilfe der Metallocene können maßgeschneiderte Produkte synthetisiert werden: Durch die Wahl des Zentralmetalls und ein geeignetes Ligandendesign kann neben der Taktizität das Molekulargewicht des Polymers und die Lebensdauer des Katalysators eingestellt werden. Zusätzlich zu den schon mit heterogenen Systemen zugänglichen hochisotaktischen, ataktischen und Stereoblock-Polymeren können neue Produkte wie syndiotaktische und hemiisotaktische Polymere synthetisiert werden. Außerdem sind Monomere polymerisierbar - beispielsweise Cycloolefinen - die mit klassischen Ziegler-Natta-Systemen schlecht eingebaut werden.

Neben der Polymerisationsreaktion können eine Vielzahl weiterer Umsetzungen mit chiralen Metallocenen katalysiert werden, wie z.B. die selektive Hydrierung, die enantioselektive Oligomerisation oder für die organische Synthese spezifische C-C-Verknüpfungen.⁵

Ansa-Metallocene lassen sich auf Grund sehr unterschiedlicher Kriterien klassifizieren. Im folgenden soll eine Einteilung hinsichtlich der Ligandenstruktur erfolgen.

3.2 Verbrückte Bisindenyl-Zirkonocene

Die umfangreichste und möglicherweise am besten untersuchte Klasse der Metallocene ist die Gruppe der C₂-symmetrischen Bisindenyl-Verbindungen. Sie wurde 1982 erstmals von Brintzinger et al. mit dem Komplex [En(Ind)₂]₂TiCl₂ (Abbildung 3.2.1, A) erschlossen.³ Durch systematische Variation des Zentralmetalls, der Brücke und des Substitutionsmusters des Liganden konnten ausgehend von dieser Verbindung überragende Polymerisations-

eigenschaften generiert werden. Im Zuge dieser Optimierung konnte durch Alkyl-Substitution der Position 2 des Indenyls eine außerordentliche Steigerung der Stereoselektivität des Metallocens und ein unerreicht hohes Molekulargewicht der polymeren Produkte erreicht werden.^{6, 7, 8} Zudem wurde ein signifikanter Aktivitätsanstieg bei Einführung eines Aryl-Substituenten gefunden (Abbildung 3.2.1, B).⁹ Mittlerweile werden die mit diesen Katalysatoren produzierten hochisotaktischen Polypropene unter dem Markennamen „Hostacen®“ gehandelt.¹⁰

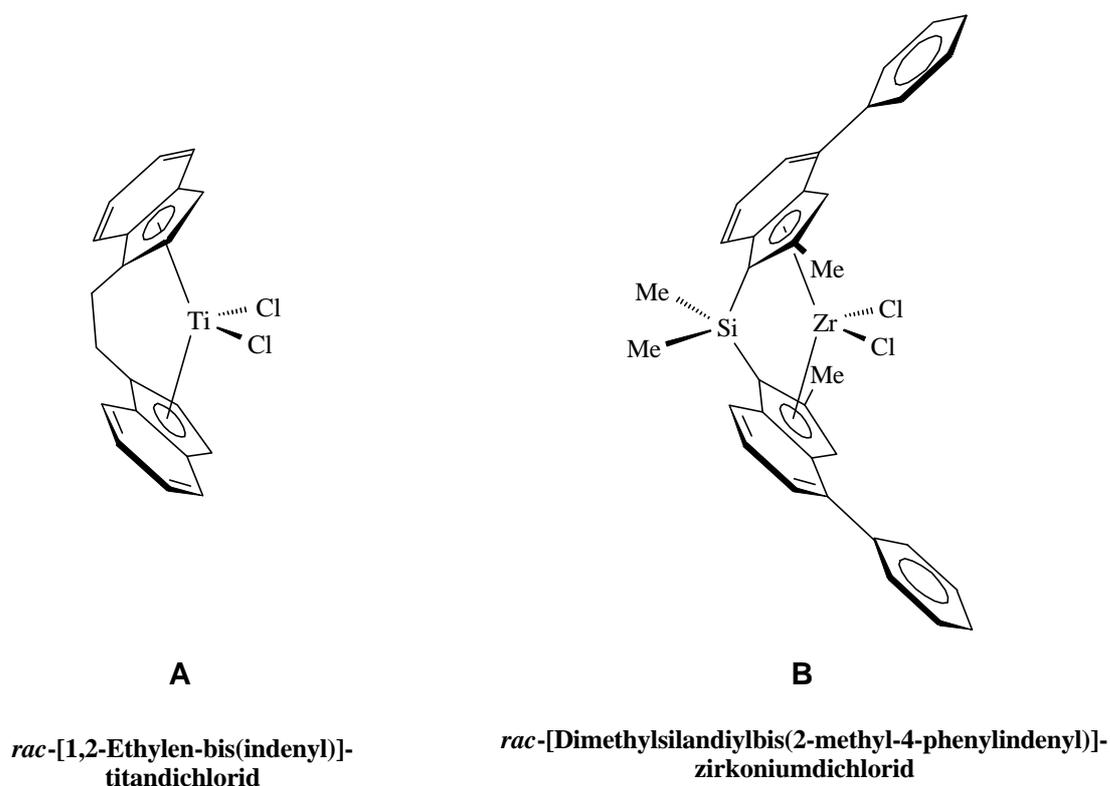
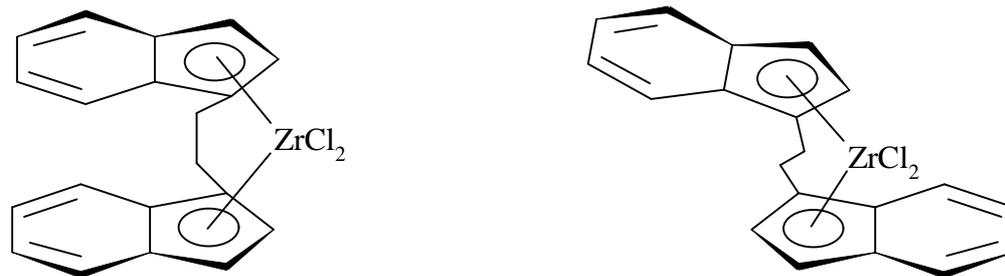


Abbildung 3.2.1: Verbrückte Bisindenyl-Verbindungen

Ein allgemeines Problem bei der Synthese von Komplexen dieses Typs besteht in der Bildung von Metallocenen mit achiraler Struktur (Abbildung 3.2.2).^{3, 11, 12} Da diese die Bildung von ataktischen, niedermolekularen Produkten katalysieren, muß bei der Synthese der Komplexe große Sorgfalt auf eine vollständige Abtrennung gelegt werden. Da die *meso*-Struktur aber auch durch photochemische Isomerisierung aus dem racemischen Produkt gebildet werden kann,¹³ muß mit diesen Verbindungen darüber hinaus unter vollständigem Lichtausschluß gearbeitet werden.



meso-[1,2-Ethylen-bis(indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

rac-[1,2-Ethylen-bis(indenyl)]-
zirkoniumdichlorid

Abbildung 3.2.2: *Racemische*- und *meso*-Form des [1,2-Ethylen-bis(indenyl)]zirkoniumdichlorids

3.3 Isopropylidenverbrückte fluorenylsubstituierte Zirkonocene

Obwohl erst eine relativ geringe Zahl von Verbindungen dieses Typs synthetisiert wurden, sind Komplexe dieser Struktur nicht nur deshalb besonders interessant, weil sich mit ihnen Polymere erhalten lassen, die vordem nur schwer zugänglich waren (z.B. syndiotaktisches und hemiisotaktisches Polypropen), sondern vor allem deshalb, weil während der Synthese dieser Verbindungen keine achiralen Nebenprodukte mit *meso*-Struktur entstehen. Auch photochemisch induziert kann es hier nicht zu einer derartigen Isomerisierung kommen.

Einem industriellen Einsatz dieser Systeme stehen unvorteilhafte Polymerisationseigenschaften entgegen: Die Produkte, die von diesen Katalysatoren gebildet werden, sind für eine technische Anwendung meist zu niedermolekular. Außerdem ist die thermische Stabilität der Komplexe im Bereich technisch relevanter Polymerisationstemperaturen (50 bis 120 °C) nicht befriedigend. Unter diesen Bedingungen deaktivieren diese Systeme sehr schnell.¹⁴ Des weiteren - vergleicht man mit den optimierten Bisindenyl-Verbindungen - sind die relativ niedrigen Polymerisationsaktivitäten und die nur moderaten Stereoselektivitäten für eine industrielle Anwendung wenig attraktiv.

Komplexe dieses Typs wurden erstmals 1988 von Ewen et al. synthetisiert.^{15, 16, 17} Die C_s -symmetrische Verbindung $[Me_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ (Abbildung 3.3.1, A) stellt den Prototyp

dieser Verbindungsklasse dar. Sie liefert bei der Polymerisation von prochiralen Monomeren syndiotaktische Produkte.

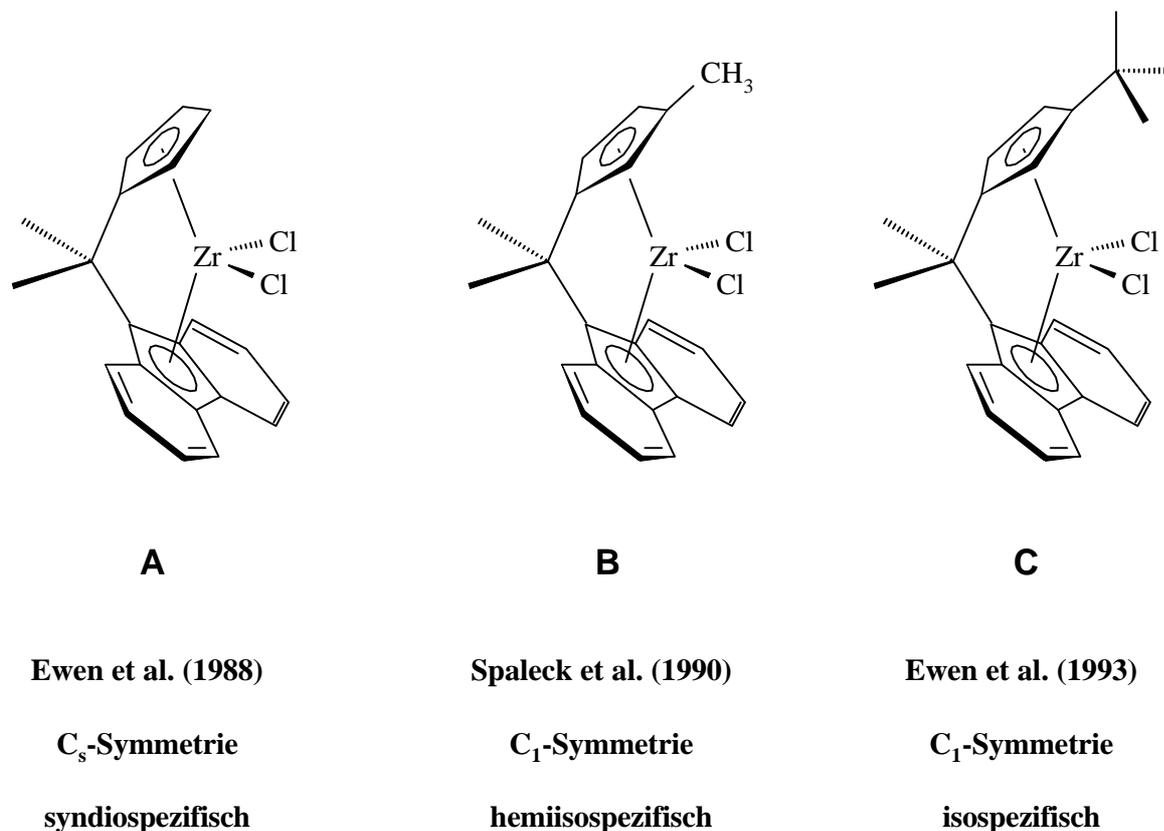


Abbildung 3.3.1: Isopropylidenverbrückte fluorenylsubstituierte Zirkonocene

Bei Substitution eines der Protonen des Cyclopentadienylringes durch eine Methylgruppe gelang 1990 Spaleck et al. die Synthese der C_1 -symmetrischen Verbindung $[Me_2C(MeCp)(Flu)]ZrCl_2$ (Abbildung 3.3.1, B).^{18, 19} Unter geeigneten Polymerisationsbedingungen liefert dieser Katalysator Polypropylen hemiisotaktischer Mikrostruktur, ein Polymer, welches erstmals 1982 von Farina durch radikalische Polymerisation von 2-Methylpentadien in einer Festkörpermatrix mit anschließender Hydrierung erhalten worden war.²⁰

1993 wurde von Ewen et al. die Methylgruppe durch die sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylgruppe ersetzt ($[Me_2C(^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl_2$, Abbildung 3.3.1, C).²¹ Wie durch Mikrostrukturanalyse der Polymere gezeigt werden konnte, erzeugt dieses Metallocen isotaktisches Polymer und arbeitet wahrscheinlich nach einem anderen Polymerisationsmechanismus als die eben-

falls isospezifisch polymerisierenden, C₂-symmetrischen Bisindenyl-Katalysatoren (siehe auch Abschnitt 4.2.3.2, S. 86).

3.4 Tetrahydropentalenyl- und tetrahydroindenylverbrückte Verbindungen

Als dritten Metallocentyp, der für eine Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit von Interesse ist, sollen tetrahydropentalenyl- und tetrahydroindenylverbrückte Komplexe erwähnt werden. Sie wurden erstmals 1994 durch Erker et al. gemäß der in Abbildung 3.4.1 angegebenen Syntheseroute dargestellt.^{22, 23, 24}

Ausgehend von 2,5-Hexandion wurde analog der Umsetzung von Stone und Little²⁵ durch eine Kondensationsreaktion das abgebildete Difulven synthetisiert. Durch Metallierung mit zwei Äquivalenten Methylithium wurde daraus die verbrückte Tetrahydroindenylstruktur erhalten, die bei Umsetzung mit Zirkoniumtetrachlorid den Komplex [Me₃H₄IndCp]ZrCl₂ lieferte.

Einen um eine Methyleneinheit verkleinerten, verbrückenden Ring führten Küber et al.²⁶ in die Metallocensynthese ein, indem sie analog den Umsetzungen von Neuenschwander et al.²⁷ zwei Moleküle Dimethylfulven Mithilfe der starken Base Cyclopentadienylnatrium zu dem Tetrahydropentalenylsystem dimerisierten. Nach der Deprotonierung ließ sich dieser Ligand zum Metallocen [Me₃PenCp]ZrCl₂ umsetzen (Abbildung 3.4.2).

Mit beiden Metallocenen werden mit Propen bereits bei Raumtemperatur ausschließlich oligomere Produkte gebildet.²⁶ Für dieses unerwartete Polymerisationsverhalten wird der außergewöhnlich kleine Zentroid-Metall-Zentroid-Winkel verantwortlich gemacht. Komplexe dieser Struktur werden als Katalysatoren für gezielte C-C-Verknüpfungen bei organischen Synthesen diskutiert.

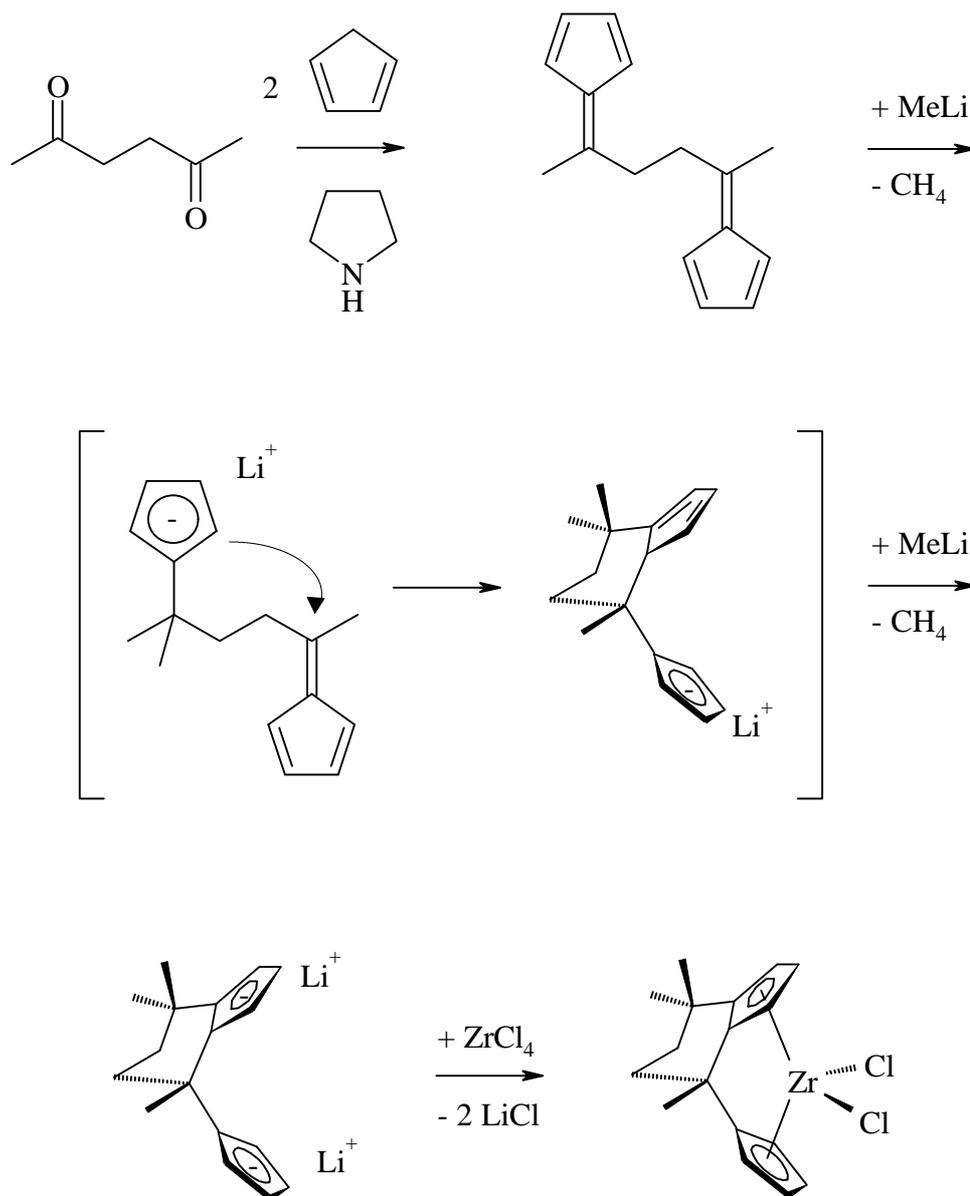


Abbildung 3.4.1: Darstellung des tetrahydroindenylverbrückten Komplexes [Me₃H₄IndCp]ZrCl₂

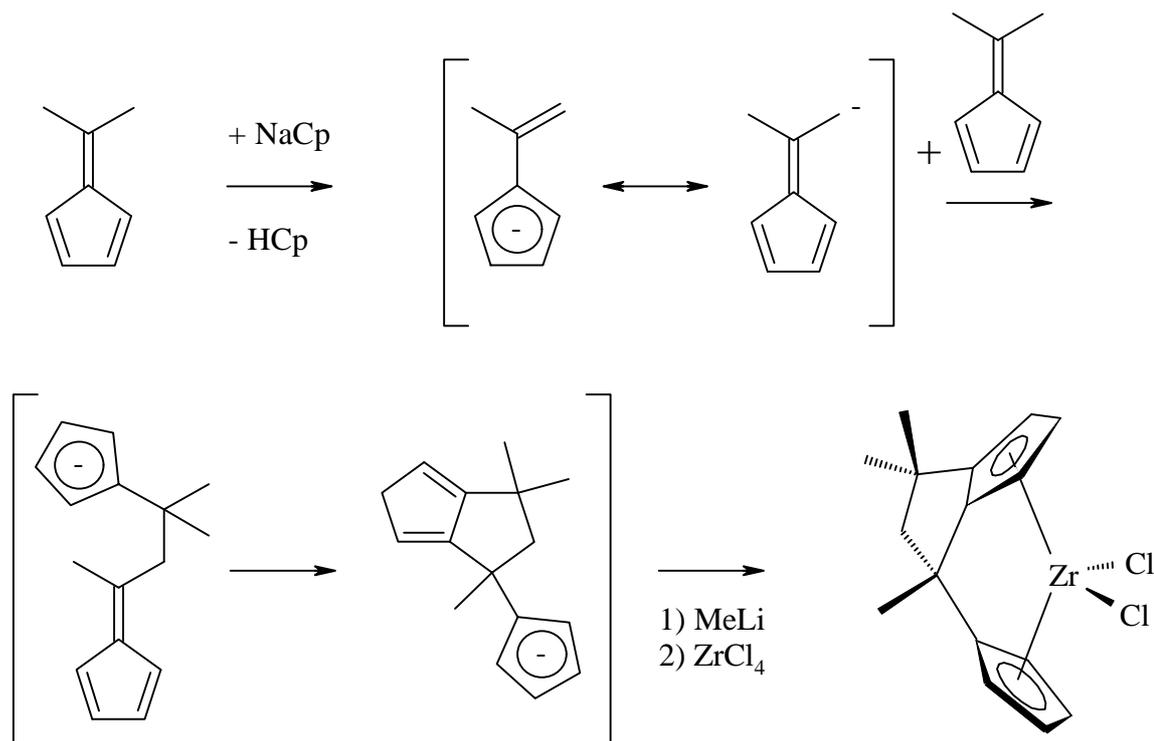


Abbildung 3.4.2: Darstellung des tetrahydropentalenylverbrückten Komplexes $[\text{Me}_3\text{PenCp}]\text{ZrCl}_2$

3.5 Problemstellung

Verbrückte fluorenylsubstituierte Metallocene sind Polymerisationskatalysatoren, die auf Grund ihrer variablen Polymerisationscharakteristik auf breites wissenschaftliches Interesse gestoßen sind. Unbefriedigende Molekulargewichte der Polymere, geringe thermische Stabilität und vergleichsweise niedrige Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren verhinderten bisher jedoch eine industrielle Anwendung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu untersuchen, welchen Einfluß neue Substituenten auf das Polymerisationsverhalten dieser Metallocenklasse haben. Da bei anderen Metallocenen gezielt eingeführte Arylgruppen z.T. dramatische Effekte auf die Aktivität der Katalysatoren haben, soll versucht werden, den bisher noch nicht beschriebenen Komplex $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Abbildung 3.5.1, A) darzustellen. Für einen systematischen Vergleich soll die strukturanaloge, aliphatischsubstituierte Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Abbildung 3.5.1, B) ebenfalls synthetisiert werden.

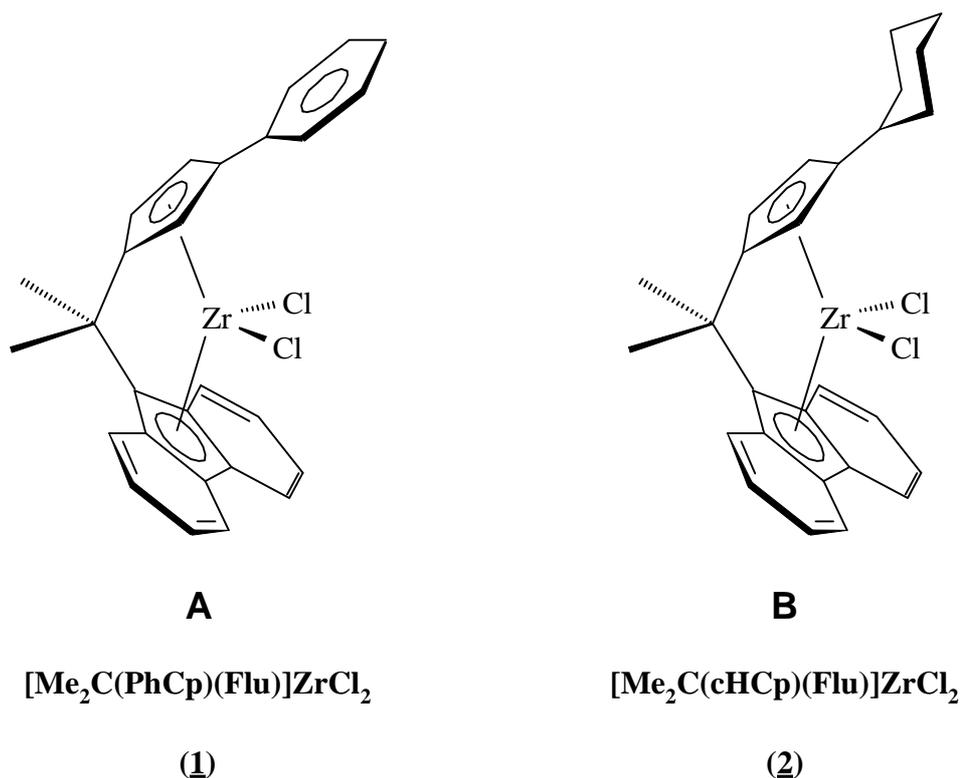


Abbildung 3.5.1: Darzustellende Verbindungen

Bei beiden Komplexen soll das Propenpolymerisationsverhalten studiert werden. Es soll insbesondere der Einfluß der Temperatur- und Monomerkonzentrationsabhängigkeit auf das Molekulargewicht, die Taktizität und das Schmelzverhalten der Polymere sowie die Aktivität der Katalysatoren untersucht werden. Alle Einflüsse müssen mit den Mitteln der statistischen Versuchsplanung verifizierbar sein.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit ist es, die Eigenschaften der Komplexe während der Ethen-Homo- und der Ethen-Norbornen-Copolymerisation zu quantifizieren. Es soll untersucht werden, welchen Einfluß der Comonomereinbau auf die Mikrostruktur, die Molekulargewichte und das Schmelzverhalten der Polymere hat und inwieweit sich die Komplexe in ihrer Einbaustatistik unterscheiden.

Des Weiteren ist es Ziel dieser Arbeit zu ermitteln, wie durch geeignete Veränderung der Ligandenstruktur die thermische Stabilität der Katalysatoren verbessert und das Molekulargewicht der polymeren Produkte erhöht werden kann.

4 Hauptteil

4.1 Synthese und Charakterisierung neuer C_1 -symmetrischer Metallocene

4.1.1 Literaturüberblick

Im folgenden wird ein Überblick über die in der Literatur aufgeführten Synthesen zu isopropylidenverbrückten, fluorenylsubstituierten, C_s - und C_1 -symmetrischen Strukturen gegeben, anhand derer sich ein allgemeines Konzept der durchzuführenden Synthesen ergibt.

Der von Ewen, Razavi und Jones beschriebene Darstellungsweg soll als Grundlage für die durchzuführenden Synthesen herangezogen werden.¹⁵ Er geht von geeignet substituierten Cyclopentadienen aus, die sich nach Riemenschneider in guten Ausbeuten aus der Umsetzung von Cyclopentadienenylmagnesiumbromid und Alkylhalogeniden synthetisieren lassen (Abbildung 4.1.1).²⁸

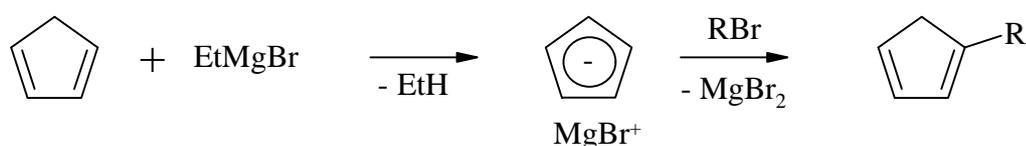


Abbildung 4.1.1: Synthese von alkylsubstituierten Cyclopentadienen²⁸

Arylsubstituierte Verbindungen dieser Klasse sind durch die Reaktion von Cyclopentenon mit Arylmagnesium oder -lithiumverbindungen und anschließender thermischer Dehydratation zugänglich (Abbildung 4.1.2).²⁹

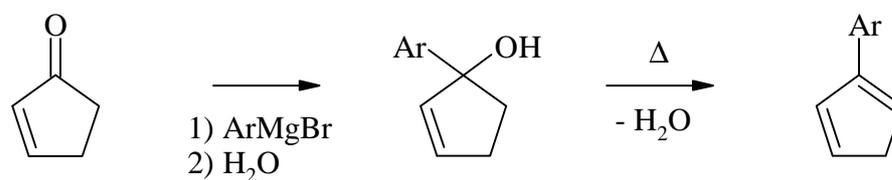


Abbildung 4.1.2: Synthese von arylsubstituierten Cyclopentadienen²⁹

Für den gezielten Aufbau der Isopropyliden-Brücke werden die Cyclopentadiene in Fulvene überführt. Aceton dient dabei als reaktiver C-3-Körper. Wird Pyrrolidin als Katalysator und

Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, werden besonders gute Ausbeuten erzielt.²⁵ Diese Umsetzung ist ausführlich für aliphatischsubstituierte Cyclopentadiene erprobt, jedoch noch nicht für aromatisch substituierte Verbindungen beschrieben (Abbildung 4.1.3).

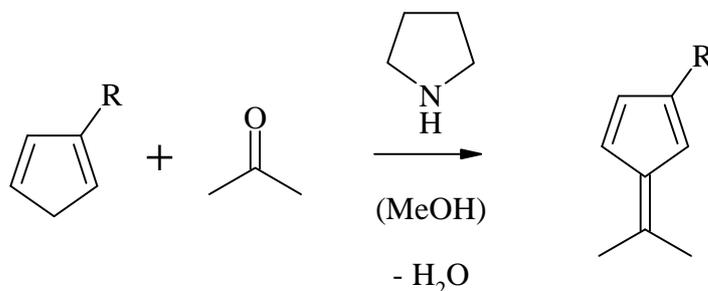


Abbildung 4.1.3: Pyrrolidinkatalysierte Fulvensynthese²⁵

Alternativ kann, allerdings meist bei deutlich schlechteren Ausbeuten und einer Reihe von Nebenreaktionen, in Ethanol mit Natriumethoxid als Base gearbeitet werden.³⁰

Eine dritte beschriebene Reaktionsroute zu Fulvenen geht von deprotoniertem Cyclopentadien aus und führt nach Umsetzung mit Aceton zum Carbinol. Thermische Dehydratation liefert dann ebenfalls Fulvene (Abbildung 4.1.4).³¹

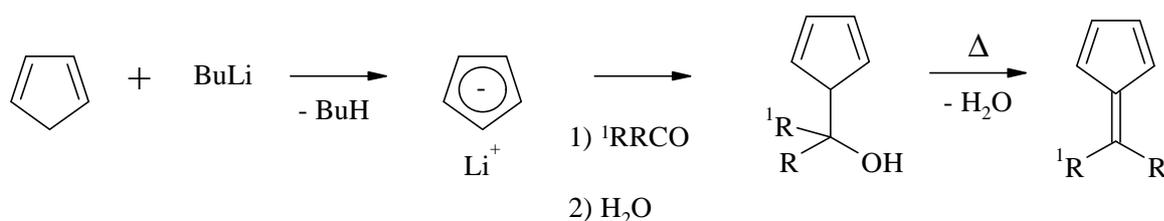


Abbildung 4.1.4: Fulvene aus Carbinolen³¹

Probleme dieses Reaktionswegs liegen in den z.T. sehr schlechten Ausbeuten bedingt durch die thermische Labilität der Fulvene.

Im nächsten Schritt der Syntheseroute nach Ewen, Razavi und Jones erfolgt die Umsetzung des Fulvens zum Liganden. Er verläuft üblicherweise in guten Ausbeuten durch die Reaktion mit Fluorenyllithium in THF und liefert das Doppelbindungsisomerenmischung des Produkts als gut kristallisierenden weißen Feststoff (Abbildung 4.1.5).¹⁵

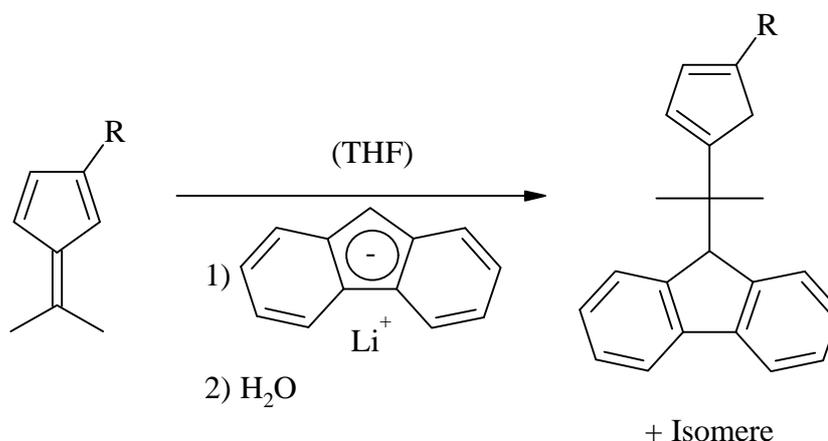


Abbildung 4.1.5: Ligandensynthese durch Umsetzung mit Fluorenyllithium

Schwieriger ist die Umsetzung des Liganden zum Metallocen: Während die Deprotonierung mit Butyllithium oder Kaliumhydrid in THF meist unproblematisch ist, kommt es bei der Isolierung des Zirkonocens neben der Wahl des geeigneten Lösungsmittels und der richtigen Reaktionszeit auf äußersten Luft- und Feuchtigkeitsausschluß an. Die Ausbeuten sind häufig trotzdem nur gering. Ein besonderes Problem besteht in der Bildung zwei- und mehrkerniger Produkte. Aus diesem Grund muß in stark verdünnter Lösung bei möglichst geringer reaktiver Stoffkonzentration gearbeitet werden. Für diese Umsetzung hat sich Pentan als Lösungsmittel bewährt, da beide Reaktionspartner darin sehr schlecht löslich sind (Abbildung 4.1.6).

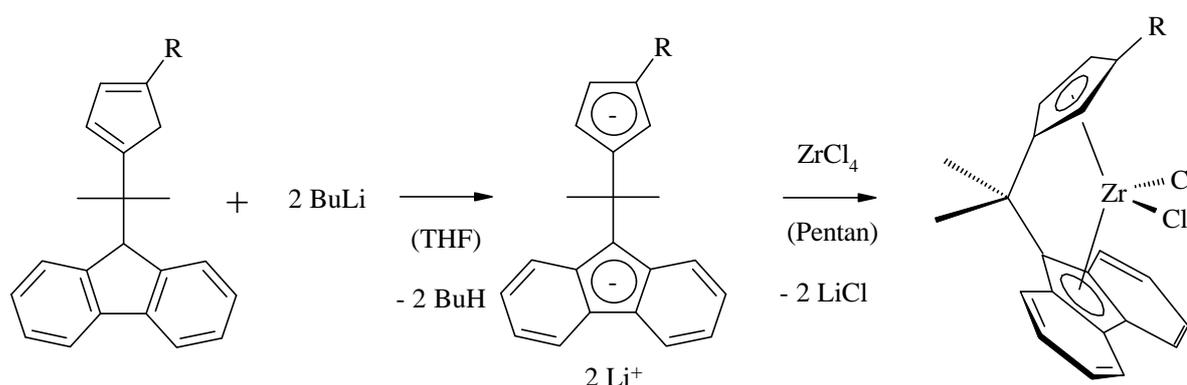


Abbildung 4.1.6: Umsetzung des Liganden zum Metallocen

Der aufgeführte Reaktionsweg ist in der Literatur für un- und alkylsubstituierte Metallocene (Methyl-, Ethyl-, *iso*Propyl- und *tert*Butyl-) beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden die

Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen aromatischer- und neuer alkyl-substituierter Zirkonocene wiedergegeben.

4.1.2 Synthese neuer C₁-symmetrischer Metallocene

4.1.2.1 Cyclopentadien-Komponenten

Cyclohexylcyclopentadien kann nach der Syntheseroute für alkylsubstituierte Cyclopentadiene aus Cyclohexylbromid und Cyclopentadien synthetisiert werden. Das Produkt lässt sich durch Destillation reinigen. Im Gegensatz zu methylsubstituiertem Cyclopentadien dimerisiert das Produkt bei Aufbewahrung im Tiefkühler nicht merklich.

Für die Darstellung des Phenylcyclopentadiens wurde nach der von Gräper abgewandelten Vorschrift von Riemschneider verfahren.^{29, 32} Das für die Umsetzung zum Phenylcyclopentadien benötigte Cyclopentenon wurde nach der Vorschrift von Alder und Flock aus Cyclopentadien durch Hydrochlorierung und anschließende Oxidation mit Kaliumdichromat hergestellt (Abbildung 4.1.7).³³

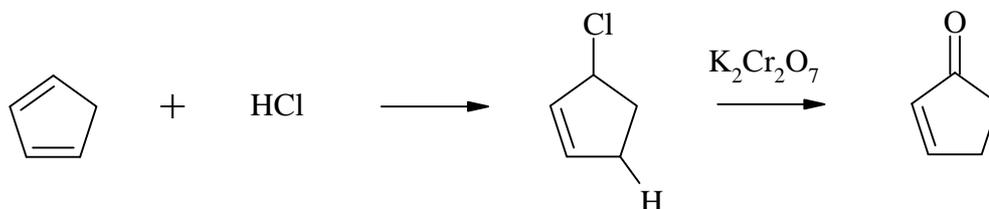


Abbildung 4.1.7: 2-Cyclopenten-1-on-Synthese aus Cyclopentadien³³

Die Reaktion mit Phenyllithium in Diethylether führt entsprechend Abbildung 4.1.2 zum Phenylcyclopentadien. Die Umsetzung verläuft in schlechten Ausbeuten, da bei der Dehydratation des Phenylcyclopentenols neben dem gewünschten Monomer immer auch größere Mengen an di- und polymerisiertem Phenylcyclopentadien entstehen (Abbildung 4.1.8). Das erhaltene Produkt enthält außerdem nicht zu vernachlässigende Mengen an Biphenyl, die sich auch bei erneuter Destillation nicht vollständig abtrennen lassen.

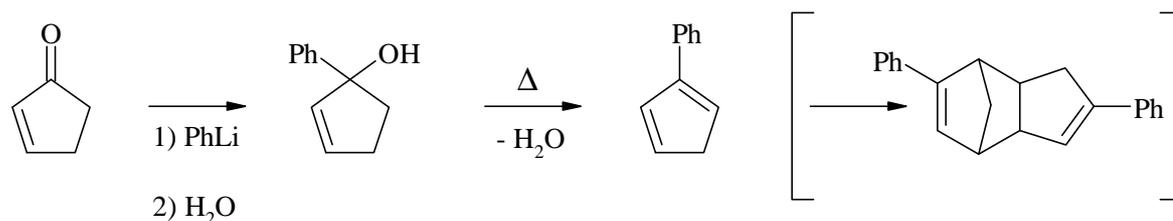


Abbildung 4.1.8: Synthese des Phenylcyclopentadiens

Im Gegensatz zu un- oder alkylsubstituierten, dimerisierten Cyclopentadienen kann die durch Diels-Alder-Reaktion entstandenen Di- und Oligomere des Phenylcyclopentadiens nicht wieder thermisch gespalten werden. Es wurden stattdessen große Mengen an polymerem Rückstand erhalten.

4.1.2.2 Fulven-Komponenten

Cyclohexylcyclopentadien läßt sich problemlos nach der pyrrolidinkatalysierten Variante für alkylsubstituierte Fünfringe in Methanol zum Fulven umsetzen.³⁴ Nach Destillation wurde das Produkt (2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven) in 64 %iger Ausbeute isoliert.

Ein anderes Ergebnis wird bei der analogen Umsetzung des Phenylcyclopentadiens gefunden: Eine erste Schwierigkeit besteht darin, daß sich die Arylverbindung nicht ausreichend in dem Lösungsmittelgemisch löst. Abweichend von der Literaturvorschrift wurden deshalb Methanol, Aceton und Pyrrolidin vorgelegt und eine Lösung von Phenylcyclopentadien in Diethylether zugetropft. Anhand der sofort einsetzenden Gelbfärbung der Reaktionsmischung wurde auf die Bildung eines Fulvens geschlossen. Ein von dem Rohprodukt nach Kondensieren aller leicht flüchtigen Anteile aufgenommenes IR-Spektrum bestärkte diese Vermutung: Es wurde bei 1649 cm^{-1} eine für Fulvene typische intensive Bande beobachtet. Eine destillative Reinigung des Rohproduktes mißlang, da unter den hohen Destillationstemperaturen das Produkt vollständig zu einem harzigen Rückstand polymerisierte. Die einzige isolierbare Fraktion bestand aus Biphenyl.

Massen- und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohprodukts ließen den Schluß zu, daß es sich bei dem entstandenen Fulven nicht um das gewünschte 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven handelte. Stattdessen konnte der Verbindung mit einer Masse von 222 g/mol die in

Abbildung 4.1.9 angegebene pentalenartige Struktur des 1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydropentalens zugeordnet werden.

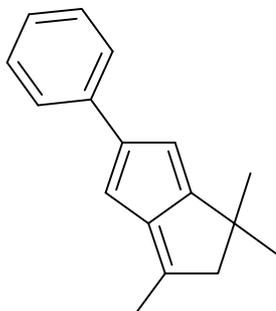


Abbildung 4.1.9: Umsetzungsprodukt von Phenylcyclopentadien mit Aceton

Trotz wiederholter Versuche konnte das pentalenartige Fulven nicht als Reinstoff isoliert werden.

Da sich 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven nicht nach der in der Literatur für alkylsubstituierte Fulvene beschriebenen pyrrolidinkatalysierten Reaktion darstellen ließ, wurde die von Knight und Burnette angegebene Methode der Fulven-Synthese eingesetzt.³¹ Dazu wurde frisch destilliertes Phenylcyclopentadien in Toluol gelöst und mit Butyllithium deprotoniert. Das von der Reaktionsmischung abgetrennte Lithiumsalz wurde, nach Suspendieren in Toluol, mit einer Mischung aus Aceton und Toluol versetzt. Anders als erwartet, wurde bei wäßrigem Aufarbeiten nicht das Carbinol, sondern direkt das gewünschte Fulven (Abbildung 4.1.10) isoliert.

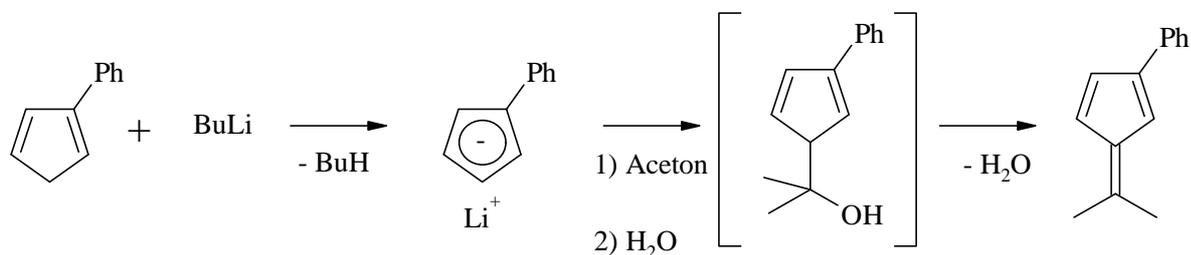


Abbildung 4.1.10: Umsetzung von Phenylcyclopentadien zum 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven

4.1.2.3 Pentalenartige Fulvene

Im folgenden soll der Frage nachgegangen werden, wie es zur Bildung des pentalenartigen Fulvens der Abbildung 4.1.9 gekommen ist.

Als Hypothese wurde folgendes angenommen:

1. Das aromatisch substituierte Phenylcyclopentadien hat auf Grund der Konjugation des π -Elektronensystems des Phenylrings mit den Doppelbindungen des Cyclopentadiens eine andere Reaktivität als aliphatisch substituierte Cyclopentadienylverbindungen. Es erfolgt daher keine Umsetzung mit nichtaktivierten Ketonen.
2. Unter den Reaktionsbedingungen kommt es zu einer basisch-katalysierten Auto-kondensation des Acetons nach dem Aldol-Typ (Abbildung 4.1.11).³⁵

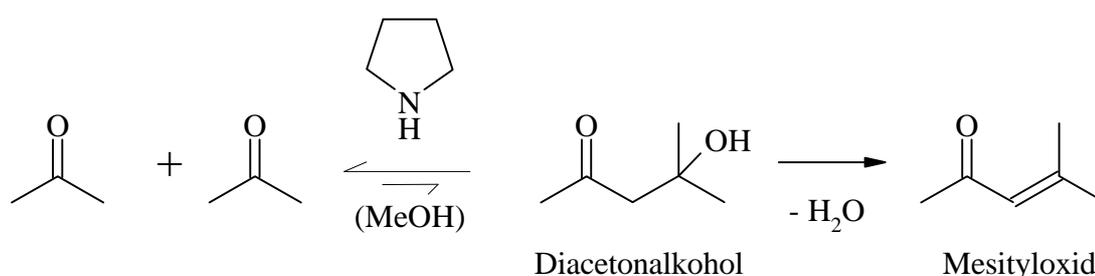


Abbildung 4.1.11: Autokondensation von Aceton

3. Das direkte Reaktionsprodukt (Diacetonalkohol) oder das bei dessen Dehydratation entstehende Folgeprodukt (Mesityloxid) sind aktivierte Ketone, die mit Phenylcyclopentadien reagieren könnten.

Tatsächlich ließ sich in einer Reaktionsmischung aus Aceton, Pyrrolidin und Methanol mittels GC-MS-Analyse die Bildung von Mesityloxid nachweisen.

Um zu überprüfen, ob tatsächlich diese Kondensationsprodukte des Acetons für die Bildung der pentalenartigen Struktur verantwortlich sind, wurde wegen der problemloseren Verfügbarkeit Cyclopentadien - anstelle von Phenylcyclopentadien - sowohl mit Diacetonealkohol, als auch mit Mesityloxid in einer Methanol-Pyrrolidin-Mischung zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen wies die sofort auftretende, charakteristische Gelbfärbung auf die Bildung von Fulvenen hin. Die Destillation des diacetonhaltigen Ansatzes ergab neben der Bildung großer Mengen uncharakterisierter Fulvene in kleinen Ausbeuten das gewünschte pentalenartige

Produkt (1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydropentalen, Abbildung 4.1.12). Es gelang nicht, das bei der Reaktion ebenfalls erhaltene 6,6-Dimethylfulven vom Produkt vollständig abzutrennen.³⁶ Für die Umsetzung zum Liganden wurde die Mischung eingesetzt.

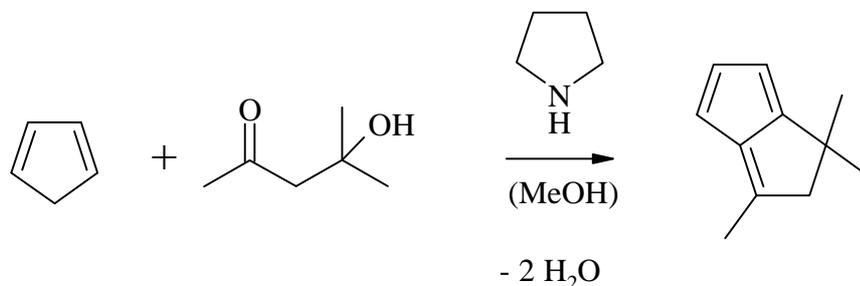


Abbildung 4.1.12: Umsetzung von Cyclopentadien mit Diacetonalkohol

Bei der Aufarbeitung der Umsetzung von Mesityloxid mit Cyclopentadien wurde bei niedrigen Reaktionstemperaturen (0 bis 10 °C), langen Reaktionszeiten (> 24 h) und einer essigsaurer Aufarbeitung das gewünschte pentalenartige Produkt nicht isoliert. Stattdessen wurden neben einer großen Menge verharzten Destillationssumpfes die in Abbildung 4.1.13 angegebene Verbindung (3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten) als eine Hauptfraktion erhalten.

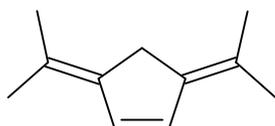


Abbildung 4.1.13: 3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten

Eine vertiefende Untersuchung dieser Umsetzungen durch Weingarten³⁷ ergab weitere Ein-sichten in den Mechanismus der Pentalenbildung. Demnach bildet sich bei der Reaktion von Cyclopentadien mit Diacetonalkohol bei niedrigen Temperaturen (0 bis 10 °C), langen Reaktionszeiten (> 24 h) und nicht zu hohen Aufarbeitungstemperaturen - im Gegensatz zu der destillativen Aufarbeitung des vorher beschriebenen Diacetonalkohol/Cyclopentadien-Reaktionsansatzes wurde das Produkt bei Raumtemperatur durch Kristallisation erhalten - das in Abbildung 4.1.14 angegebene pyrrolidinstituierte Produkt.

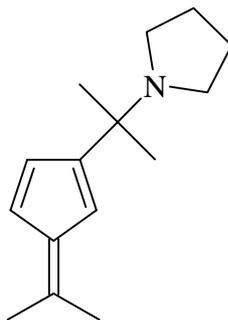


Abbildung 4.1.14: Umsetzungsprodukt von Cyclopentadien und Diacetonalkohol bei niedrigen Temperaturen und langen Reaktionszeiten³⁷

Die Struktur dieser Verbindung konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden.³⁷

Die Umsetzung von Cyclopentadien und Mesityloxid bei erhöhter Temperatur (30 bis 60 °C), kurzen Reaktionszeiten (weniger als eine Stunde) und direkter, nicht essigsaurer Aufarbeitung lieferte die besten Ergebnisse bei der Synthese der Pentalenverbindung. Es gelang Weingarten zu zeigen, daß die Cyclisierung nicht im Reaktionsmedium stattfindet, sondern erst während der Destillation bei hohen Temperaturen (> 100 °C). Abbildung 4.1.15 gibt einen möglichen Reaktionsablauf wieder.

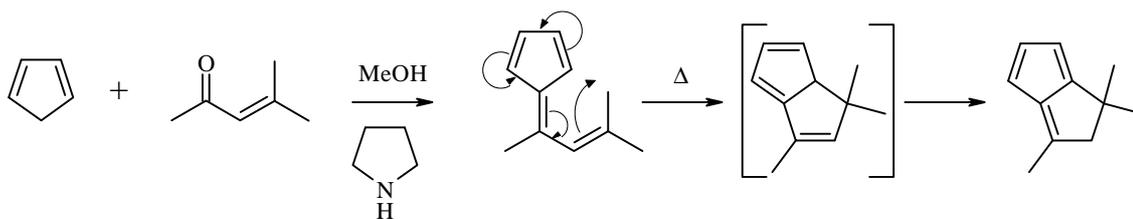


Abbildung 4.1.15: Möglicher Reaktionsablauf der Cyclisierung

Gestützt wird diese These durch die Beobachtung analoger Cyclisierungsreaktionen bei aktivierten Fulvenen.^{38, 39, 40, 41}

4.1.2.4 Darstellung der Liganden

Die Umsetzung des 2-Phenyl-6,6-dimethylfulvens mit Fluorenyllithium lieferte den gewünschten Liganden 2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan (Abbildung 4.1.16). Die Verbindung lässt sich nach Umkristallisieren aus Ethanol in 40 % Ausbeute als kristalliner, weißer Feststoff isolieren.

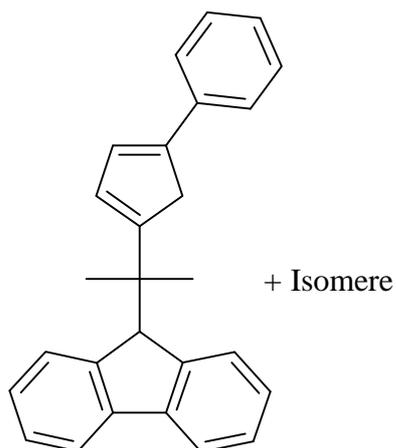


Abbildung 4.1.16: 2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven lässt sich analog der phenylsubstituierten Verbindung, zum 2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan (Abbildung 4.1.17) umsetzen.

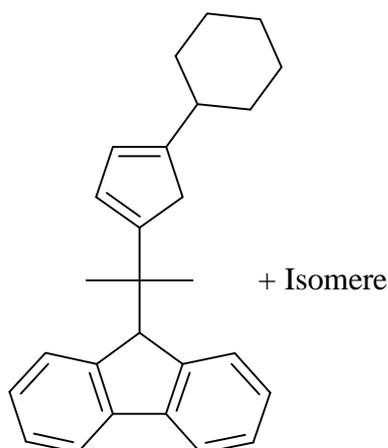


Abbildung 4.1.17: 2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

Im Gegensatz zu den entsprechenden un-, ^{tert}butyl oder phenylsubstituierten Verbindungen konnte dieser Ligand nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Auch nach mehrtägigem Evakuieren im Hochvakuum blieb eine nicht kristallisierende, sirupöse Mischung aus Produkt und Fluoren zurück. Es gelang nicht im Produktgemische den Liganden anzureichern. Für die weitere Metallocensynthese wurde ein Gemisch (Ligand/Fluoren = 7/1) eingesetzt.

Obwohl die Verbindung 1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydropentalen nicht isoliert werden konnte, verlief die Umsetzung mit Fluorenyllithium erfolgreich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol konnte der Ligand 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen (Abbildung 4.1.18) in geringer Ausbeute (20 % bezogen auf Fluoren) erhalten werden.

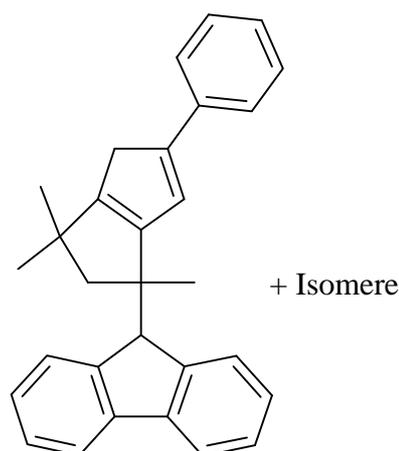


Abbildung 4.1.18: 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen

Da das Fulven 1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydropentalen mit nicht vernachlässigbaren Mengen an 6,6-Dimethylfulven verunreinigt war, enthielt das Umsetzungsprodukt mit Fluorenyllithium entsprechende Mengen an 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan. Es gelang mit Hilfe einer Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 50/70) das gewünschte Produkt (1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen, Abbildung 4.1.19) auf ein Verhältnis von 10 : 1 anzureichern.

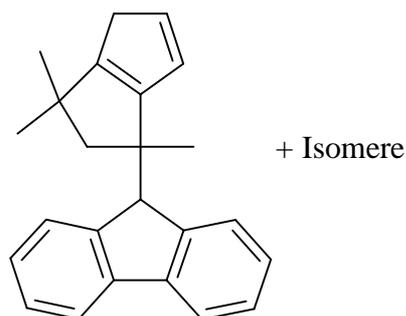


Abbildung 4.1.19: 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen

Die aus der Umsetzung von Cyclopentadien mit Mesityloxid isolierte Verbindung 3,5-Bis-isopropylidenylcyclopenten wurde analog den Fulvenen in THF mit Fluorenyllithium zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionsmischung konnten durch wiederholte Kristallisation zwei neue Verbindungen isoliert werden: Zum einem wurde ein intensiv gelber Feststoff isoliert, dem durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die in Abbildung 4.1.20 angegebene Struktur des 2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan zugeordnet wurde.

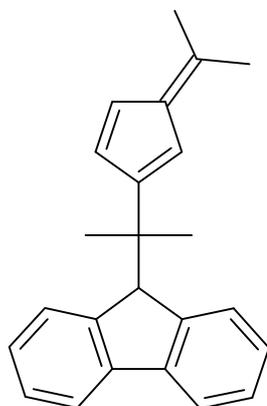


Abbildung 4.1.20: 2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

Zum anderen wurde eine farblose, kristalline Verbindung isoliert, der mit Hilfe der zwei-dimensionalen NMR-Spektroskopie die in Abbildung 4.1.21 wiedergegebene Struktur des 1,3-Bis-(9-fluorenylisopropyliden)cyclopentadiens zugeordnet wurde.

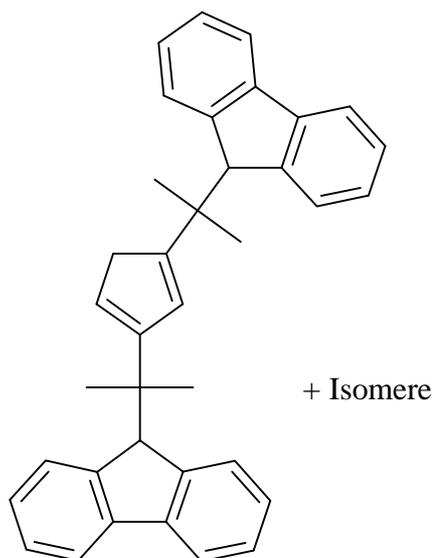


Abbildung 4.1.21: 1,3-Bis-(9-fluorenylisopropyliden)cyclopentadien

Es kann vermutet werden, daß sich die Verbindung 3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten bei Reaktion mit einem Äquivalent Fluorenyllithium zu der fulvenartigen Struktur umgesetzt (Abbildung 4.1.20) und bei anschließender Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Fluorenyllithium das disubstituierte-cyclopentadienartige Produkt gebildet hat. Interessanterweise wurden von Weingarten bei der Umsetzung des pyrrolidinsubstituierten Fulvens (Abbildung 4.1.14) mit Fluorenyllithium die gleichen Produkte isoliert.³⁷

4.1.2.5 Umsetzung der Liganden zu den Metallocenen

Der Ligand 2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan wurde in THF mit zwei äquivalenten Butyllithium umgesetzt. Nachdem das Lösungsmittel durch Pentan ausgetauscht und die adäquate Menge Zirkoniumtetrachlorid zugesetzt wurde, konnte das phenylsubstituierte Zirkonocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**1**) in 31 % Ausbeute isoliert werden. Trotz Umkristallisierens enthielt das untersuchte Metallocen deutliche Mengen an THF.

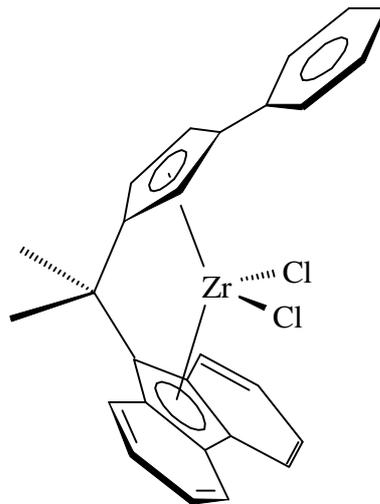


Abbildung 4.1.22: [Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl)-9-fluorenyl]zirkoniumdichlorid (1)

Obwohl der cyclohexylsubstituierte Ligand 2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan eine nicht unerhebliche Verunreinigung an Fluoren aufwies, ließ sich das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (2) durch wiederholtes Umkristallisieren aus Dichlormethan als roter, mikrokristalliner Feststoff isolieren. Die Ausbeute sank dabei auf 24 % bezogen auf Zirkoniumtetrachlorid.

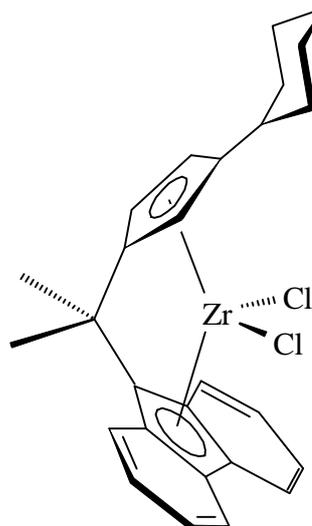


Abbildung 4.1.23: [Isopropyliden(3-cyclohexylcyclopentadienyl)-9-fluorenyl]zirkoniumdichlorid (2)

Ähnlich wie das phenylsubstituierte Analogon enthielt die Verbindung Spuren von THF. Die Verbindung zeichnet sich im Gegensatz zu anderen substituierten Metallocenen auch in apolaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Pentan durch eine relativ gute Löslichkeit aus.

Ausgehend von 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen konnten 150 mg des unsubstituierten pentalenylverbrückten Metallocens $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) isoliert werden (Abbildung 4.1.24). Obwohl der Ligand mit kleinen Mengen an 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan verunreinigt war, ließen sich in dem als roten, mikrokristallinen Feststoff isolierten Metallocen keine Hinweise auf das entsprechende C_5 -symmetrische Zirkonocen finden. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan gelang es, geeignete Kristalle von [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalenyl]zirkoniumdichlorid für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zu isolieren.

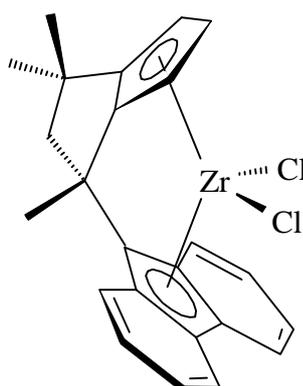


Abbildung 4.1.24: [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-tetrahydro-pentalenyl]zirkoniumdichlorid (**4**)

Die Verbindung 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen läßt sich nach Deprotonieren mit Butyllithium und mehrtägigem Rühren in Pentan mit Zirkoniumtetrachlorid zu dem Metallocen $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) (Abbildung 4.1.25) umsetzen (Versuche, die Umsetzung in Toluol durchzuführen, scheiterten). Anders als bei den vorher beschriebenen Metallocensynthesen kommt es bei dieser Reaktion zu einer Reihe von Nebenreaktionen. Während bei $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das Metallocen nach abgeschlossener Umsetzung problemlos mit Dichlormethan extrahiert werden konnte, führte hier die Zugabe von CH_2Cl_2 zu einer heftigen Reaktion. Das zugesetzte Lösungsmittel färbte sich schlagartig schwarz und ein Isolieren des Produktes aus der

Mischung war unmöglich. Lediglich eine sehr kleine Menge an Metallocen löste sich nicht und konnte isoliert werden. Günstiger ist es, die Reaktionsmischung erst mit kleinen Mengen Toluol zu versetzen, diese abzufiltrieren und erst, wenn sich eine klare orange-gefärbte Lösung bildet, den restlichen Niederschlag mit Dichlormethan zu extrahieren. Daher ist die Ausbeute mit 12 % sehr gering. Nach Einengen des Dichlormethans konnten von der Verbindung für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

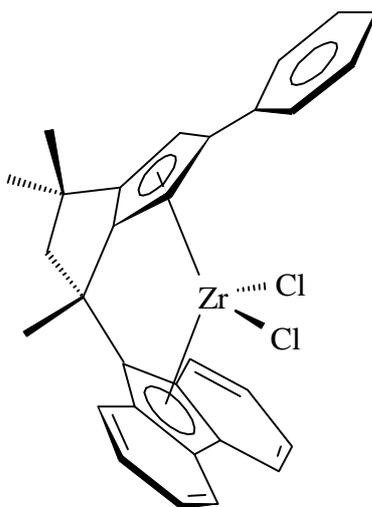


Abbildung 4.1.25: [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl]zirkoniumdichlorid (4)

4.1.3 Charakterisierung der Metallocene

4.1.3.1 Massenspektroskopische Untersuchungen

Ziel der massenspektroskopischen Untersuchung der neuen Metallocene ist es neben einer qualitativen Identifikation der Verbindungen auch typische Reaktionswege und Zerfallsrouten isopropyliden- bzw. pentalenylverbrückter Metallocene zu studieren. In Abbildung 4.1.26 bis Abbildung 4.1.33 sind die Massenspektren sowie die den beobachteten Signalen zugeordneten Fragmentierungsreaktionen dargestellt.

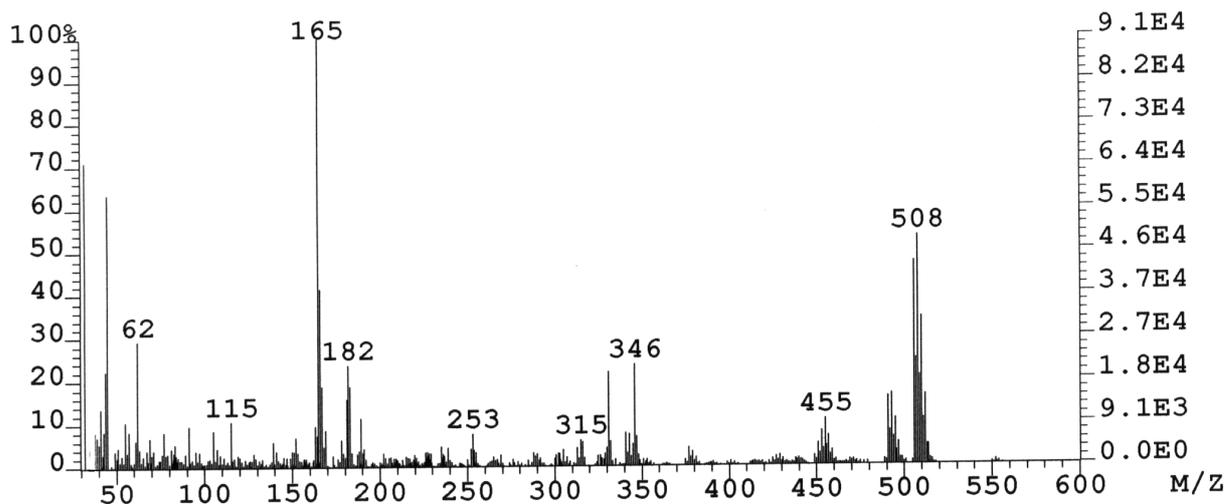


Abbildung 4.1.26: Massenspektrum von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1)
bei Elektronenstoßionisation mit 70 eV.

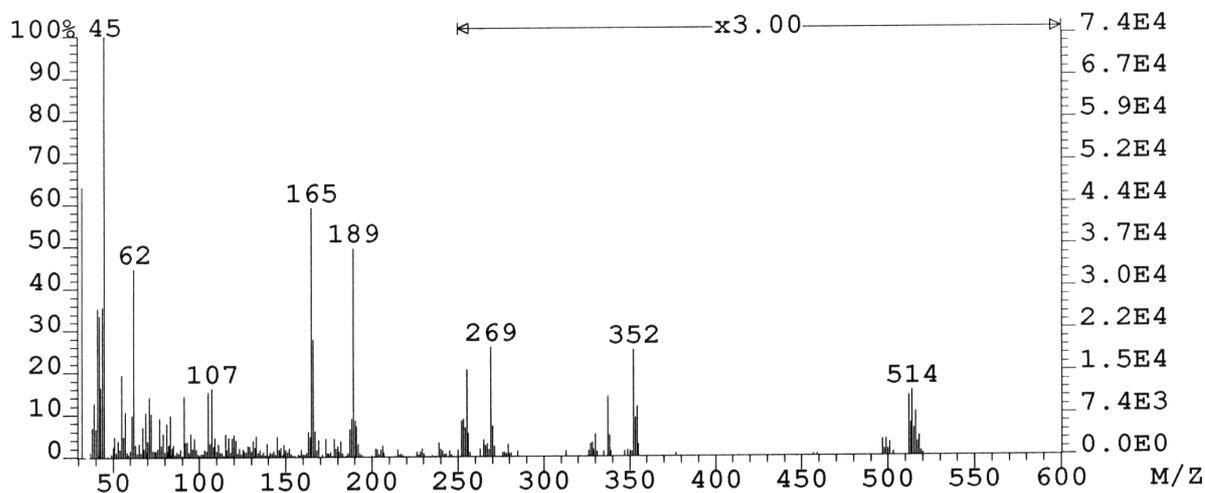


Abbildung 4.1.27: Massenspektrum von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (2)
bei Elektronenstoßionisation mit 70 eV.

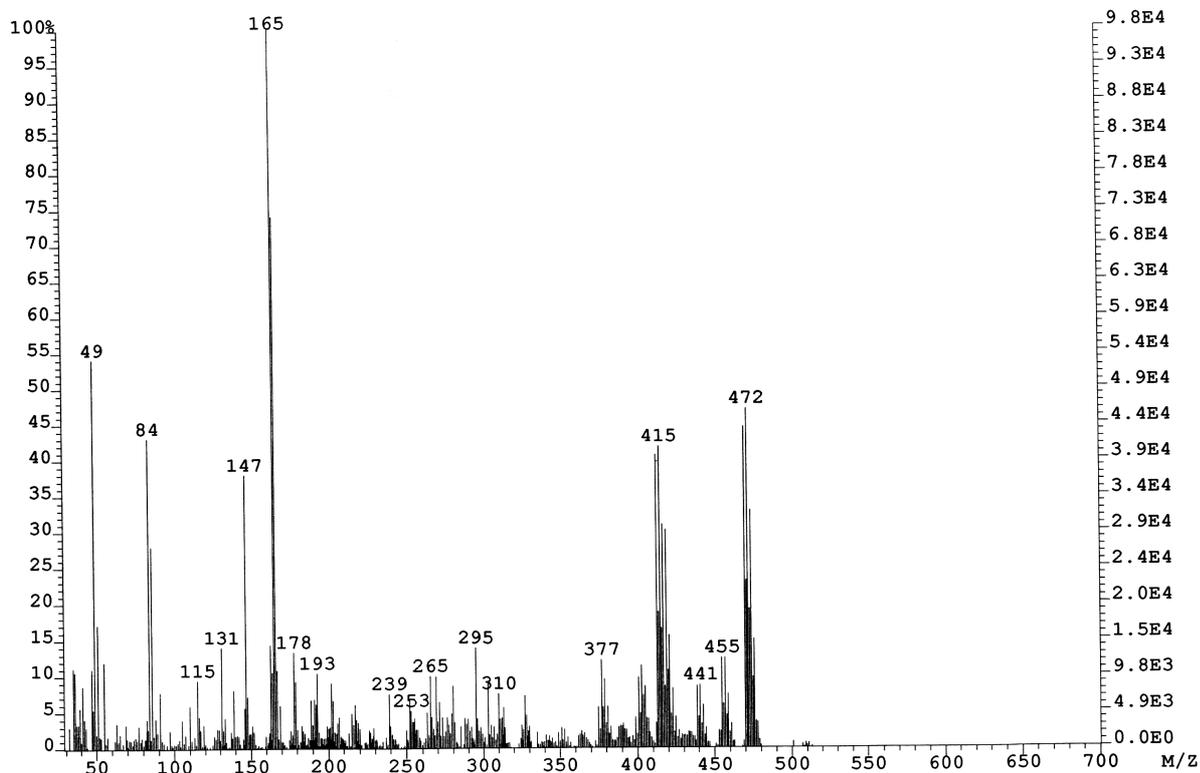


Abbildung 4.1.28: Massenspektrum von $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (3) bei Elektronenstoßionisation mit 70 eV.

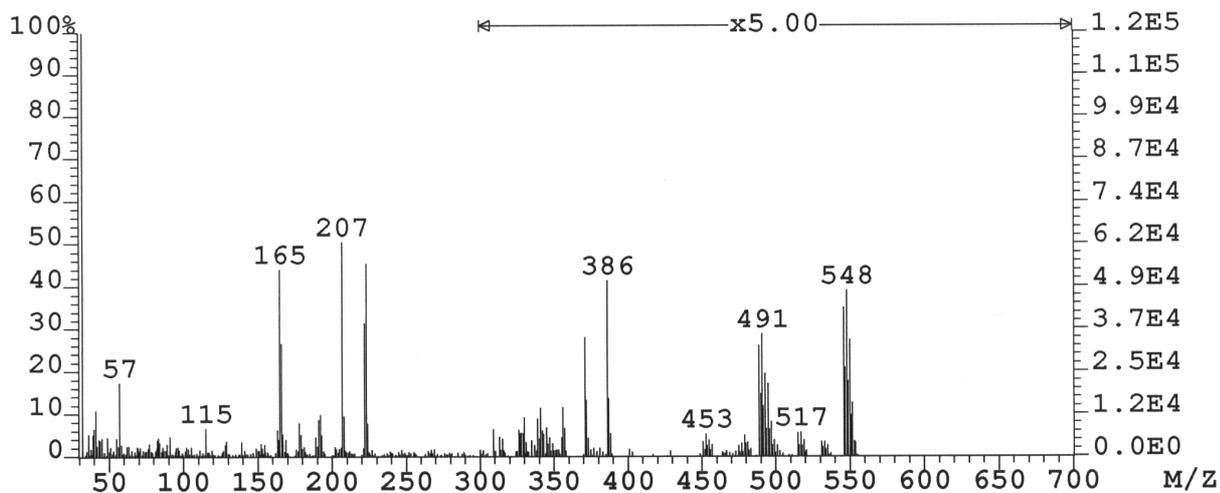
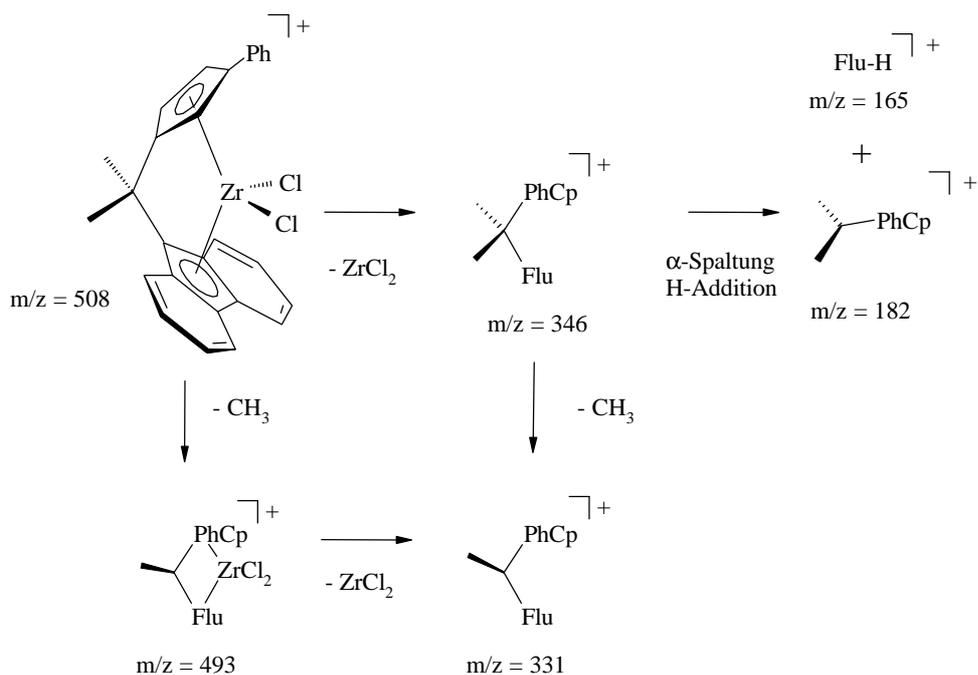
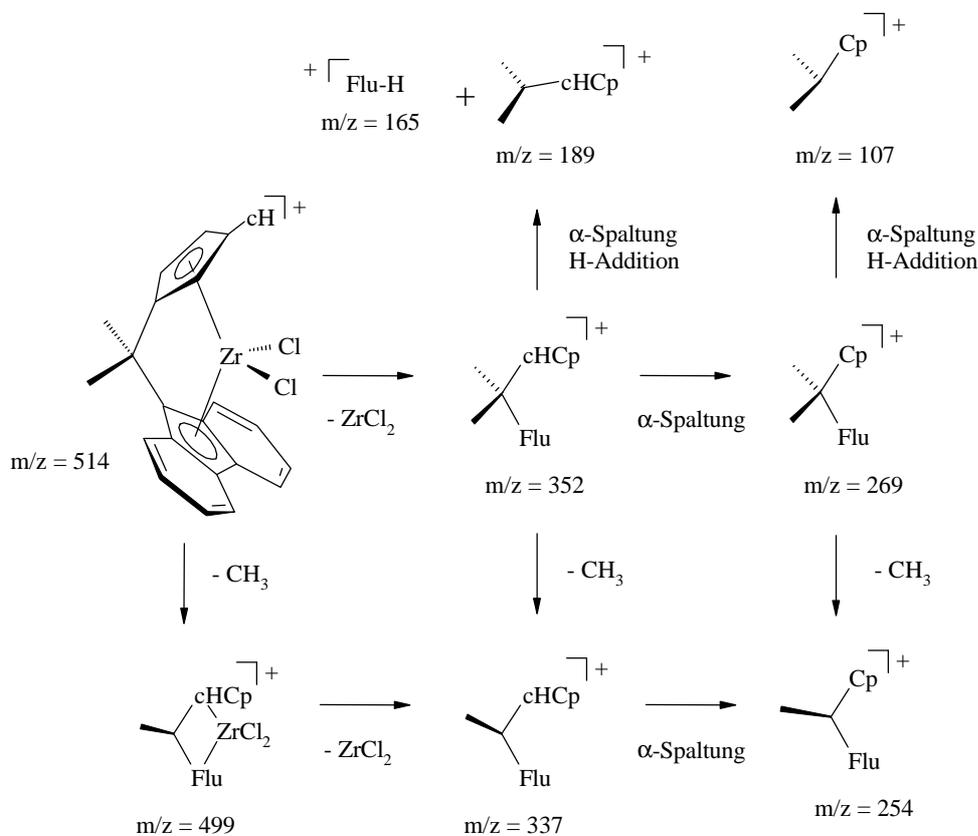


Abbildung 4.1.29: Massenspektrum von $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (4) bei Elektronenstoßionisation mit 70 eV.

Abbildung 4.1.30: Fragmentierungsreaktionen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1).Abbildung 4.1.31: Fragmentierungsreaktionen von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (2).

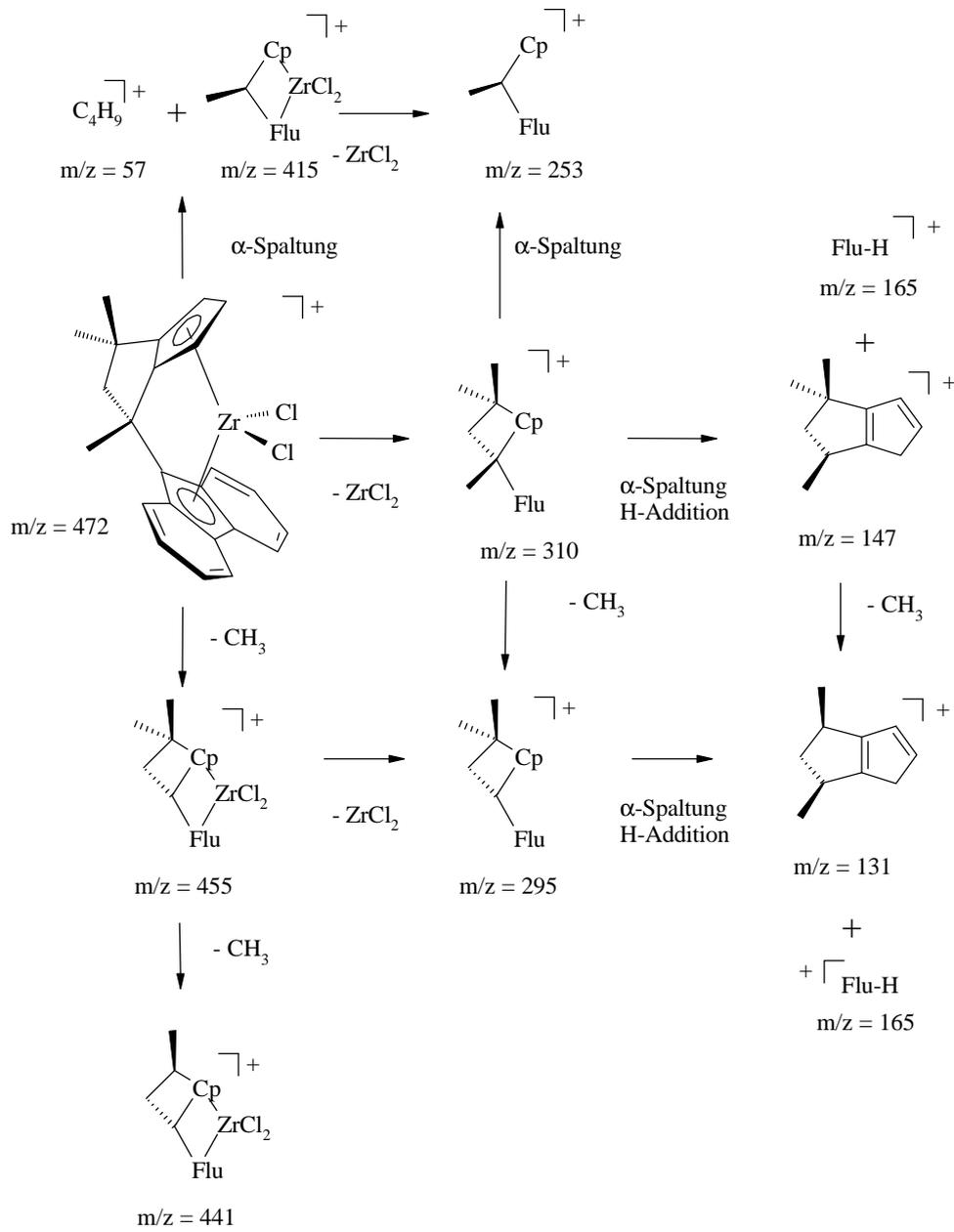
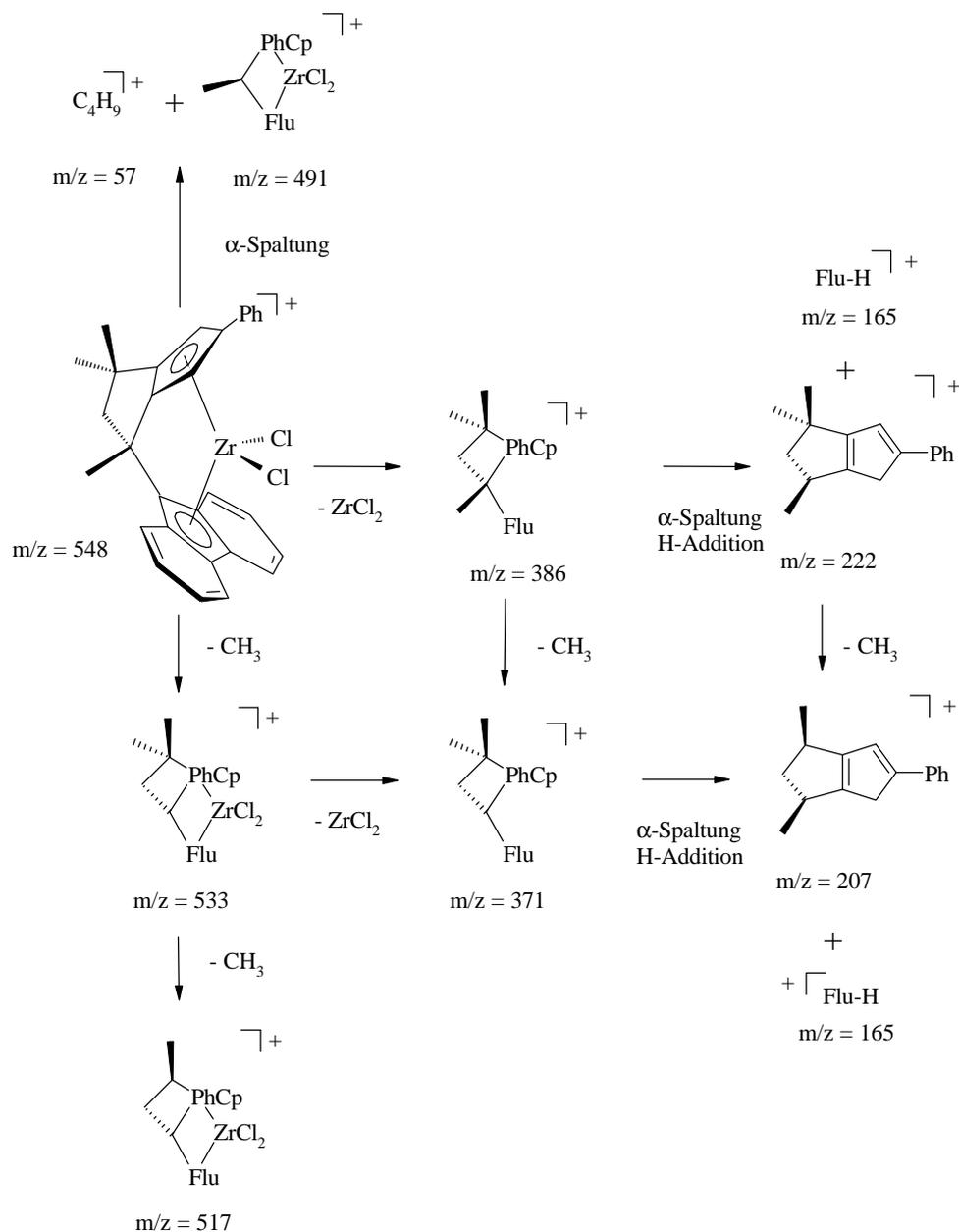


Abbildung 4.1.32: Fragmentierungsreaktionen von $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$ (3).

Abbildung 4.1.33: Fragmentierungsreaktionen von $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (4).

Jedes der untersuchten Metallocene lässt sich im Massenspektrum durch das Molekül-Ion nachweisen. Anders als im Spektrum des unsubstituierten Metallocens $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, dessen Molekülfragment die höchste Signalintensität des gesamten Spektrums aufweist,¹⁴ werden bei den hier untersuchten substituierten Verbindungen deutlich geringere Intensitäten der Molekül-Ionen beobachtet. Besonders $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ scheint im Vergleich zu den anderen Verbindungen weniger stabil. Hier werden lediglich 7 % der maximalen Signal-

intensität gefunden, während für die anderen Verbindungen Werte zwischen 40 bis 60 % beobachtet werden.

In Übereinstimmung mit Winkelbach werden α -Spaltungen von Alkyl-Fragmenten (Methyl-Gruppe, *iso* Butyl-Fragment) von den Metallocenen als typische Fragmentierungsreaktionen beobachtet.¹⁴ Dabei lassen sich zum Teil mehrere, aufeinanderfolgende α -Spaltungen nachweisen. Anders aber als für das unsubstituierte Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ werden hier nicht die Spaltung der Zirkon-Chlorid-Bindung postuliert, sondern die Trennung des gesamten ZrCl_2 -Fragments vom Liganden. Sowohl die dabei entstandenen Ligandenfragmente als auch eine Vielzahl der durch weitere α -Spaltungen entstandenen Ionen lassen sich auf diese Weise erklären.

Auffällig ist, daß bei beiden phenylsubstituierten Verbindungen die Spaltung der Phenyl-Gruppe vom Cyclopentadienylring nicht, jedoch die Cyclohexyl-Cyclopentadienyl-Bindung durchaus gespalten wird.

4.1.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Strukturen der Verbindungen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) konnten mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Molekularstrukturen sind in Abbildung 4.1.34 und Abbildung 4.1.35 wiedergegeben. Tabelle 4.1.2 und Tabelle 4.1.3 geben ausgesuchte Bindungslängen und -winkel wieder.

In beiden Fällen liegen sich in den Elementarzellen jeweils ein R- und ein S-Isomer der Racemate gegenüber. Ein Dichlormethan-Molekül liegt zwischen den Antipoden innerhalb der Spiegelebene. Beide Zirkonocene kristallisieren in monokliner Form. Während $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ in der Raumgruppe $P2(1)/c$ kristallisiert, liegt $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ in der Raumgruppe $P2/c$ vor.

Tabelle 4.1.1: Kristallstrukturdaten von [Me₃PenFlu]ZrCl₂ und [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂

	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (3)	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (4)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₂ ZrCl ₂ ·1/2 CH ₂ Cl ₂	C ₃₀ H ₂₆ ZrCl ₂ ·1/2 CH ₂ Cl ₂
Kristallgröße [mm ³]	0.5 · 0.4 · 0.2	0.6 · 0.5 · 0.4
Gitter	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2/c
Meßtemperatur [K]	153	153
gemessene Winkel 2θ [°]	60	60
Zellparameter a [Å]	9.517(2)	9.851(2)
b [Å]	9.153(2)	9.992(2)
c [Å]	25.036(5)	26.239(3)
β [°]	94.46(3)	96.89(2)
Zellvolumen [Å ³]	2174.3(8)	2564.1(8)
Röntgenographische Dichte [gcm ⁻³]	1.573	1.531
Formeleinheit pro Elementarzelle	2	2
Zahl der sym. unabh. Reflexe	3845	5913
verfeinerte Parameter	299	346
R-Wert (alle Reflexe)	0.0484	0.0307
linearer Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	0.71073 (Mo-K _α)	0.71073 (Mo-K _α)
Programm ⁴²	SHELXL-97	SHELXL-97

Bei den Verbindungen handelt es sich um typische Vertreter der über eine C₁-Brücke verknüpften Metallocene. Da die Komplexe darüber hinaus über die Kohlenstoffe C(22), C(8) und C(6) eine C₃-Brücke besitzen, lassen sich strukturelle Besonderheiten der Metallocen-Geometrie ausmachen.

Beide Verbindungen können als pseudotetraedrisch koordiniert aufgefaßt werden. Neben zwei Zr-Cl-Bindungen liegen Koordinationen zu den Zentroiden der Cyclopentadienyl- und der Fluorenyl-Anionen vor.

Während bei [Me₃PenFlu]ZrCl₂ die distalen C(sp²)-C(sp²)-Bindungen C(3)-C(4) und C(4)-C(5) und die proximalen Bindungen C(2)-C(3), C(1)-C(2) und C(1)-C(5) vergleichbare Bindungslängen ausweisen, fällt die mit 1.446 Å ungewöhnlich große Distanz der Bindung C(4)-C(5) bei Verbindung **4** ins Auge. Hier liegt möglicherweise eine Wechselwirkung der Phenylgruppe mit dem Cyclopentadienylring vor.

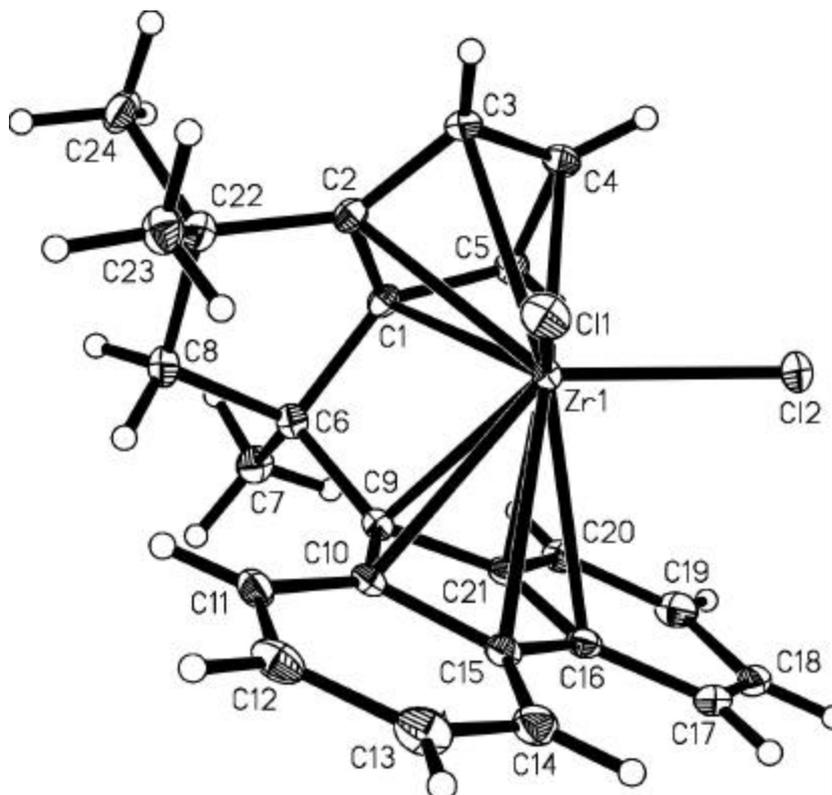
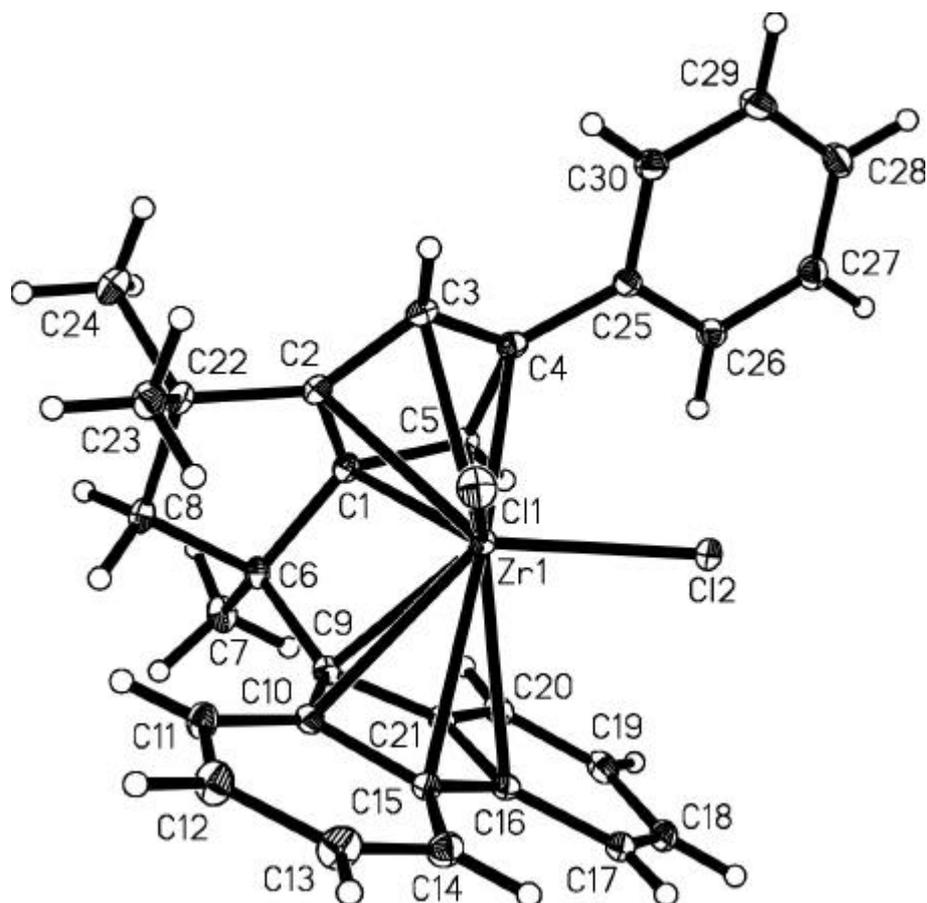


Abbildung 4.1.34: $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ mit 30 % der thermischen Ellipsoide (153 K)

Tabelle 4.1.2: Ausgewählte Winkel und Abstände von $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$

Abstände	[Å]		[Å]	Winkel	[°]
Zr--Cl(1)	2.4306(9)	C(6)--C(7)	1.528(4)	Mp--Zr--Mp	117.72(3)
Zr--Cl(2)	2.4353(9)	C(6)--C(8)	1.567(4)	Cl--Zr--Cl	99.26(4)
Zr--Mp _{Cp}	2.1773(14)	C(6)--C(9)	1.543(4)	C(1)--C(6)--C(9)	99.4(2)
Zr--Mp _{Flu}	2.2818(14)	C(9)--C(10)	1.461(4)	C(23)--C(22)--C(24)	108.2(3)
C(1)--C(2)	1.419(4)	C(10)--C(15)	1.442(4)	C(7)--C(6)--C(8)	110.0(2)
C(2)--C(3)	1.417(4)	C(15)--C(16)	1.440(4)	C(1)--Zr--C(9)	57.98(10)
C(3)--C(4)	1.413(4)	C(16)--C(21)	1.430(4)	Mp _{Cp} --Zr--Cl(1)	111.62(4)
C(4)--C(5)	1.422(4)	C(9)--C(21)	1.455(4)	Mp _{Cp} --Zr--Cl(2)	108.71(4)
C(1)--C(5)	1.427(4)	C(8)--C(22)	1.580(4)		
C(1)--C(6)	1.539(4)	C(22)--C(23)	1.544(4)	Torsionswinkel	[°]
C(2)--C(22)	1.515(4)	C(22)--C(24)	1.537(4)	Zr--C(1)--C(6)--C(9)	-14.4(2)
Winkel zwischen den Ring-Ebenen [°]				„Ring-Slippage“	[Å]
Cp--Pen	11.38(17)			Mp _{Cp} --Zr	0.142
Cp--Flu	73.66(17)			Mp _{Flu} --Zr	0.329

Abbildung 4.1.35: $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ mit 30 % der thermischen Ellipsoide (153 K)Tabelle 4.1.3: Ausgewählte Winkel und Abstände von $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$

Abstände	[Å]		[Å]	Winkel	[°]
Zr--Cl(1)	2.4336(6)	C(6)--C(7)	1.537(2)	Mp--Zr--Mp	118.11(2)
Zr--Cl(2)	2.4224(6)	C(6)--C(8)	1.572(2)	Cl--Zr--Cl	98.68(2)
Zr--Mp _{Cp}	2.2075(9)	C(6)--C(9)	1.546(2)	C(1)--C(6)--C(9)	100.17(12)
Zr--Mp _{Flu}	2.2773(9)	C(9)--C(10)	1.462(2)	C(23)--C(22)--C(24)	107.89(14)
C(1)--C(2)	1.414(2)	C(10)--C(15)	1.447(2)	C(7)--C(6)--C(8)	109.39(13)
C(2)--C(3)	1.424(2)	C(15)--C(16)	1.436(2)	C(1)--Zr--C(9)	58.35(6)
C(3)--C(4)	1.422(2)	C(16)--C(21)	1.439(2)	Mp _{Cp} --Zr--Cl(1)	112.01(2)
C(4)--C(5)	1.446(2)	C(9)--C(21)	1.460(2)	Mp _{Cp} --Zr--Cl(2)	108.64(2)
C(1)--C(5)	1.427(2)	C(8)--C(22)	1.582(2)		
C(1)--C(6)	1.540(2)	C(22)--C(23)	1.536(2)	Torsionswinkel	[°]
C(2)--C(22)	1.517(2)	C(22)--C(24)	1.546(2)	Zr--C(1)--C(6)--C(9)	-14.32(11)
C(4)--C(25)	1.479(2)			C(3)--C(4)--C(25)--C(30)	-14.5(2)
				C(5)--C(4)--C(25)--C(26)	-15.9(2)
Winkel zwischen den Ring-Ebenen [°]				„Ring-Slippage“	[Å]
Cp-Pen	10.31(9)			Mp _{Cp} --Zr	0.171
Cp-Flu	74.49(9)			Mp _{Flu} --Zr	0.327
Cp-Ph	16.69(9)				

Während für das Metallocen **3** die Analyse des annellierten Fünfrings eine „Envelope-Konformation“ ergibt, bei der das Kohlenstoffatom C(1) aus der Ringebene ragt, liegt bei Verbindung **4** über die Bindung C(1)-C(6) ein „Twisted-Ring-System“ vor. Die Substituenten sind bei beiden Komplexen in typisch axial/äquatorialer Orientierung gebunden. Dabei sind die axialen Ausrichtungen der Fluorenylgruppen die einzig möglichen strukturellen Anordnungen, um mononukleare Verbindungen zu erhalten.

Für die C(sp²)-C(sp³)-σ-Bindungen C(1)-C(6) und C(6)-C(9) werden typische Bindungslängen gefunden. Ebenso sind die Bindungswinkel C(1)-C(6)-C(9) mit 99 bzw 100 ° im erwarteten Bereich isopropylidenverbrückter, fluorenylsubstituierter Zirkonocene.

Ein außergewöhnliches Ergebnis der Strukturanalyse der pentalenylverbrückten Metallocene ist eine Verkippung der Cyclopentadienyl- und Fluorenyl-Ebene gegen die durch die Punkte Zentroid_{Cp}-Zirkonium-Zentroid_{Flu}-C(6) aufgespannte Ebene und eine damit verbundene einseitige Öffnung der Metallocen-Geometrie. Zwar zeigt auch das Metallocen [Me₂C(^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ eine einseitige Verkippung, jedoch ragt hier der sterisch anspruchsvolle ^{tert}Butyl-Substituent in den Koordinationsraum.⁴³

Besonders deutlich werden die Strukturunterschiede, betrachtet man die Distanzen der Zirkonium-Cyclopentadienyl-Kohlenstoff-Bindungen. In Tabelle 4.1.4 sind die Werte der Bindungslängen der Metallocene **3** und **4** sowie die zweier Vergleichssysteme wiedergegeben.

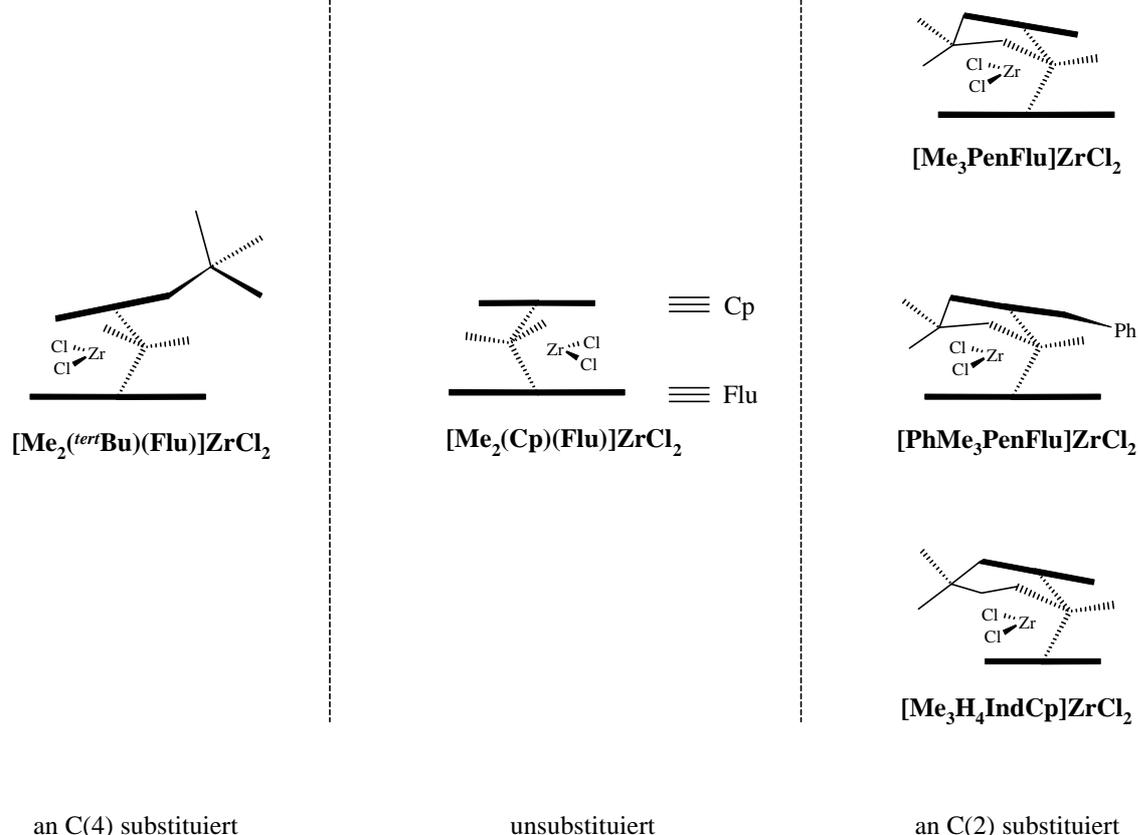
Tabelle 4.1.4: Zr-C-Bindungslängen [Å]

	Zr-C(1)	Zr-C(2)	Zr-C(3)	Zr-C(4)	Zr-C(5)
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	2.436(3)	2.511(3)	2.559(3)	2.506(3)	2.435(3)
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	2.4422(15)	2.5057(16)	2.5841(16)	2.5895(15)	2.4698(16)
[Me ₃ H ₄ IndCp]ZrCl ₂ ²⁴	2.438(2)	2.538(3)	2.577(2)	2.527(3)	2.418(2)
[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂ ⁴³	2.428(5)	2.427(6)	2.548(6)	2.618(6)	2.472(6)

Während bei dem unsubstituierten Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ die Bindungen Zr-C(2) und Zr-C(5) bzw. Zr-C(3) und Zr-C(4) jeweils gleich lang sind,⁴⁴ führt die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe bei der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\textit{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zu der Verkippung des Cyclopentadienylrings. Die Bindungen der substituierten Halbseite (Zr-C(4) und Zr-C(5)) sind signifikant länger als die entsprechenden Bindungen der unsubstituierten Seite. Zwischen den distalen Bindungen Zr-C(3) und Zr-C(4) beträgt die Differenz 0.07 Å. Unklar ist, ob dieser Effekt sterische oder elektronische Ursachen hat.

Ringannelierte Metallocene zeigen ein anderes Bild: Die Substitution der Position C(2) des Cyclopentadienylrings führt zu einer Aufweitung der entsprechenden Seite, ohne daß diese durch einen sterisch anspruchsvollen Substituenten blockiert wird. Vergleicht man die Bindungslängen Zr-C(2) und Zr-C(5), so ist bei allen ringannelierten Systemen das substituierte Kohlenstoffatom C(2) deutlich weiter von dem Zr-Zentrum entfernt als C(5). Während bei Verbindung **3** die Differenz der Bindungslängen 0.076 Å und bei Komplex **4** 0.036 Å beträgt, wurde von Erker für das 6-ringannelierte System $[\text{Me}_3\text{H}_4\text{IndCp}]\text{ZrCl}_2$ sogar ein Wert von 0.12 Å gefunden.

Betrachtet man die Bindungen Zr-C(3) und Zr-C(4) bei denen für das *tert*-butylsubstituierte Metallocen das substituierte Kohlenstoffatom C(4) 0.07 Å weiter vom Metall entfernt ist als C(3), dann findet man bei den Komplexen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{H}_4\text{IndCp}]\text{ZrCl}_2$ C(4) etwa 0.05 Å näher am Zirkonium als C(3). Bei dem phenylsubstituierten, pentalenylverbrückten Metallocen **4** sind beide Bindungen nahezu gleichlang. Abbildung 4.1.36 gibt diese Ergebnisse schematisch wieder.



**Abbildung 4.1.36: Schema der Verkippung der Cyclopentadienyl-Ebene
bei C(2)- und C(4)-substituierten Metallocenen**

In Abbildung 4.1.37 sind vereinfachte Strukturzeichnungen der Röntgenstrukturen der Metallocene **3** und **4** dargestellt. Die Orientierung der Komplexe wurde so gewählt, daß die Verkippung der Ligandenstruktur erkennbar wird: Während bei den Zeichnungen der oberen Reihe die Zentroiden der Fluorene und die Zirkonium-Zentralatome in Deckung liegen wurden in der unteren Reihe die Mittelpunkte der Cyclopentadienylringe mit den Metallatomen zur Deckung gebracht.

In den Abbildungen A und B sind die Abweichungen der Bindungen Cyclopentadienzentroid-Zentralatom (gepunktete Linien) von der vertikalen Ebene ein Maß für die Verkippung der Strukturen. Außerdem wird in dieser Darstellung besonders deutlich, wie die Cl-Zr-Cl-Ebene gegen das Fluorenebene verdreht und in Richtung der Pentalenbrücke verschoben ist.

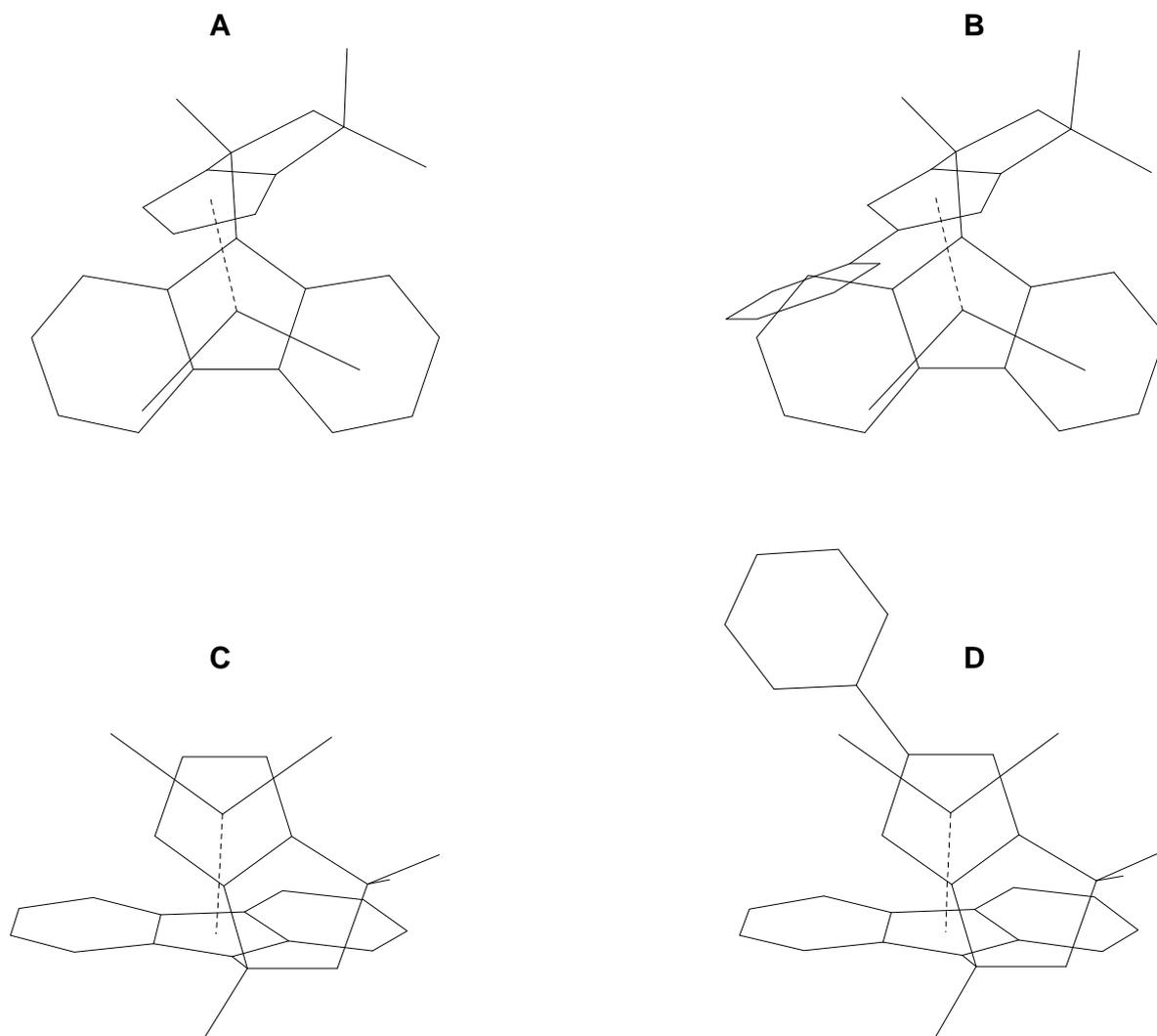


Abbildung 4.1.37: Vereinfachte Darstellung der Strukturen der Verbindungen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (A und C) und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (B und D) zur Veranschaulichung der Ligandenverkippung

Vergleicht man die Strukturen der annelierten Metallocene miteinander, so läßt sich ein wesentlicher, das Polymerisationsverhalten beeinflussender Unterschied ausmachen: Der Öffnungswinkel der Zentroiden der Cyclopentadienyle zum Zirkonium-Zentrum (Mp-Zr-Mp) ist bei der durch Erker et al. synthetisierten Verbindung mit 116.3° außergewöhnlich klein. Tatsächlich liefert dieser Katalysator bei der Polymerisation von Propen ausschließlich oligomere Produkte.²⁶

Theoretische Untersuchungen von Brintzinger et al. sowie Lauher und Hoffmann korrelieren den Mp-M-Mp-Öffnungswinkeln mit der Valenz-Orbital-Energie verbrückter Metallocene.⁴⁵

⁴⁶ Erker et al. gelang es zu zeigen, daß eine Reduktion dieses Winkels zu einer Verringerung

der Stabilität der σ -Bindungen des Zirkoniums führt.⁴⁷ Da zusätzlich die Zr-C- σ -Bindung davon stärker betroffen ist als die Zr-H-Bindung, kann es zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit eines β -H-Transfers (s.S. 69) von der Polymerkette auf das Metall-Zentrum und damit zu niedrigeren Polymerisationsgraden kommen. Obwohl auch Verbindung **3** und **4** (s. Tabelle 4.1.5) gegenüber den anderen fluorenylsubstituierten Metallocenen mit 117.7 bzw. 118.1 ° kleinere Öffnungswinkel haben, sollte es trotzdem zu keiner relevanten Verringerung der Zr-C-Bindungsstabilität und damit niedrigen Molekulargewichten kommen.

Tabelle 4.1.5: Ausgesuchte Mp-Zr-Mp-Öffnungswinkel [°]

	<i>Mp-Zr-Mp</i>
[Me₃PenFlu]ZrCl₂	117.72(3)
[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂	118.11(2)
[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂	118.6
[Me₃H₄IndCp]ZrCl₂ ²⁴	116.3
[Me₂C(^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂ ⁴³	118.38

MO-Berechnungen korrelieren die Anzahl der d-Elektronen mit dem Öffnungswinkel der Cl-M-Cl-Bindung; dabei gilt: d⁰: 94-97 °, d¹: 85-88 °, d²: 76-82 °.⁴⁶ Von den in Tabelle 4.1.6 aufgeführten Werten liegen die Winkel der Verbindungen **3** und **4** mit 99.3 bzw. 98.7 ° am oberen Ende der für fluorenylsubstituierte Systeme typischen Werte. Sie sollten demnach einen ausgeprägten d⁰-Charakter zeigen. Die Polarität der Zr-Cl-Bindung läßt sich aus den Bindungslängen abschätzen. Elektronendonatoren sollten die Partial-Ladung am Zr-Zentrum über eine p π -d π -Wechselwirkung erniedrigen, die Polarität der Zr-Cl-Bindung verringern und dadurch die Bindungslänge vergrößern. Dieser Effekt läßt sich, vergleicht man die pentalenylverbrückten Metallocene [Me₃PenFlu]ZrCl₂ und [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂ mit [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ oder [Me₂C(^{tert}BuCp)(Flu)]ZrCl₂, belegen. Die Phenyl-Substitution führt bei Metallocen **4** gegenüber Zirkonocen **3** zu keiner weiteren Polarisation der Zr-Cl-Bindung.

Tabelle 4.1.6: Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]

	Zr-Cl(1)	Zr-Cl(2)	Cl-Zr-Cl	Mp-Zr-Mp	Zr-Mp _{Cp}	Zr-Mp _{Flu}
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	2.4306(9)	2.4353(9)	99.26(4)	117.72(3)	2.1773(14)	2.2818(14)
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	2.4336(6)	2.4224(6)	98.68(2)	118.11(2)	2.2075(9)	2.2773(9)
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ ⁴⁴	2.421	2.424	98.2	118.6	2.238	2.168
[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂ ⁴³	2.422(2)	2.427(2)	96.23(7)	118.38	2.182	2.234
<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ ⁶	2.431	2.431	98.8	127.8	2.241	2.241

4.1.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Ziel der Untersuchung ist eine möglichst vollständige ¹H- und ¹³C-Signalzuordnung der Metallocen-NMR-Spektren. Da die Verbindungen z.T. in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wurden, ist ein direkter Vergleich der chemischen Verschiebungen nur eingeschränkt möglich. Abbildung 7.2.1 bis Abbildung 7.2.4 im Anhang C geben die ¹H-NMR-Spektren der Metallocene wieder. In Tabelle 4.1.7 und Tabelle 4.1.8 sind die zugeordneten Werte aufgeführt.

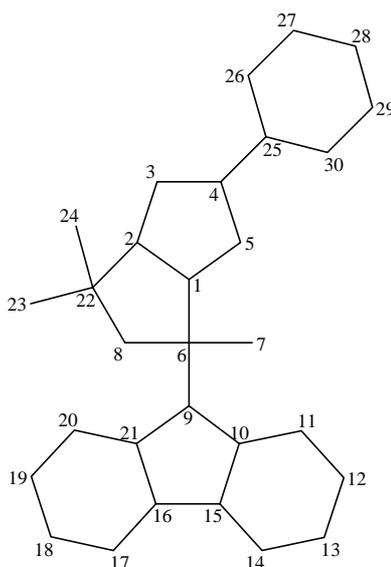
Abbildung 4.1.38: Numerierungsschema der NMR-Zuordnung⁴⁸

Tabelle 4.1.7: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der $^1\text{H-NMR}$ -Auswertungen; die Angaben beziehen sich auf die Signalschwerpunkte

[Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (1) (in C ₂ D ₂ Cl ₄)		[Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ (2) (in C ₂ D ₂ Cl ₄)	
	[ppm]		[ppm]
2, 3, 5	5.76 d, 5.79 d, 6.40 t	2, 3, 5	5.34 t, 5.60 t, 5.91 d
7, 8	2.33 s	7, 8	2.25 s, 2.28 s
11, 20	7.79 d, 7.88 d	11, 20	7.69 d, 7.78 d
12, 19	7.3	12, 19	7.19 t
13, 18	7.54 t	13, 18	7.46 t
14, 17	8.05 d	14, 17	8.03 d
26-30	7.2-7.3	26-30	0.7-1.9

[Me₃PenFlu]ZrCl₂ (3) (in CD ₂ Cl ₂)		[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂ (4) (in CDCl ₃)	
	[ppm], [Hz]		[ppm], [Hz]
3, 5	5.49 dd, 6.12 dd ³ J _{3,4} = ³ J _{4,5} =3.7, ⁴ J _{3,5} =1.6	3, 5	5.59 dd, 6.39 dd ⁴ J _{3,5} =1.7
4	6.04 t ³ J _{3,4} = ³ J _{4,5} =3.7	4	(Q)
7	2.37 s	7	2.40 s
8	2.70 d, 4.03 d ² J=15.3	8	2.69 d, 4.06 d ² J=14.9
11, 20	7.86 d, 8.00 d	11, 20	7.81 d, 7.97 d
12, 19	7.29 dt	12, 19	7.23 t, 7.30 t
13, 18	7.44 t, 7.54 t	13, 18	7.42 t, 7.46 t
14, 17	8.09 d	14, 17	8.04 d, 8.06 d
23, 24	1.34 s, 1.40 s	23, 24	1.41 s, 1.46 s
		26-30	7.12 d, 7.15 t, 7.22 t

(Q : quartäres Kohlenstoffatom)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Metallocens $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ist bemerkenswert, da die diastereotopen Methylgruppen der Isopropyliden-Brücke lediglich ein Singulett liefern. Analog der aliphatischsubstituierten Verbindung **2** sollten typischerweise zwei deutlich getrennte Signale beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse wurden von Razavi et al. für die Zirkonocene $[\text{Me}_2\text{C}(\textit{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (ein Singulett)⁴³ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (zwei getrennte Singulett)^{49, 50} gefunden.

Im Gegensatz dazu wird bei allen untersuchten Verbindungen eine Signalverdoppelung der nicht isochronen Fluorenyl-Protonen an C(11)/C(20), C(12)/C(19), C(13)/C(18) und C(14)/C(17) beobachtet. Die Verbindungen **3** und **4** zeigen dieses Phänomen besonders ausgeprägt.

Bei den Zirkonocenen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) bilden die beiden weder durch drehen, noch durch spiegeln ineinander überführbaren, geminalen Protonen an C(8) jeweils ein typisches AX-System mit den Kopplungskonstanten (2J) 14.9 (**3**) bzw. 15.3 Hz (**4**) (vergleiche Abbildung 4.1.39). Die deutlichen Unterschiede in der chemischen Verschiebungen der entweder axial oder äquatorial an die Ringe gebundenen Protonen sind in der außergewöhnlichen Rigidität der Liganden begründet.

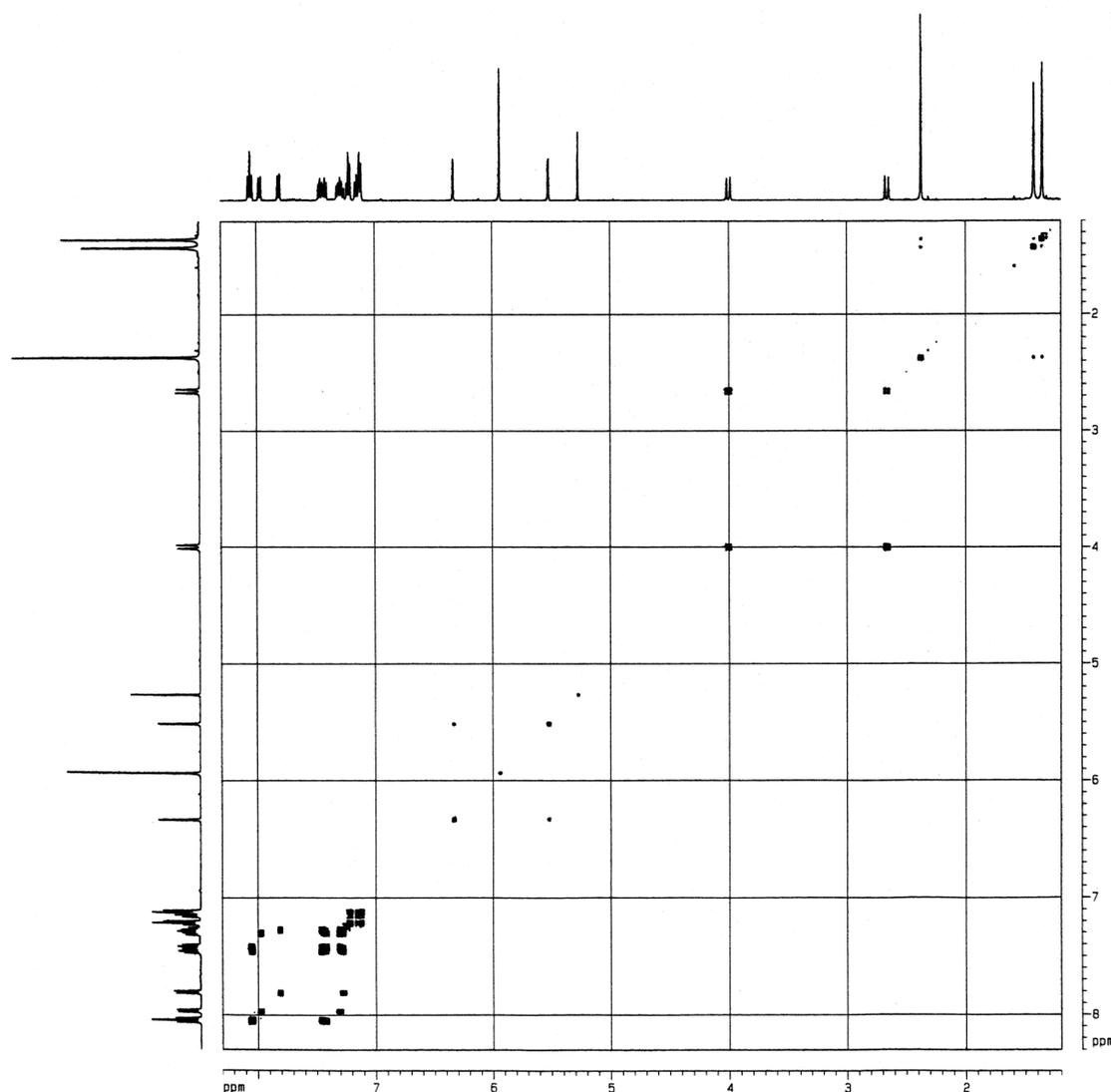


Abbildung 4.1.39: Zweidimensionales ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ bei einer Meßfrequenz von 500 Mhz in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Die Vinylprotonen des Cyclopentadienylrings der Verbindung $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ mit den chemischen Verschiebungen $\delta = 5.49$, 6.04 und 6.12 ppm erzeugen ein AMX-Spektrum. Dabei kann das Tripletts bei $\delta = 6.04$ ppm eindeutig dem Proton an C(4) zugeordnet werden.

Die vicinale Kopplung ${}^3J_{3,4} = {}^3J_{4,5}$ beträgt wegen des Bindungslängenausgleichs nur 3.0 Hz. Demgegenüber erreicht die Kopplung ${}^4J_{3,5}$ einen Wert von 1.7 Hz. Im AX-Spektrum des Metallocens $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ ist die entsprechende Kopplungskonstante 1.6 Hz.

Tabelle 4.1.8: Chemische Verschiebungen der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Auswertungen

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1)		$[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (2)	
(in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)		(in CD_2Cl_2)	
	[ppm]		[ppm]
1	115.04 (Q)	1	114.23 (Q)
2	99.89	2	102.61
3	115.78	3	115.54
4	79.49	4	79.45 (Q)
5	103.71	5	103.22
6	40.82 (Q)	6	40.83 (Q)
7, 8	28.94, 29.02	7, 8	28.89, 28.94
9	122.87 (Q)	9	122.92 (Q)
10, 15, 16, 21	123.20-123.35 (Q)	10, 15, 16, 21	123.22-123.85 (Q)
11, 20	123.72, 123.77	11, 20	123.83, 123.95
12, 19	129.45, 129.54	12, 19	129.12, 129.16
13, 18	125.42, 125.96	13, 18	125.12, 125.16
14, 17	125.20, 125.28	14, 17	124.97, 125.09
25	133.88 (Q)	25	38.37 (Q)
26-30	126.62-128.61	26-30	31.38-36.01

$[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (3)		$[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (4)	
(in CD_2Cl_2)		(in CDCl_3)	
	[ppm]		[ppm]
1	118.22 (Q)	1	117.61 (Q)
2	80.09 (Q)	2	79.13 (Q)
3, 4	112.74, 120.67	3, 5	96.35, 109.34
5	99.56	4	121.42 (Q)
6	49.71 (Q)	6	49.80 (Q)
7, 23, 24	27.59, 27.78, 39.80	7, 23, 24	27.63, 27.83, 40.01
8	56.13	8	55.83
9	121.71 (Q)	9	122.03 (Q)
10, 15, 16, 21	121.98-127.54 (Q)	10, 15, 16, 21	126.83-134.38 (Q)
11, 20	124.52, 124.54	11, 20	124.61, 124.78
12, 19	127.54, 129.01	12, 19	128.58, 129.01
13, 18	125.19, 125.71	13, 18	125.77, 126.40
14, 17	124.80, 125.00	14, 17	124.86, 125.25
22	39.63 (Q)	22	40.21 (Q)
		25	134.89 (Q)
		26-30	127.64-127.91

(Q : quartäres Kohlenstoffatom)

4.1.3.4 IR-spektroskopische Untersuchungen

Von den vier Metallocendichloriden sowie von den Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden im Bereich von 400 bis 3400 cm^{-1} Infrarotspektren aufgenommen. Abbildung 4.1.40 und Abbildung 4.1.41 geben die Meßergebnisse wieder.

Augenfällig sind die ausgeprägten Absorptionen der symmetrisch-aliphatischen C-H-Valenzschwingung im Bereich von 2850 bis 2950 cm^{-1} bei den Zirkonocenen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, deren Intensitäten deutlich stärker sind als die Banden des aromatischen C-H-Streckschwingungsbereichs zwischen 3000 bis 3100 cm^{-1} . Bei den Verbindungen ohne eine aliphatische Substitution in Position 3 des Cyclopentadienylrings sind beide Bereiche ähnlich intensiv.

Im Wellenzahlenbereich 460 bis 480 cm^{-1} lassen sich die Valenzschwingungen des Zirkoniums und der Chloride zuordnen. Tabelle 4.1.9 gibt die gefundenen Werte wieder. Für die Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ist die Zuordnung anhand des gemessenen Spektrums nicht gelungen.

Mithilfe der Gleichung 4.1.1 und Gleichung 4.1.2 läßt sich ein Modell für den Zusammenhang der Wellenzahl einer Molekülschwingung und der Bindungsstärke aufstellen:⁵¹

$$n = \frac{1}{l}$$

Gleichung 4.1.1

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{l} = h \cdot c \cdot n$$

Gleichung 4.1.2

(ν = Wellenzahl [cm^{-1}], λ = Wellenlänge [cm], f = Frequenz [s^{-1}], c = Lichtgeschwindigkeit [$3 \cdot 10^{10}\text{ cm s}^{-1}$], h = Planck'sche Konstante [$6.6 \cdot 10^{-34}\text{ J s}$]) Betrachtet wird die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators:

$$E_{pot} = k \cdot x^2$$

Gleichung 4.1.3

(k = Kraftkonstante, x = Abstand der zwei schwingenden Massen m_1 und m_2) Es gilt für den Zusammenhang von Kraftkonstante und Wellenzahl:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2\mu} \cdot \frac{k}{m}}$$

Gleichung 4.1.4

(μ = reduzierte Masse für die gilt $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$). Die Wellenzahl ist demnach der Wurzel der Kraftkonstante und damit der Bindungsstärke proportional. Vergleicht man die Wellenzahl der Valenzschwingung $\nu(\text{Zr-Cl})$ der verschiedenen Metallocene, läßt sich eine Abfolge der Verbindungen nach zunehmender Bindungsstärke der Zirkonium-Chlorid-Bindung vornehmen. Für die Komplexe $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ sind die Ergebnisse mit den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse konsistent.

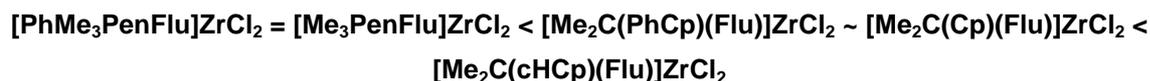


Tabelle 4.1.9: Zr-Cl Valenzschwingungen

<i>Metallocen</i>	$n(\text{Zr-Cl})$ [cm^{-1}]
(1) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	470
(2) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	481
(3) $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$	462
(4) $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$	462
(5) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	undef.
(6) $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	472

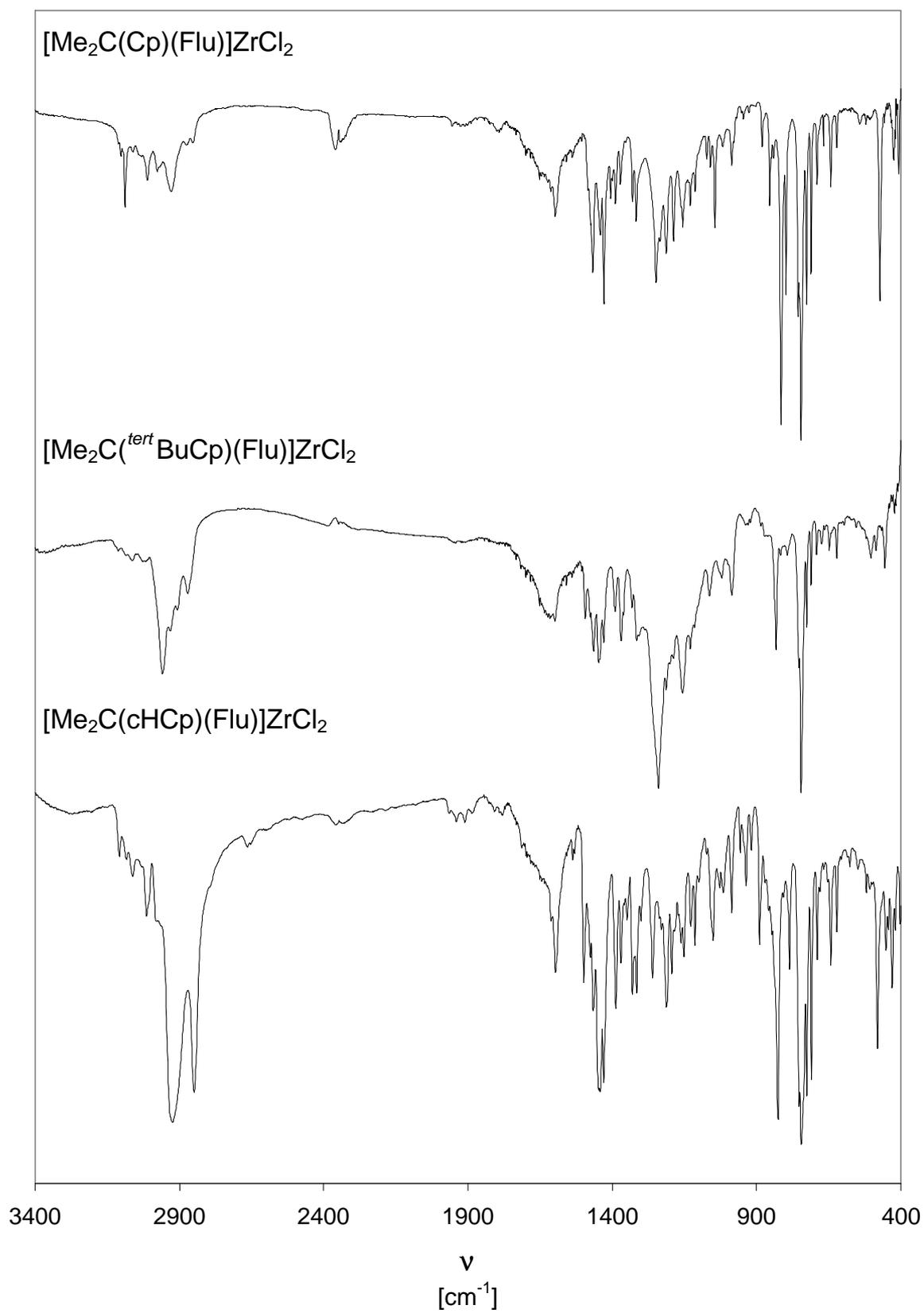


Abbildung 4.1.40: Infrarotspektren (KBr)

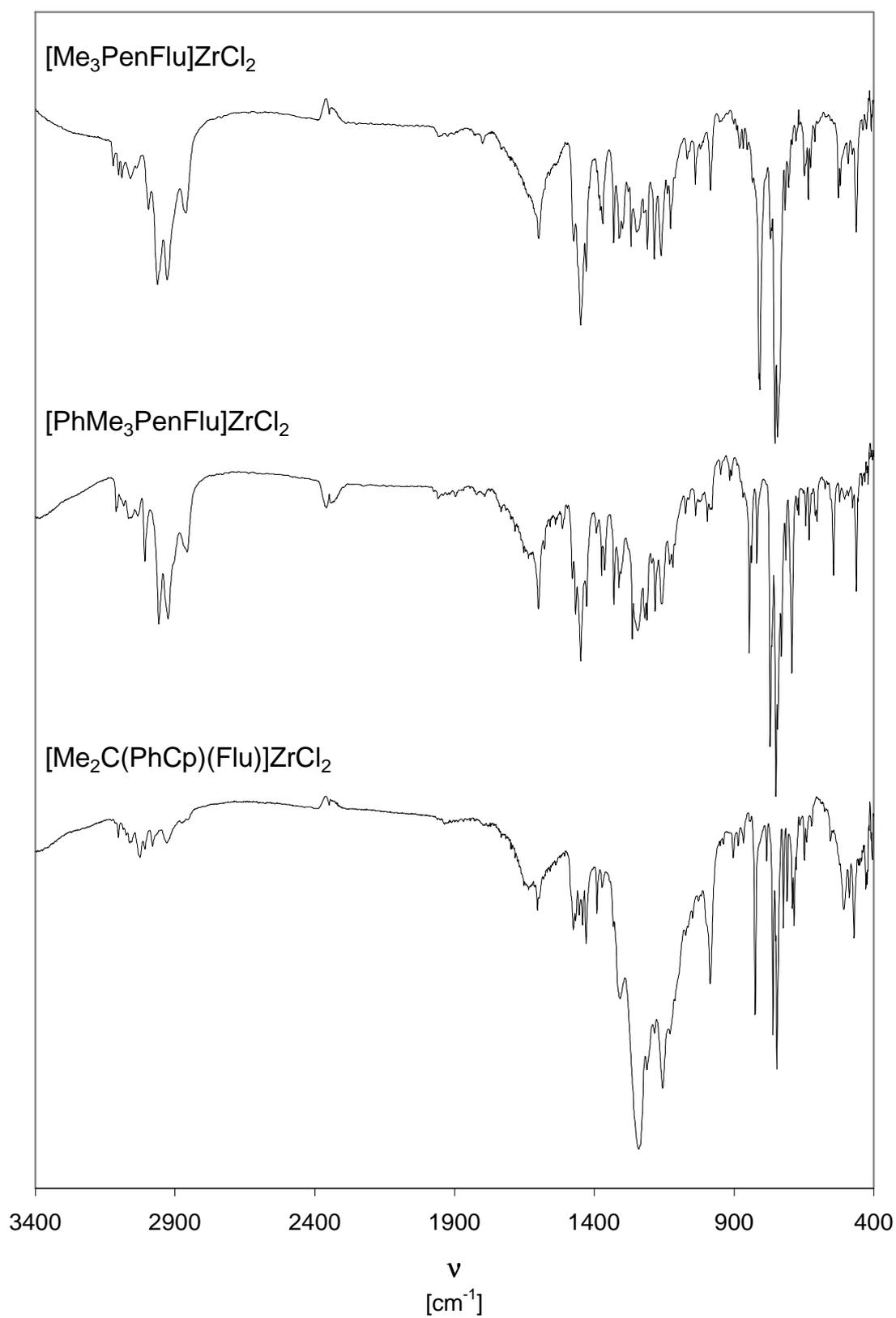


Abbildung 4.1.41: Infrarotspektren (KBr)

4.1.3.5 UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen

Von den vier Metallocendichloriden **1** bis **4** sowie von den ebenfalls fluorenylsubstituierten Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden in verdünnten toluolischen und gesättigten hexanischen Lösungen UV-VIS-Spektren im Bereich von 280 bis 800 nm aufgenommen. Hexan ist auf Grund seiner geringen Eigenabsorption auch im Bereich sehr kleiner Wellenlängen vorteilhaft. In Toluol traten im Vergleich zu aliphatischen Lösungsmitteln nicht die Probleme mangelnder Löslichkeit auf. In Tabelle 4.1.10 und Tabelle 4.1.11 sind die ermittelten Bandenlagen aufgeführt. Abbildung 4.1.42 gibt exemplarisch das Spektrum des Metallocens $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ in toluolischer Lösung wieder.

Tabelle 4.1.10: UV-VIS-Banden der Metallocene in Toluol

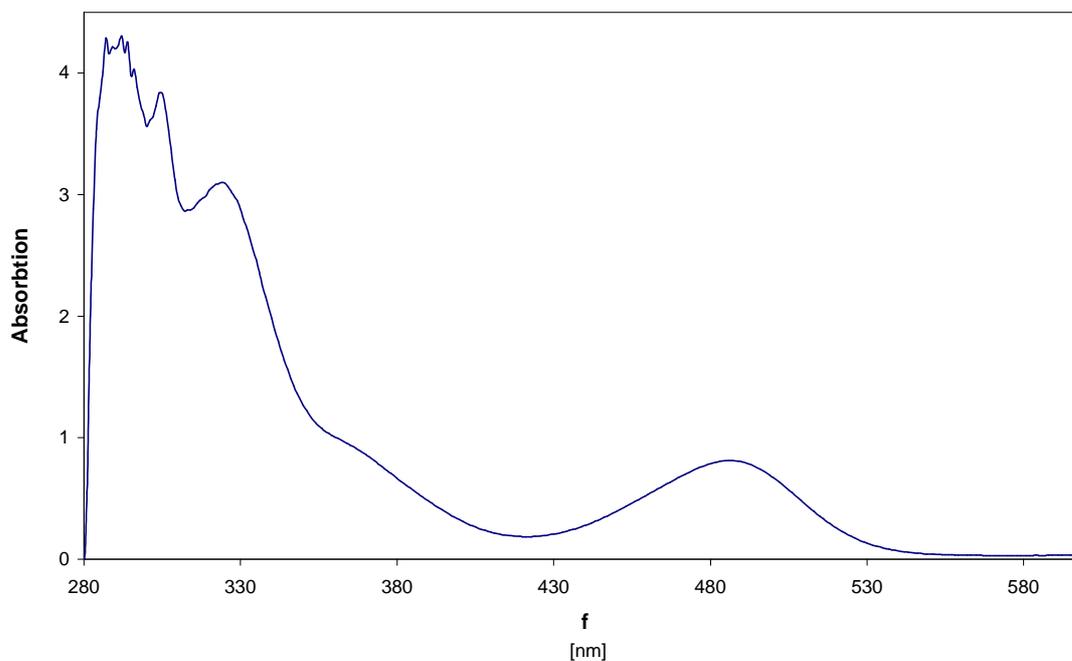
Metallocen		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
1	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	-	-	305	320	362	-	494
		-	-	sw. B.	sw. B.	Sch.	-	s. B.
2	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	-	-	304	320	359	464	494
		-	-	sw. B.	sw. B.	Sch.	Sch.	s. B.
3	$[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$	-	290	304	324	363	-	486
		-	n.d.	sw. B.	sw. B.	Sch.	-	s. B.
4	$[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$	-	291	304	323	362	-	489
		-	n.d.	sw. B.	Sch.	Sch.	-	s. B.
5	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	285	-	304	321	360	--	499
		n.d.	-	sw. B.	sw. B.	Sch.	--	s. B.
6	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	282	292	304	318	360	461	494
		n.d.	Sch.	sw. B.	Sch.	Sch.	Sch.	s. B.

(Sch. = Schulter; sw. B. = schwache Bande; s. B. = starke Bande; - = nicht beobachtet; n.d. = nicht definiert)

Tabelle 4.1.11: UV-VIS-Banden der Metallocene in Hexan

Metallocen		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
<u>1</u>	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	-	-	260	266	277	-	304	-	372	-
		-	-	s. B.	Sch.	Sch.	-	sw. B.	-	Sch.	-
<u>2</u>	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	231	-	257	270	292	-	304	314	356	485
		Sch.	-	s. B.	Sch.	Sch.	-	sw. B.	Sch.	Sch.	sw. B.
<u>3</u>	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	225	-	265	277	292	-	303	-	-	-
		Sch.	-	s. B.	Sch.	Sch.	-	sw. B.	-	-	-
<u>4</u>	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	222	-	266	279	-	-	304	319	364	481
		Sch.	-	s. B.	Sch.	-	-	sw. B.	Sch.	Sch.	sw. B.
<u>5</u>	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	231	-	259	265	292	-	304	318	362	489
		Sch.	-	s. B.	Sch.	Sch.	-	sw. B.	Sch.	Sch.	sw. B.
<u>6</u>	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	214	249	256	268	275	291	304	-	-	-
		Sch.	Sch.	s. B.	s. B.	Sch.	Sch.	sw. B.	-	-	-

(Sch. = Schulter; sw. B. = schwache Bande; s. B. = starke Bande; - = nicht beobachtet)

Abbildung 4.1.42: UV-VIS-Spektrum von [Me₃PenFlu]ZrCl₂ (3) in Toluol

Alle untersuchten Verbindungen sind rot-orange und haben typischerweise im Bereich von 480 bis 500 nm eine starke „Charge-Transfer-Absorption“. Von den Komplexen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ konnten in Hexan auf Grund der deutlich schlechteren Löslichkeit keine Banden in diesem Bereich detektiert werden. Bei den restlichen Verbindungen ist dieser Übergang verglichen mit den Meßwerten in Toluol zu niedrigeren Wellenlängen verschoben.

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen in Toluol, dann sind die „Charge-Transfer“-Banden (Tabelle 4.1.10, g) der pentalenylverbrückten Verbindungen **3** und **4** gegenüber den isopropylidenverbrückten Komplexen zu niedrigeren Wellenlängen und damit zu höheren Absorptions-Energien verschoben. Da die „Charge-Transfer“-Absorption ein Maß der Bindungsstärke des Fluorenyl-Substituenten zum Zirkonium ist, kann aus einem hypsochromen Shift auf eine höhere Komplex-Stabilität der pentalenartigen Verbindungen geschlossen werden. Dieses Phänomen könnte mit der in Abschnitt 4.1.3.2 beschriebenen Verkipfung der Ringebenen zusammenhängen.

Auch im Bereich der n,π^* -Übergänge kommt es für die pentalenartigen Verbindungen zu signifikanten Unterschieden gegenüber den restlichen Komplexen: Sowohl in Toluol (Tabelle 4.1.10, d) als auch in Hexan (Tabelle 4.1.11, c) werden Banden der Metallocene **3** und **4** bathochrom verschoben. Andere Absorptionen wie z.B. c (Tabelle 4.1.10) bzw. g (Tabelle 4.1.11) bleiben bei allen Systemen und in beiden Lösungsmitteln unverändert.

4.2 Homopolymerisation von Propen

4.2.1 Polymerisationsaktivität

4.2.1.1 Allgemeines

Eine der maßgeblichen Größen bei katalytischen Reaktionen ist die Aktivität. Anhand der gemessenen Aktivität eines Katalysators lassen sich Vorstellungen zur Reaktionskinetik und zum Mechanismus der Reaktion verifizieren. Es lassen sich z.B. bei Variation der Temperatur Aussagen über die Aktivierungsenergie machen, oder es kann bei Variation der

Monomerkonzentration die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers bestimmt werden. Nicht zuletzt entscheidet die Aktivität eines Katalysators über seine technische Einsetzbarkeit.

Um einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit der Polymerisationskatalysatoren zu bekommen, hilft es, eine beobachtete Aktivität von 100000 Kilogramm Polymer pro Mol Katalysator und Stunde auf die einzelnen aktiven Zentren zu beziehen: In jeder Sekunde werden dort mehr als 50 Monomere stereoselektiv miteinander verknüpft. Eine ähnlich beeindruckende Reaktivität und Selektivität wird ansonsten nur bei enzymatischen Reaktionen beobachtet.

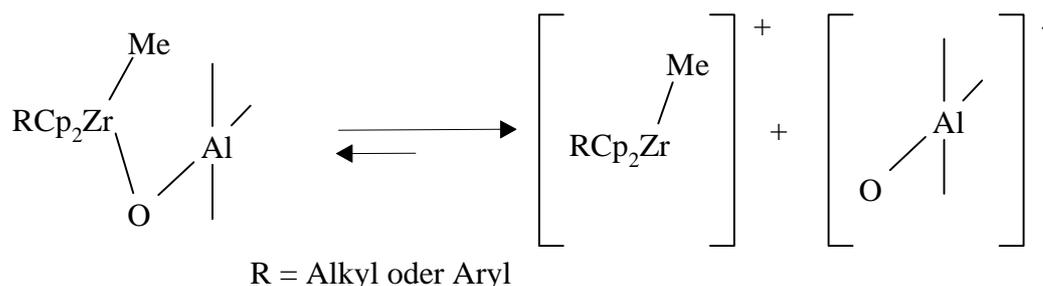
Welche Faktoren beeinflussen nun die Aktivität bei der Metallocenpolymerisation? Neben der Konzentration der aktiven-Spezies c_{Zr} sowie der Cokatalysator- (c_{Al}) und der Monomerkonzentration ($c_{Monomer}$), ist speziell die Reaktionsgeschwindigkeit k der Ketten-Wachstums-Reaktion von Bedeutung.

$$r_p = k \cdot c_{Zr}^a \cdot c_{Al}^b \cdot c_{Monomer}^g$$

Gleichung 4.2.1

Diese Faktoren werden von sterischen und elektronischen Effekten der Substituenten beeinflusst:

- a) voluminöse Substituenten behindern die Koordination des Monomers am aktiven Zentrum.
- b) Substitutionsmuster des Ligandensystems, welche die wachsende Polymerkette in eine Konformation drängen, in der eine α -agostische Wechselwirkung eines Polymerkettenprotons zu einer Stabilisierung des aktiven Zentrums und damit zu einer niedrigeren Reaktivität führt.⁵²
- c) Elektronische Ligandeneinflüsse (z.B. alkyl- oder aryl-Substituenten), die durch +I-Wechselwirkung eine Herabsetzung der Lewis-Acidität des Zirconiums bewirken und damit das polymerisationsaktive Kation stabilisieren.



„Resting State“

polymerisationaktives Kation

Abbildung 4.2.1: Gleichgewichtsreaktion der aktiven Spezies nach Eisch⁵³

Des weiteren beeinflusst die Wahl des Zentralmetalls und die des Halogens die Aktivität des Metallocens.⁵⁴

Trotz umfangreicher Untersuchungen ist das Ziel, auf Grund von Analogieschlüssen zu bekannten Metallocenen eine Vorhersage über die Reaktivität machen zu können, noch nicht erreicht. Eine Intention der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, weitere Struktur-Wirkungsbeziehungen aufzufinden.

4.2.1.2 Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen

Für einen systematischen Vergleich der Metallocene müssen die Systeme unter definierten Polymerisationsbedingungen untersucht werden. Es wurden die von Zoumis vorgeschlagenen Versuchsparameter übernommen.⁵⁵ Neben einer Konstanz der Monomerkonzentration muß auf eine einheitliche Polymerisationstemperatur sowie auf ein gleichbleibendes Katalysator/-Cokatalysator-Verhältnis geachtet werden. Alle Untersuchungen wurden in einem 1-l-Glasautoklaven durchgeführt.

Auf Grund der sehr unterschiedlichen Reaktivitäten der Metallocene mußte sowohl die Katalysatorkonzentration als auch die Dauer der Polymerisationen auf die jeweiligen Systeme abgestimmt werden. In Tabelle 4.2.2 und in Abbildung 4.2.2 sind die Aktivitäten der neuen Metallocene sowie die weiterer vier Vergleichssysteme aufgeführt.

Tabelle 4.2.1: Polymerisationsbedingungen

<i>Experimentelle Parameter</i>	
Reaktionsvolumen	200 ml
Lösungsmittel	Toluol
Monomer	Propen
Polymerisationstemperatur	30 °C
Monomerkonzentration ^{56, 57}	1.31 mol/l
Propendruck	2.0 bar
Cokatalysator	MAO
Al:Zr- Verhältnis	4000-5500
Polymerisationsdauer	15 bis 60 min
Katalysatorkonzentration	$2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle 4.2.2: Polymerisationsaktivität der Metallocene

<i>Katalysator</i>	<i>Aktivität</i> [kgPP/(molZr·h·C _{Propen})]
1 [Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	7500
2 [Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	2900
3 [Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	4000
4 [PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	790
Vergleichssysteme: ^{58, 55, 59}	
5 [Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	1100
6 [Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	1600
7 <i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	1700
8 <i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1900

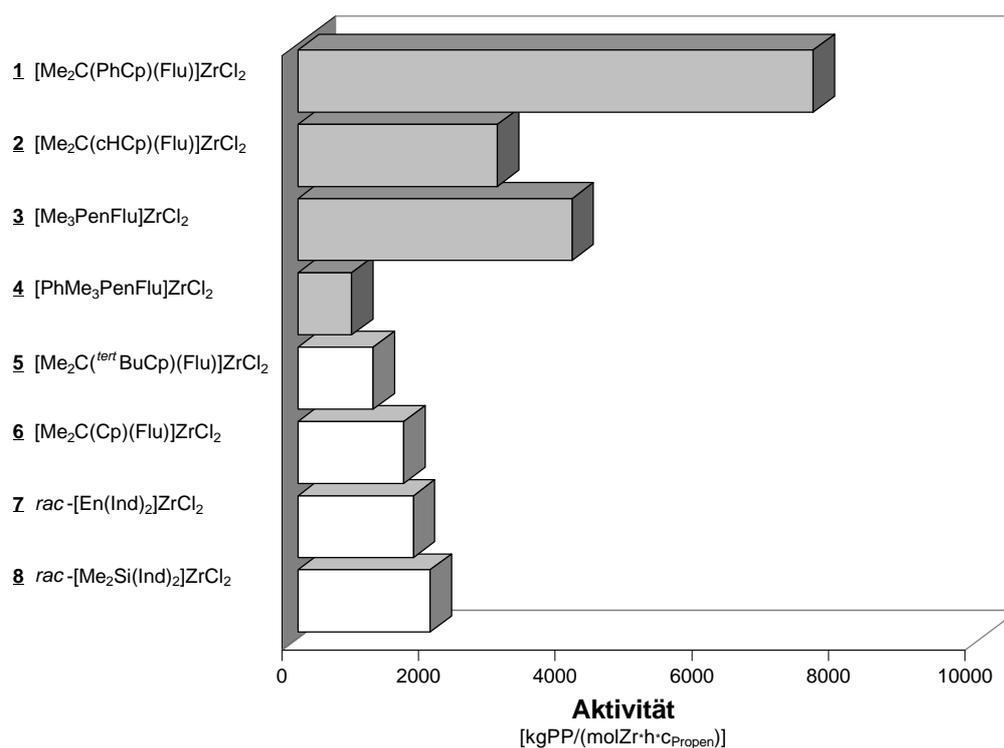


Abbildung 4.2.2: Polymerisationsaktivität der Metallocene

Bei den Vergleichssystemen handelt es sich neben zwei isospezifischen, C_2 -symmetrischen Bisindenyl-Katalysatoren (**7** und **8**) um zwei fluorenylsubstituierte Metallocene. Die syndiospezifische, C_s -symmetrische Verbindung **6** kann als unsubstituierte Stammverbindung der zweit genannten Metallocen-Klasse insgesamt angesehen werden. Es lassen sich durch Substitution eines der Cyclopentadienyl-Protonen gegen eine Phenyl-, Cyclohexyl- oder eine *tert*Butyl-Gruppe die entsprechenden Verbindungen **1**, **2** bzw. **5** erhalten.

Die phenylsubstituierte Verbindung **1** zeigt bei den hier untersuchten Zirkonocenen die bei weitem höchste Aktivität. Gegenüber den anderen Komplexen wird ein Faktor von zwei bis sechs gefunden, gegenüber dem ebenfalls phenylsubstituierte System **4** sogar eine neunmal so hohe Aktivität. Im Vergleich zu dem alkylsubstituierten, strukturanalogen-System **2** beobachtet man eine doppelt so hohe Aktivität - hierfür können sowohl sterische als auch elektronische Gründe vorliegen. Sehr ausgeprägt ist auch der Unterschied der Aktivitäten der pentalenylverbrückten Komplexe: Die unsubstituierte Verbindung **3** ist fünfmal so aktiv wie das arylsubstituierte Zirkonocen **4**. Hier hat die Phenylgruppe keinen aktivitätssteigernden Einfluß, sondern bewirkt das Gegenteil.

Vergleicht man $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ mit der ebenfalls alkylsubstituierten Verbindung **5**, dann scheint sich die mehr als doppelt so hohe Aktivität von **2** durch den höheren Raumbedarf der ^{tert}Butylgruppe gegenüber dem Cyclohexylring zu erklären. Das Monomer wird dadurch möglicherweise bei seiner Koordination am aktiven Zentrum stärker behindert. Außerdem unterschieden sich die beiden Verbindungen in ihren Polymerisationsmechanismen; in Kapitel 4.2.3.6 wird auf diese Zusammenhänge zurückgekommen.

4.2.1.3 Statistische Versuchsplanung: Polymerisationsaktivität

Um über die Signifikanz der Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration und über mögliche Wechselwirkungen dieser Einflußgrößen eine konkrete Aussage machen zu können, wurde mit dem Computerprogramm Statistica[®] ein Versuchsplan erstellt. Als geeigneter Plan wurde ein zentralzusammengesetzter, nichtfaktorieller Wirkungsflächenplan erstellt. Wichtige Bedingungen wie Orthogonalität und Drehbarkeit des Versuchsplans wurden von dem Programm berücksichtigt. Bei der Auswertung der Meßdaten wird von dem Programm eine optimale Wirkungsfläche angepaßt.

Die Temperaturabhängigkeit wurde im Bereich von 15 bis 60 °C bei einer konstanten Monomerkonzentration von 1.31 mol/l Propen untersucht.⁶⁰ Um die Wirkung der Monomerkonzentration auf die Aktivität der Metallocene zu studieren, wurde bei 30 °C im Konzentrationsbereich von 0.11 bis 3.10 mol/l, polymerisiert. Darüber hinaus wurden durch den Versuchsplan jeweils vier weitere Experimente vorgegeben, die eine gleichzeitige Änderung der Temperatur und Monomerkonzentration berücksichtigen. Die Meßwerte sind in Tabelle 4.2.3 aufgeführt.^{61, 62}

Abbildung 4.2.3 bis Abbildung 4.2.6 geben die Wirkungsflächen der Aktivitäten der vier neuen Metallocene wieder. Wichtig zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Auftragungen. Die Zielfunktionen dieser Wirkungsflächen sind im Anhang C (s.S. 187) aufgeführt. In Abbildung 4.2.7 sind die Beobachtung/Prognose- und Paretodiagramme wiedergegeben.

Tabelle 4.2.3: Polymerisationsaktivität als Funktion der Temperatur und Monomerkonzentration^{60, 61}

[Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (1)				[Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ (2)			
#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	Aktivität [kgPP/(molZr·h)]	#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	Aktivität [kgPP/(molZr·h)]
195	15	1.31	6630	223	15	1.31	1880
269	30	1.31	8400	220	30	1.31	3600
270	30	1.31	11400	294	30	1.31	4060
194	45	1.31	4950	222	45	1.31	4460
196	60	1.31	1300	221	60	1.31	1100
243	30	0.11	7	224	30	0.11	13
241	30	0.60	3010	226	30	0.60	1720
244	30	1.89	14900	245	30	1.89	5700
272	30	2.52	23000	296	30	2.52	6650
242	30	3.10	30650	225	30	3.10	12880
275	41	2.16	20400	299	41	2.16	4710
276	19	2.16	15540	300	19	2.16	1580
278	41	0.46	3970	303	41	0.46	820
280	19	0.46	2240	304	19	0.46	640

[Me₃PenFlu]ZrCl₂ (3)				[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂ (4)			
#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	Aktivität [kgPP/(molZr·h)]	#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	Aktivität [kgPP/(molZr·h)]
229	15	1.31	1430	240	15	1.31	100
227	30	1.31	5400	139	30	1.31	890
295	30	1.31	5150	283	30	1.31	1200
231	45	1.31	9750	237	45	1.31	1700
228	60	1.31	14480	235	60	1.31	7600
232	30	0.11	10	239	30	0.11	27
230	30	0.60	1600	238	30	0.60	210
247	30	1.89	7450	246	30	1.89	1520
297	30	2.52	10900	273	30	2.52	1950
233	30	3.10	16760	236	30	3.10	2940
298	41	2.16	10930	274	41	2.16	3070
301	19	2.16	1850	277	19	2.16	960
302	41	0.46	1060	279	41	0.46	800
305	19	0.46	270	281	19	0.46	210

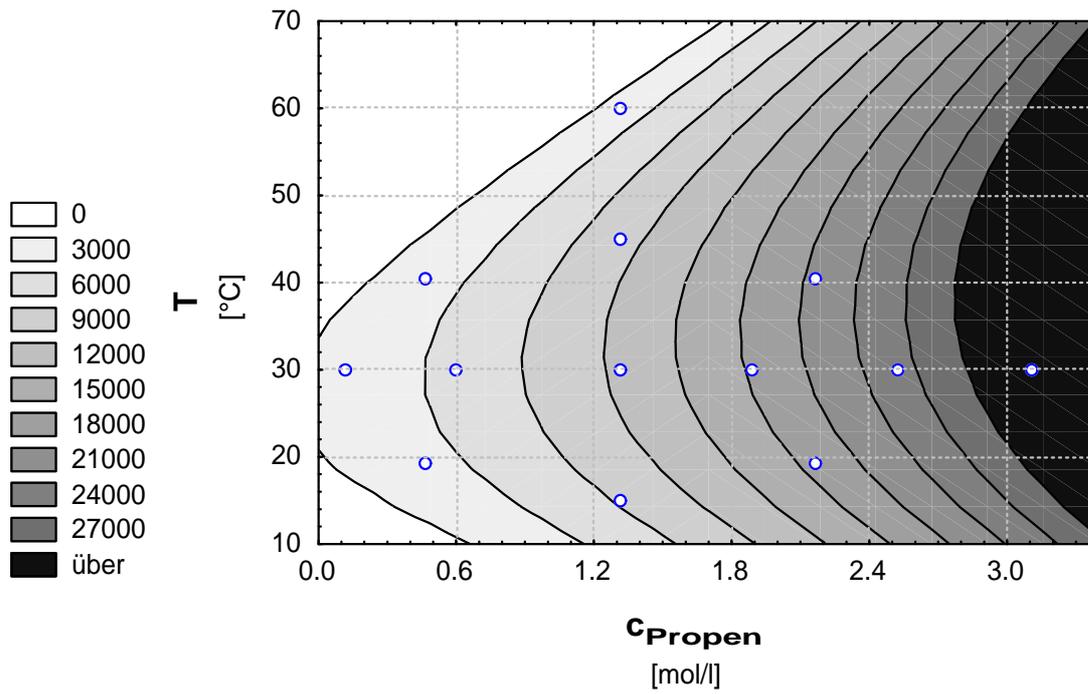


Abbildung 4.2.3: Aktivität in kgPP/(molZr·h) von $[Me_2C(PhCp)(Flu)]ZrCl_2$ als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

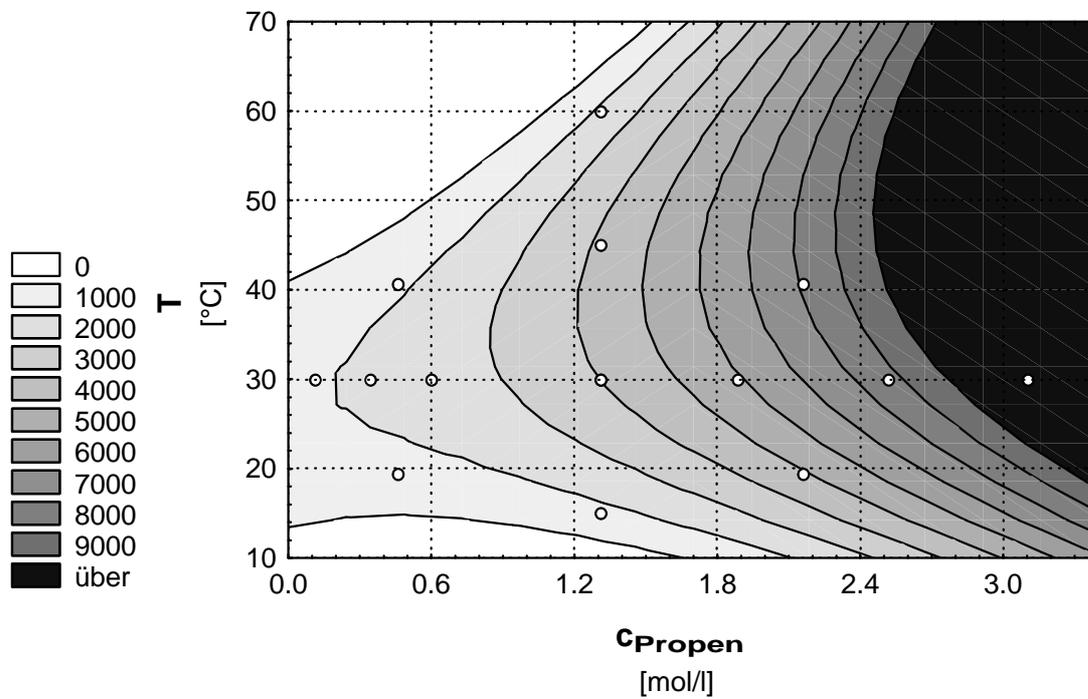


Abbildung 4.2.4: Aktivität in kgPP/(molZr·h) von $[Me_2C(cHCp)(Flu)]ZrCl_2$ als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

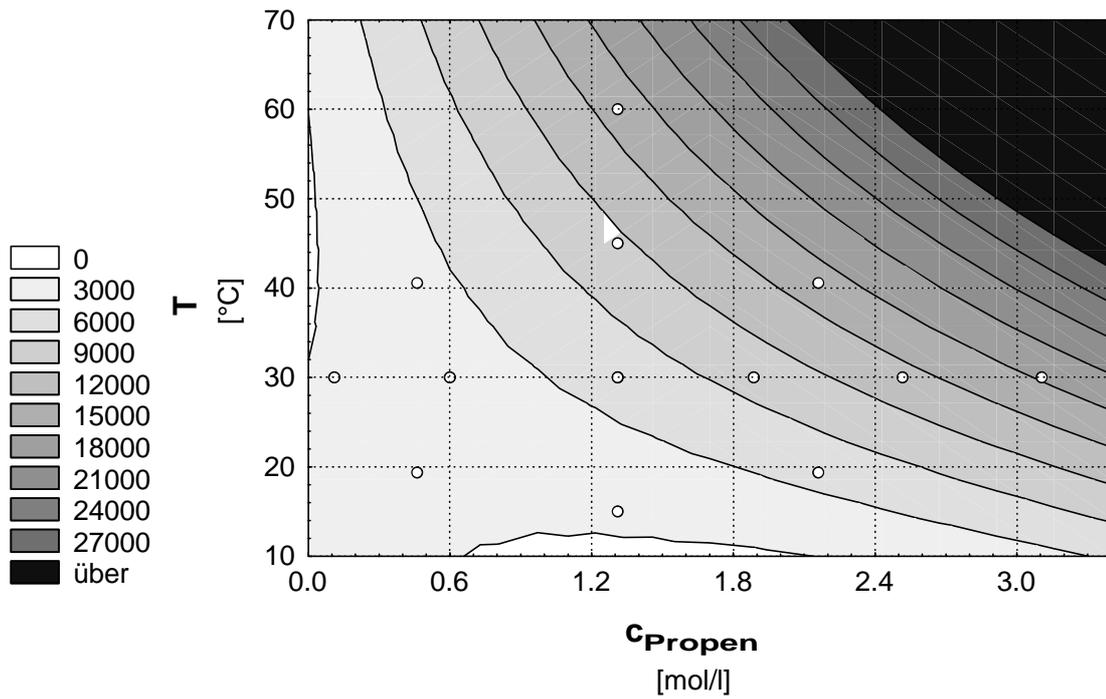


Abbildung 4.2.5: Aktivität in kgPP/(molZr·h) von $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$ als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

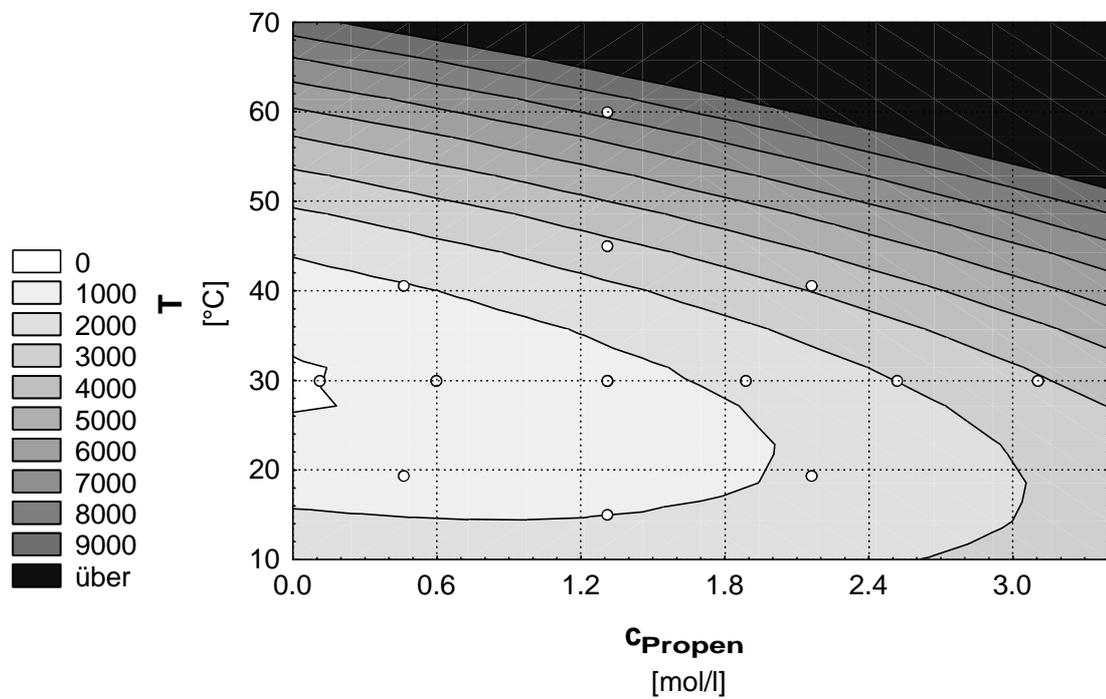
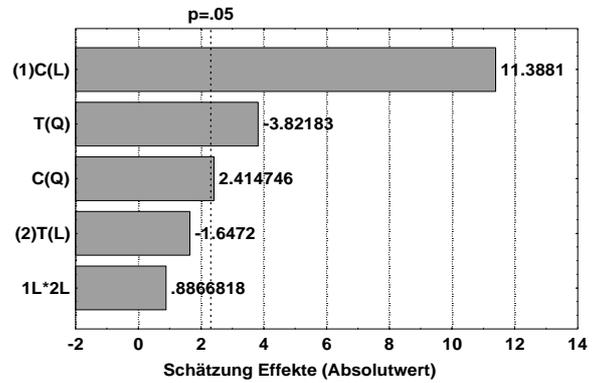
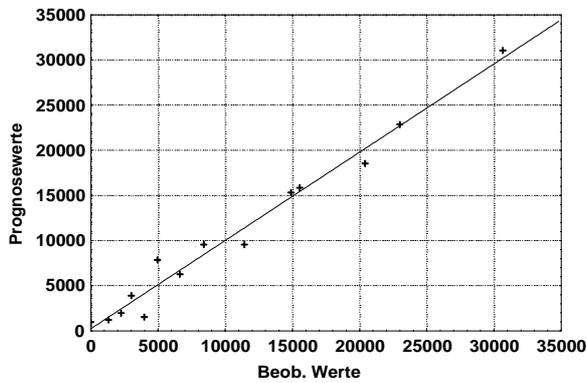


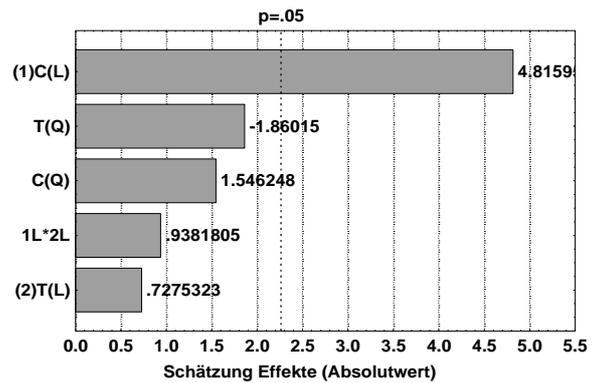
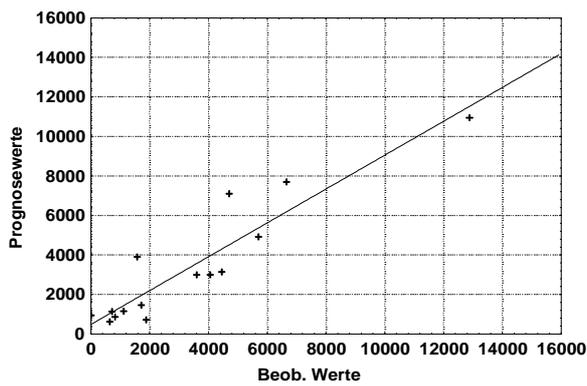
Abbildung 4.2.6: Aktivität in kgPP/(molZr·h) von $[PhMe_3PenFlu]ZrCl_2$ als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

Abbildung 4.2.7: Beobachtung/Prognose- und Paretdiagramm der Aktivität der vier Metallocene

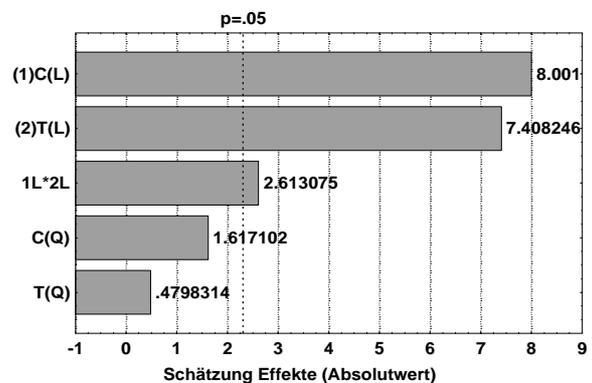
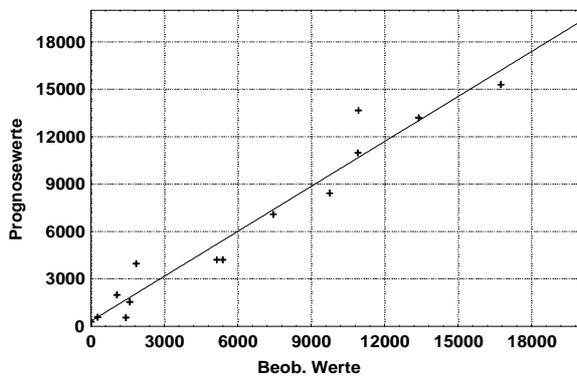
[Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂

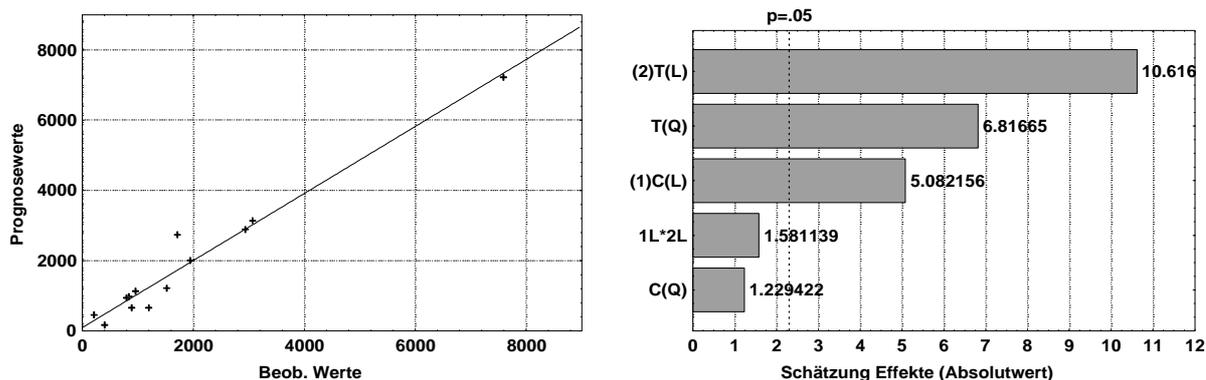


[Me₂C(CHCp)(Flu)]ZrCl₂



[Me₃PenFlu]ZrCl₂



[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂

Für alle Metallocene wurde die Monomerkonzentration als signifikanter Effekt bewertet. Während sie bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** den Haupteffekt darstellt, wird für die Verbindung **4** dem linearen und quadratischen Term der Polymerisationstemperatur die größere Bedeutung zugemessen. Lediglich Verbindung **3** zeigt eine signifikante, wenn auch schwache Interaktion der Temperatur- und Konzentrationseffekte. Bemerkenswert ist, daß für [Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ neben dem linearen Term der Monomerkonzentration kein weiterer Effekt als signifikant bewertet wird.

Im folgenden werden für die empirisch gefundenen Effekte der Temperatur- und Monomerkonzentrationsabhängigkeit Modelle diskutiert, die diese Einflüsse erklären können.

4.2.1.4 Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Polymerisationsaktivität

In Abbildung 4.2.8 ist der Vergleich der Polymerisationsaktivität der Metallocene als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

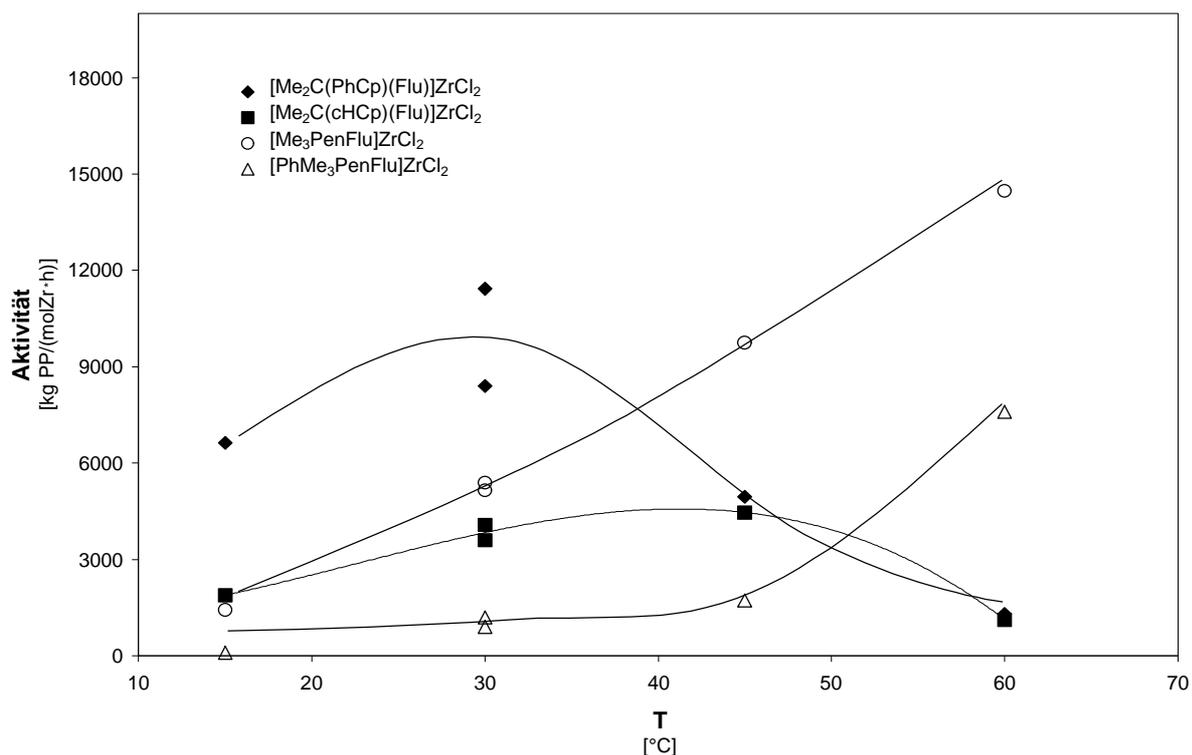


Abbildung 4.2.8: Polymerisationsaktivität als Funktion der Temperatur

Bei den angegebenen Aktivitäten handelt es sich um die aus den Polymerausbeuten berechneten mittleren Aktivitäten. Dies erklärt das unerwartete Phänomen der Katalysatoren **1** und **2** für höhere Polymerisationstemperaturen. Beide Metallocene sind bei 60 °C weniger aktiv als bei 30 °C. Die Komplexe zeigen eine deutliche thermische Deaktivierung. In Abbildung 4.2.9 sind für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ die kinetischen Profile der Polymerisationen bei 30, 45 und 60 °C wiedergegeben.

Während bei 30 °C nach 40 Minuten ein nur wenig ausgeprägtes Aktivitätsmaximum beobachtet wird, erreicht die Polymerisationsaktivität bei 45 °C dieses bereits nach 15 bzw. bei 60 °C bereits nach sechs Minuten. Außerdem ist der Aktivitätsabfall nach Erreichen des Maximums bei Polymerisationen mit höherer Temperatur sehr viel ausgeprägter. So beobachtet man bei 45 °C nach 40 Minuten lediglich ein Viertel der maximalen Aktivität, während bei 60 °C dieses bereits 25 Minuten nach Polymerisationsstart erreicht wird.

Die pentalenartigen Metallocene zeigen eine andere Temperaturabhängigkeit: Während $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) einen nahezu linearen Anstieg der Aktivität im untersuchten Temperaturbereich zeigt, wird lediglich für $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) eine nach Arrhenius

erwartete exponentielle Aktivitätssteigerung beobachtet. Obwohl weniger ausgeprägt als bei 1 und 2, wird für Katalysator 3 ebenfalls eine schwache temperaturabhängige Deaktivierung konstatiert.

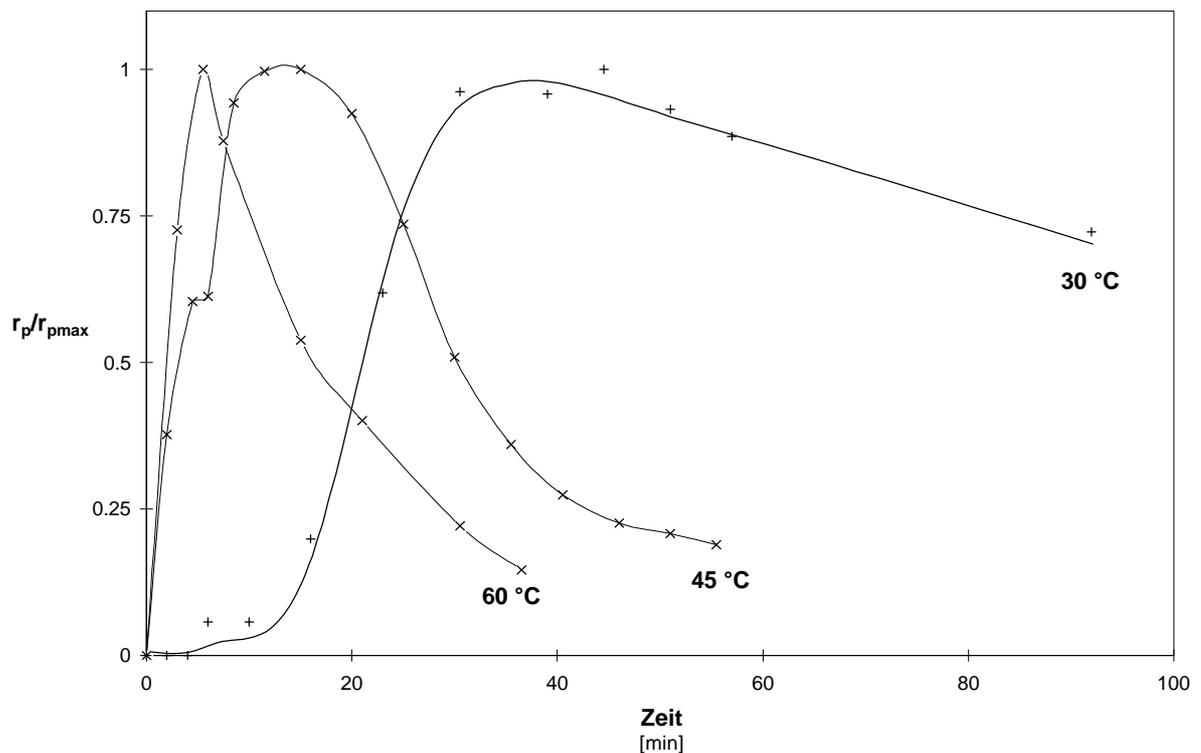


Abbildung 4.2.9: Kinetische Profile der Propenpolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30, 45 und 60 °C

Für Reaktionen, die keine temperaturinduzierte Deaktivierung zeigen, wird der theoretische Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion und der Reaktionstemperatur durch die Arrhenius-Beziehung gegeben:

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Gleichung 4.2.2

Die Aktivierungsenergie E_a der Gesamtreaktion lässt sich aus der Geradensteigung der Auftragung $1/T$ gegen den natürlichen Logarithmus der Aktivität ermitteln (siehe Abbildung 4.2.10).

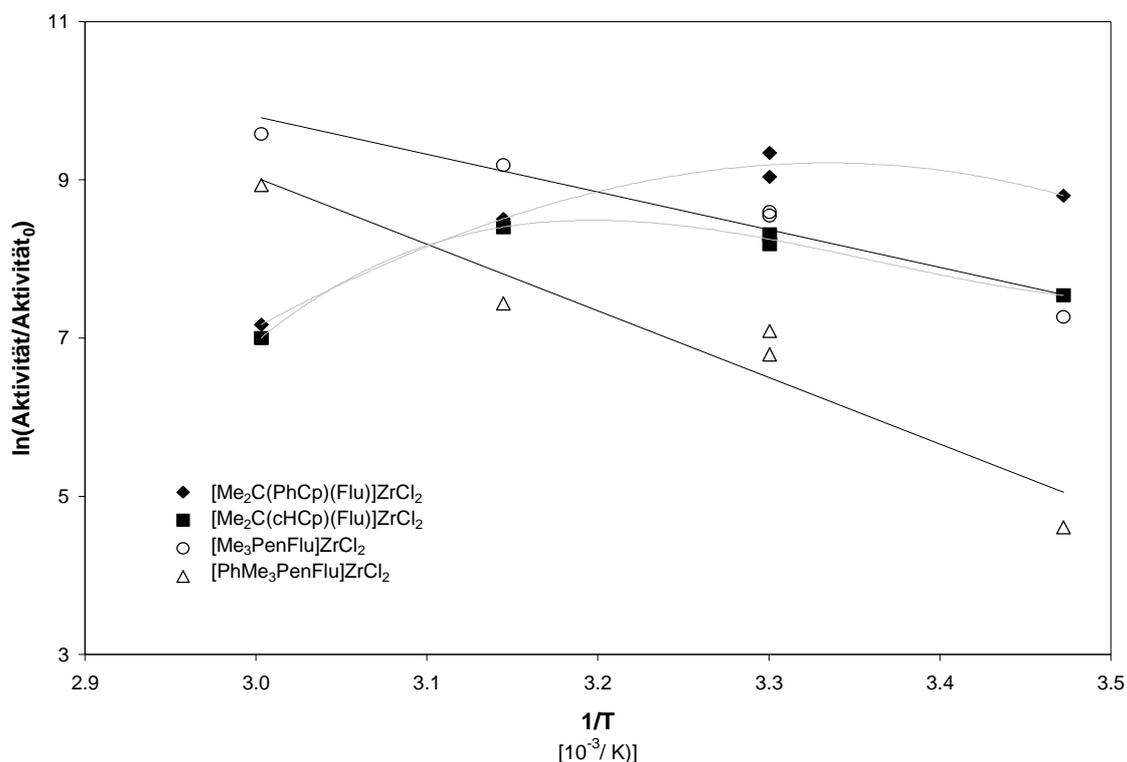


Abbildung 4.2.10: Arrhenius-Diagramm der Polymerisation von Propen

Aus den oben genannten Gründen ist lediglich für die Katalysator **3** und **4** diese Art der Auswertung sinnvoll.

Tabelle 4.2.4: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor bei der Propenpolymerisation

Katalysator	E_a [kJ/mol]	$\ln A_0$ [1]
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (3)	40	24
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (4)	70	34

Die für das System [Me₃PenFlu]ZrCl₂ gefundene Aktivierungsenergie von 40 kJ/mol liegt in guter Übereinstimmung mit Werten der Literatur.^{14, 63} Ungewöhnlich hoch für eine Polymerisation in Lösung ist mit 70 kJ/mol der Wert für Katalysator **4**. Eine Aktivierungsenergie dieser Größe wird üblicherweise bei Polymerisationen in flüssigem Propen beobachtet.⁶⁴

4.2.1.5 Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Polymerisationsaktivität

In Abbildung 4.2.11 ist der Vergleich der Polymerisationsaktivität der Metallocene als Funktion der Monomerkonzentration wiedergegeben.

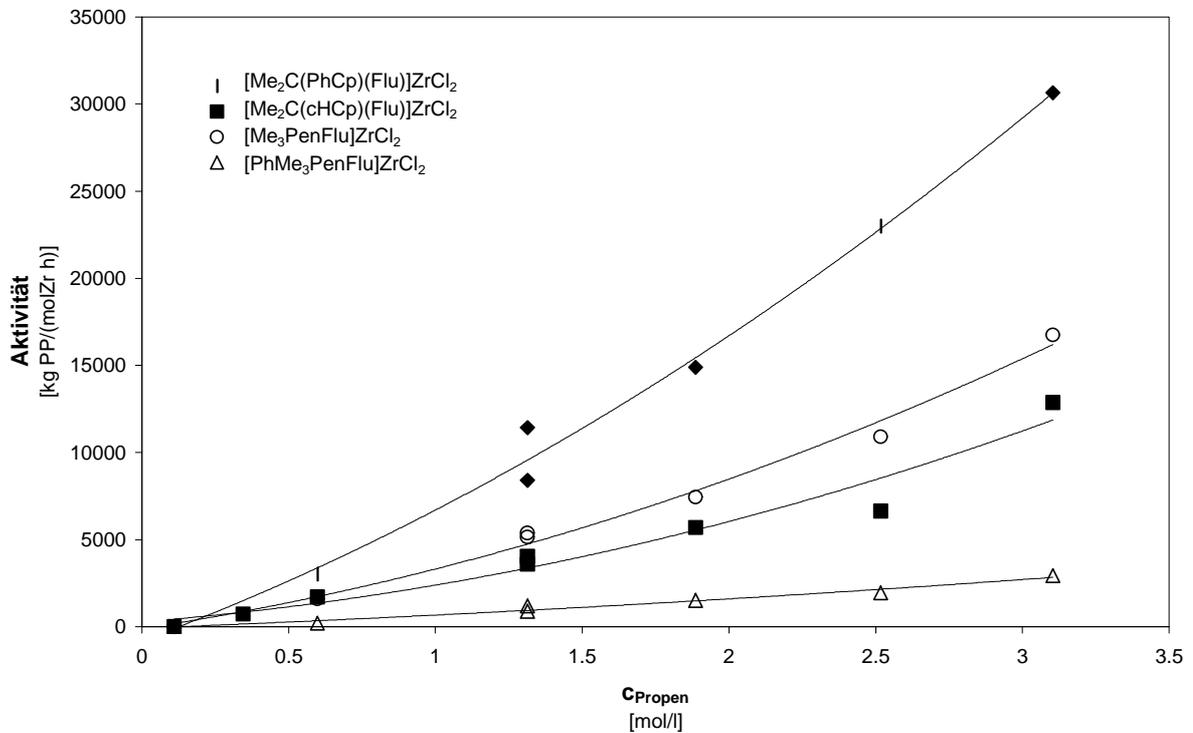


Abbildung 4.2.11: Polymerisationsaktivität als Funktion der Monomerkonzentration

Alle Metallocene zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich einen ähnlichen deutlich ansteigenden Aktivitätsverlauf. Bei niedrigeren Monomerkonzentrationen ändern sich die Steigungen. Deutlicher wird dieser Zusammenhang, wenn, wie in Abbildung 4.2.12, die logarithmierte Aktivität gegen den Logarithmus der Monomerkonzentration aufgetragen wird.

Eine Auftragung dieser Art erlaubt eine Aussage über die Reaktionsordnung der Gesamtpolymerisationsreaktion bezüglich der Propenkonzentration. Dabei wird von dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz der Gleichung 4.2.3 ausgegangen.⁶⁵

$$r_p = k \cdot c_{\text{Zr}}^a \cdot c_{\text{Al}}^b \cdot c_{\text{Propen}}^g$$

Gleichung 4.2.3

Da sowohl die Zirkonium- als auch die MAO- und damit die Aluminium-Konzentration in allen Experimenten konstant gehalten wurden, kann der Ausdruck $k \cdot c_{Zr}^a \cdot c_{Al}^b$ durch die Konstante k' zusammengefaßt werden. Nach Einsetzen in Gleichung 4.2.3 und Logarithmieren erhält man einen linearen Zusammenhang.

$$\log r_p = \log k' + g \cdot \log c_{Propen}$$

Gleichung 4.2.4

Wird nun der Logarithmus der Aktivität als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit r_p gegen den Logarithmus der Monomerkonzentration aufgetragen, so ergibt sich die Reaktionsordnung γ aus der Steigung der linearen Regression.

Tabelle 4.2.5: Reaktionsordnung bezüglich Propen

<i>Metallocen</i>	γ für $c_{Propen} > 0.6 \text{ mol/l}$
[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂ (1)	1.4
[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂ (2)	1.1
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (3)	1.4
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (4)	1.5

Für Monomer-Konzentrationen, die größer sind als 0.6 mol/l, werden Reaktionsordnungen in der Größenordnung von 1.5 gefunden. Lediglich [Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ hat mit 1.1 einen etwas niedrigeren Wert. Diese Ergebnisse stimmen in ihrer Größenordnung sehr gut mit den Meßwerten anderer fluorenylsubstituierter Metallocene überein.^{66, 67}

Für Monomerkonzentrationen, die kleiner sind als 0.6 mol/l, liegt jeweils lediglich ein Meßwert vor. Wird der Wert γ in diesem Bereich abgeschätzt, dann scheint die Reaktionsordnung größer als 1.5, möglicherweise sogar größer als zwei zu sein. Aus diesem Ergebnis sollte nicht geschlossen werden, daß zwei oder mehr Moleküle an einem Wachstumsschritt beteiligt sind, sondern vielmehr, daß die Zahl der aktiven Zentren, die in Gleichung 4.2.4 eingehen nicht konstant ist.⁶⁸

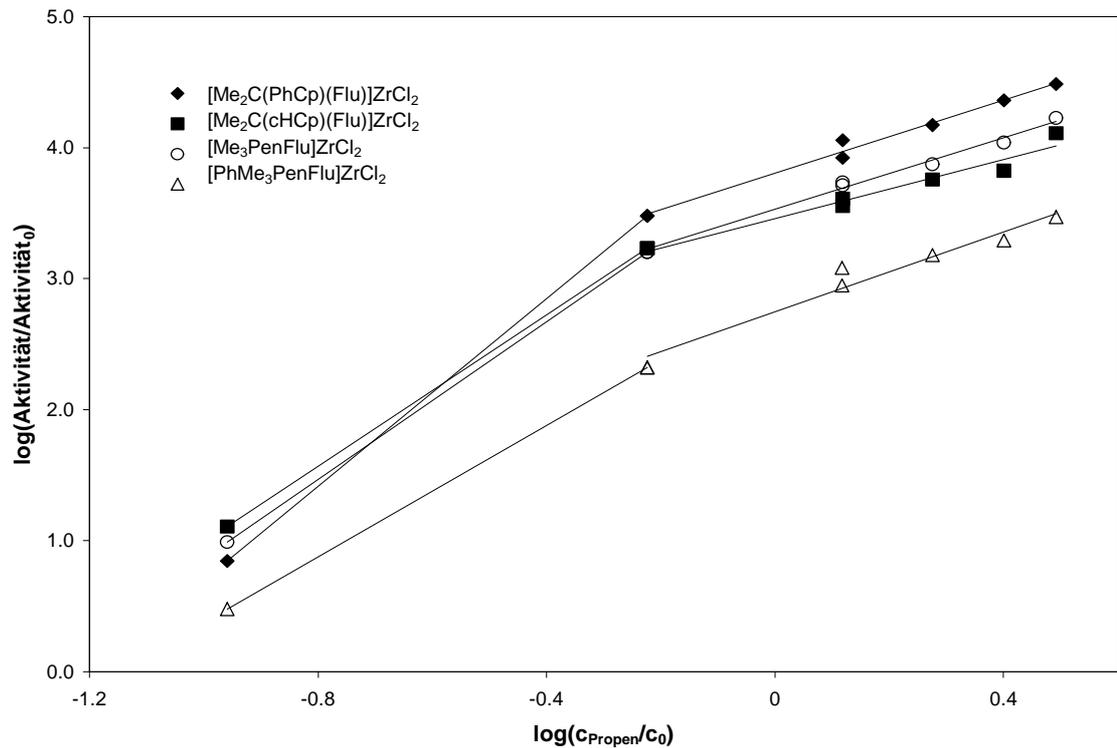


Abbildung 4.2.12: Grafische Darstellung der Logarithmen der Propenkonzentration und Aktivität.

4.2.2 Molekulargewicht

4.2.2.1 Allgemeines

Während die Polymerisationsaktivität eines Katalysators für die technische Einsetzbarkeit relevant ist, bestimmt das Molekulargewicht - neben der Mikrostruktur - entscheidend die physikalischen Eigenschaften des Polymers. Ähnlich wie bei der Katalysatoraktivität wird bei Metallocenkatalysatoren das Molekulargewicht der Polymerisate durch die Polymerisationstemperatur, die Monomerkonzentration, die Ligandensphäre und das Zentralmetall beeinflusst.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n ist durch den Quotienten aus der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion und der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten aller zu einem Kettenabbruch führenden Reaktionen gegeben.

$$P_n = \frac{r_p}{\sum r_i}$$

Gleichung 4.2.5

Neben der als wesentlichste Abbruchreaktion diskutierten β -Hydrid-Eliminierung werden als weitere mögliche Terminierungsmechanismen Übertragungsreaktionen zwischen Katalysator und entweder Monomer (σ -Bindungsmetathese) oder Cokatalysator (Alky austausch) diskutiert.^{69, 70}

Eine weitere interessante Eigenschaft synthetisch erzeugter Makromoleküle ist ihre Polydispersität. Unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der aktiven Zentren während der Polymerisation konstant ist, kann für Polymerisationsgrade die größer als 1000 sind bei der Metallocenkatalyse die Verteilung durch eine Schulz-Flory-Funktion beschrieben werden.

4.2.2.2 Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen

In Tabelle 4.2.6 und Abbildung 4.2.13 sind die viskosimetrischen Molekulargewichte der Propen-Polymerisate aufgeführt.

Vergleicht man die Molekulargewichte der Produkte, dann ist der außergewöhnlich hohe Wert des mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erzeugten Polypropens augenfällig. Mit 480 kg/mol erreicht es ein um den Faktor 16 höheres Molekulargewicht als das in der Literatur häufig als Vergleichssystem herangezogene Polymer des *rac*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$. Auch gegenüber den anderen aufgeführten Metallocenen wird ein um den Faktor drei bis zehn höherer Wert gefunden.

Besonders das Ergebnis, daß Verbindung **3** ein Polymer mit dreifach höherem Molekulargewicht produziert als das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ist bemerkenswert. Die gleichfalls pentalenartige Verbindung **4** liefert mit 260 kg/mol für ein fluorenylsubstituiertes System ebenfalls Polymere hohen Molekulargewichts.

Tabelle 4.2.6: Viskosimetrische Molekulargewichtsmittel der unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polymere

<i>Katalysator</i>		M_v
		[kg/mol]
1	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	60
2	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	70
3	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	480
4	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	260
Vergleichssysteme: ^{58, 55}		
5	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	50
6	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	160
7	<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	30
8	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	80

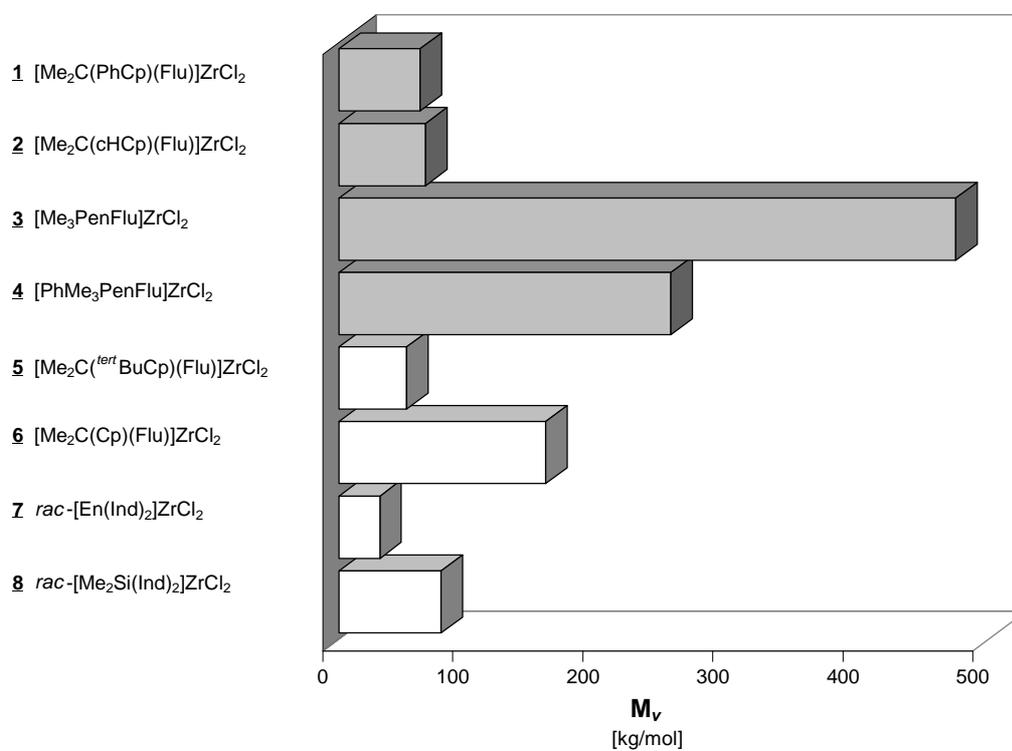


Abbildung 4.2.13: Viskosimetrische Molekulargewichtsmittel (Polymere dargestellt unter Vergleichsbedingungen)

Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen dem hohen Molekulargewicht und der in Abschnitt 4.1.3.2 beschriebenen ungewöhnlichen Metallocen-Geometrie der pentalenartigen Katalysatoren. Da bei dem phenylsubstituierten Zirkonocen **4** die Verkippung der Cyclopentadienyl- gegen die Fluorenylebene weniger stark ausgeprägt ist, sollte die Wirkung auf das Molekulargewicht entsprechend schwächer sein.

Eine, die hohen Molekulargewichte erklärende, Hypothese geht, ähnlich wie bei den 2-methylsubstituierten Bisindenyl-Verbindungen, davon aus, daß die Ligandensphäre des Katalysators die Polymerkette in eine Position drängt, in der eine β -agostische Wechselwirkung der Polymerkette an das Metallzentrum behindert wird. Da dieser Übergangszustand als Ausgangsstufe der β -Hydrideliminierung postuliert wird, würde es bei einer Verringerung der Kettenabbruchswahrscheinlichkeit zu einem höheren Molekulargewicht führen. Mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen sollte diese Hypothese überprüfbar sein.

Bei den nicht-pentalenylverbrückten, fluorenylsubstituierten Metallocenen **1**, **2** und **5** ragen die Substituenten in den Koordinationsraum des Monomers. Dies könnte zu einer Begünstigung der β -agostischen Wechselwirkung und damit zu einer erhöhten Kettenabbruchswahrscheinlichkeit führen. Die deutlich niedrigeren Molekulargewichte der mit diesen Katalysatoren produzierten Polymere scheinen diese Theorie zu bestätigen.

4.2.2.3 Statistische Versuchsplanung: Molekulargewicht

Analog der Aktivität wurde für die Molekulargewichte der Polymere die Signifikanz der Einflußgrößen durch eine statistische Versuchsauswertung beurteilt. Die Meßwerte sind in Tabelle 4.2.7 aufgeführt. In Abbildung 4.2.14 bis Abbildung 4.2.17 werden die berechneten Wirkungsflächen der Gewichtsmittel als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur wiedergegeben. Die dazugehörigen Zielfunktionen sind im Anhang C aufgeführt. In Abbildung 4.2.18 sind die Beobachtung/Prognose- und Paretodiagramme dargestellt.

Tabelle 4.2.7: Zahlen- und Gewichtsmittel (GPC) der Polymere
als Funktion der Temperatur und der Momomerkonzentration

[Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂ (1)					[Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ (2)				
#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]
195	15	1.31	26	41	223	15	1.31	59	84
191	30	1.31	30	44	220	30	1.31	46	65
192	30	1.31	28	41	294	30	1.31	45	63
269	30	1.31	28	42	222	45	1.31	38	53
194	45	1.31	22	33	221	60	1.31	26	39
196	60	1.31	9	17	224	30	0.11	12	16
243	30	0.11	20	30	308	30	0.34	28	41
241	30	0.60	26	39	226	30	0.60	44	62
244	30	1.89	26	39	245	30	1.89	51	71
272	30	2.52	30	44	296	30	2.52	50	69
242	30	3.10	32	47	225	30	3.10	57	79
275	41	2.16	24	41	299	41	2.16	44	61
276	19	2.16	34	54	300	19	2.16	59	83
278	41	0.46	21	35	303	41	0.46	23	32
280	19	0.46	29	48	304	19	0.46	38	53

[Me₃PenFlu]ZrCl₂ (3)					[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂ (4)				
#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]
229	15	1.31	368	508	240	15	1.31	279	416
219	30	1.31	253	385	139	30	1.31	182	265
227	30	1.31	318	428	234	30	1.31	186	268
295	30	1.31	251	350	283	30	1.31	206	297
231	45	1.31	217	304	237	45	1.31	138	198
228	60	1.31	137	192	235	60	1.31	115	159
232	30	0.11	107	150	239	30	0.11	61	90
230	30	0.60	252	353	238	30	0.60	57	113
247	30	1.89	311	425	246	30	1.89	241	348
297	30	2.52	308	417	273	30	2.52	242	353
233	30	3.10	383	503	236	30	3.10	256	373
298	41	2.16	241	336	274	41	2.16	196	281
301	19	2.16	348	484	277	19	2.16	247	353
302	41	2.16	113	160	279	41	0.46	108	153
305	19	2.16	185	267	281	19	0.46	128	172

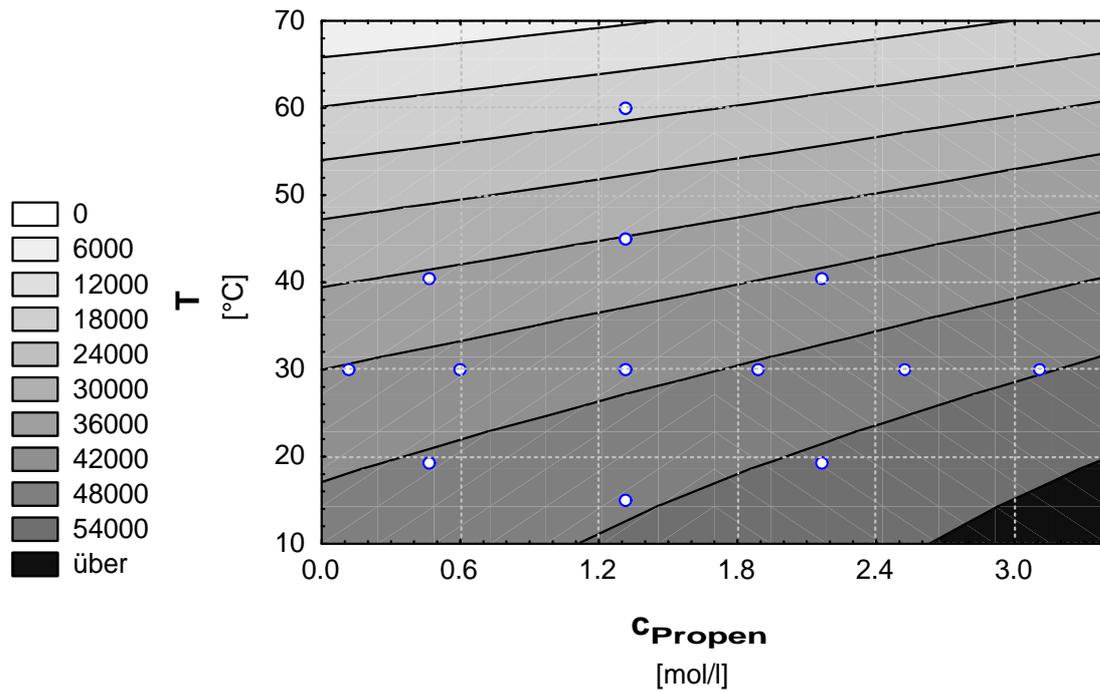


Abbildung 4.2.14: Molekulargewichtsmittel als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$)

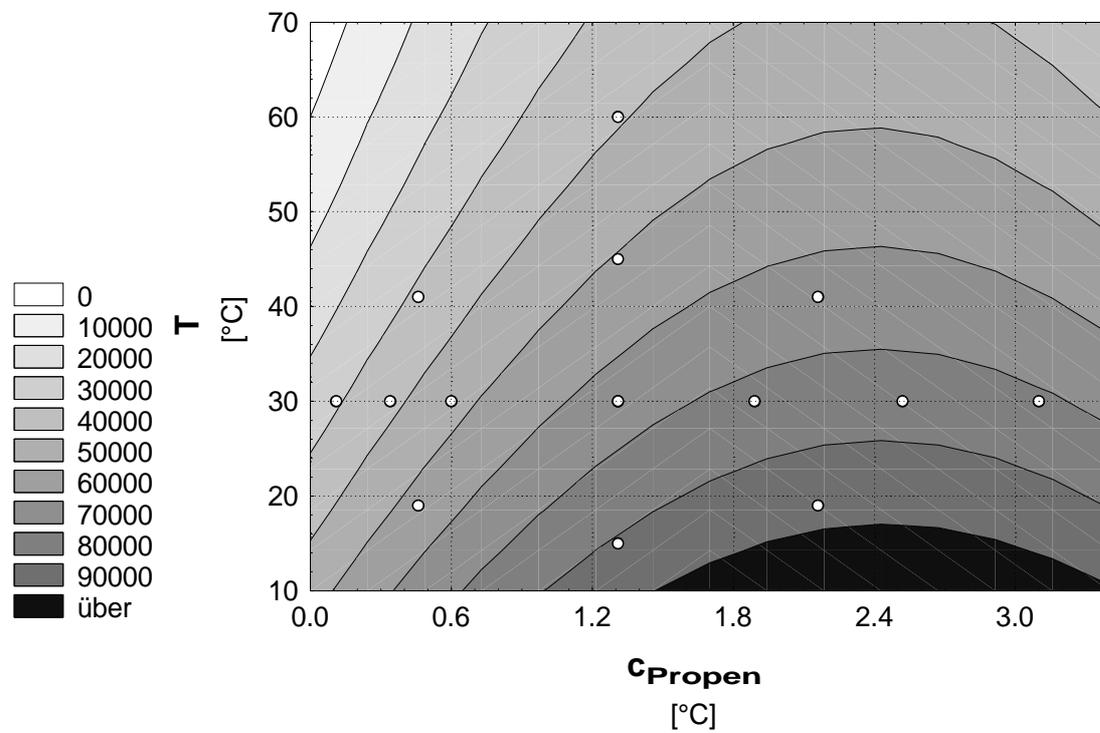


Abbildung 4.2.15: Molekulargewichtsmittel als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$)

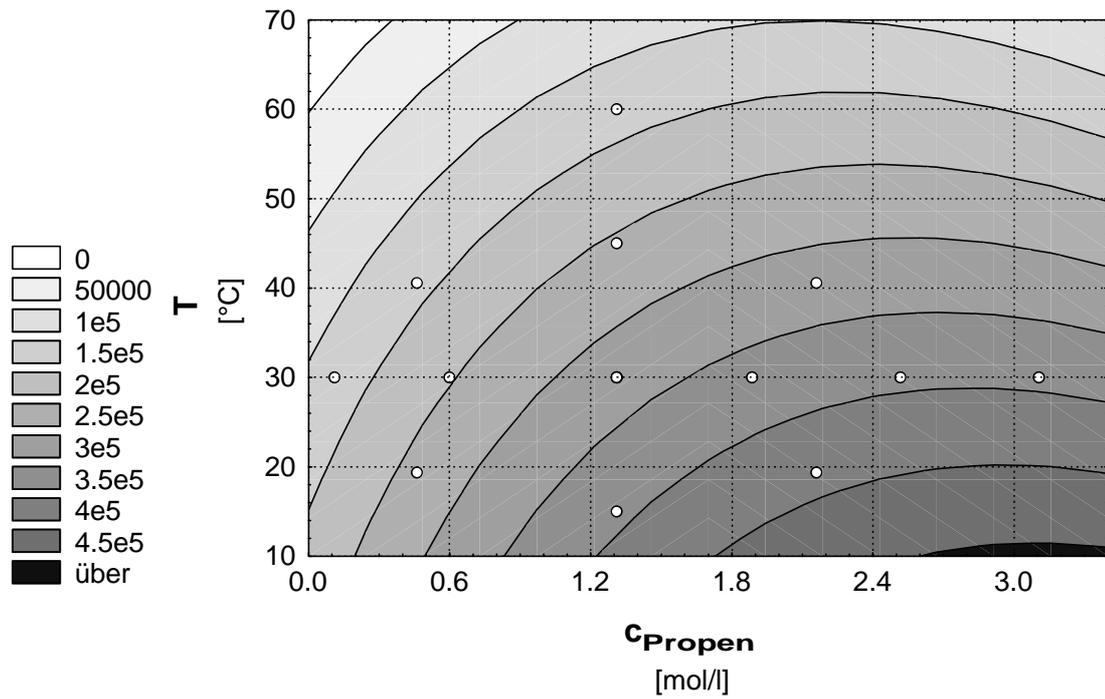


Abbildung 4.2.16: Molekulargewichtsmittel als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$)

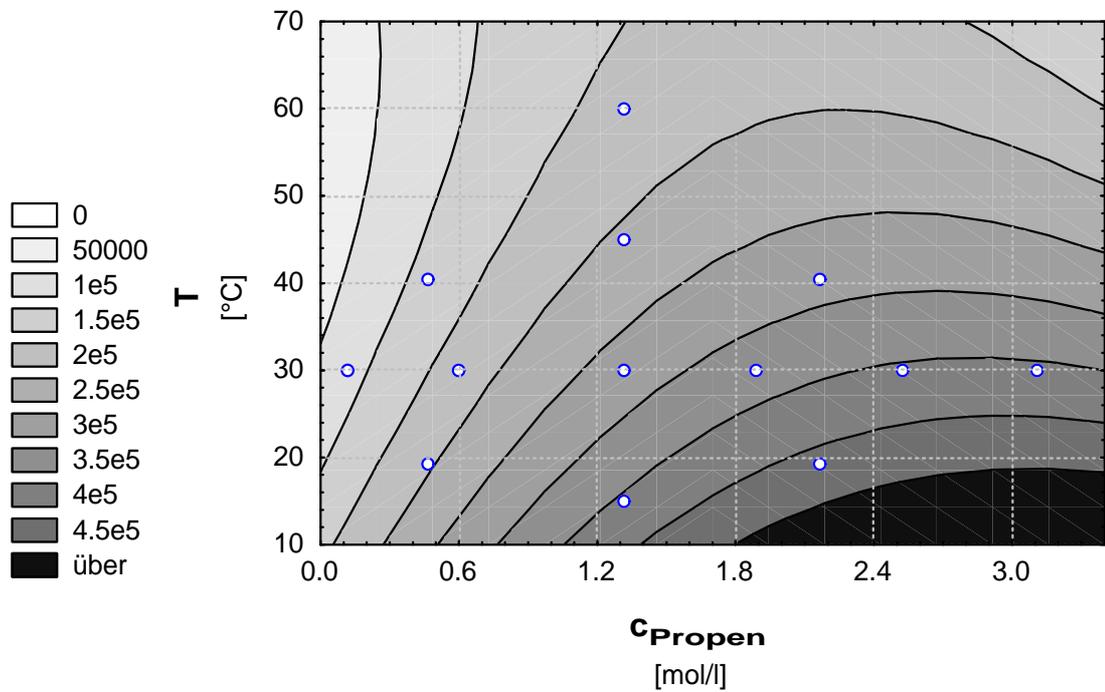
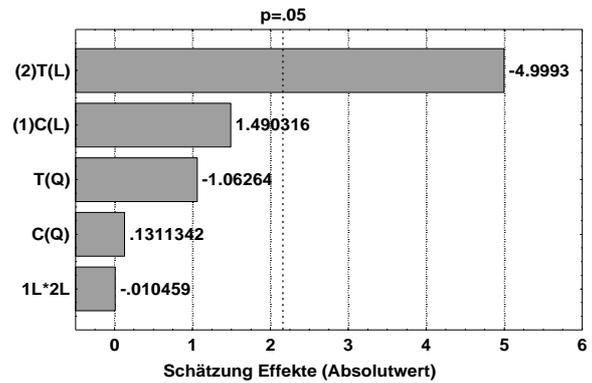
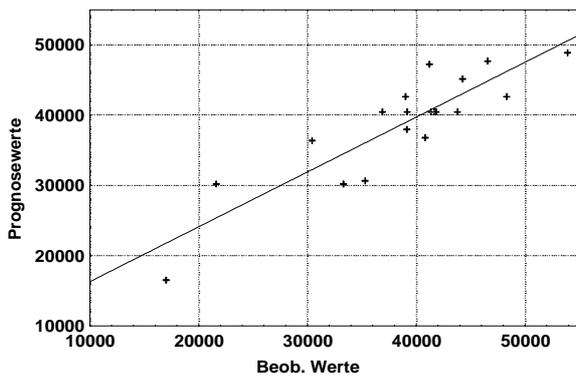


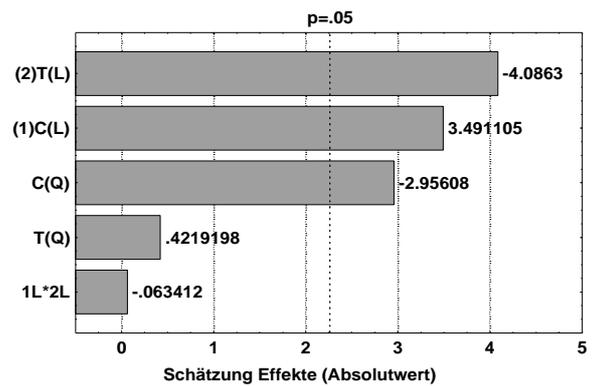
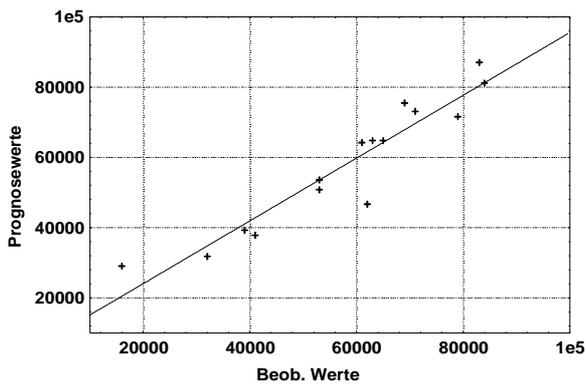
Abbildung 4.2.17: Molekulargewichtsmittel als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropene dargestellt mit $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$)

Abbildung 4.2.18: Beobachtung/Prognose- und Paretdiagramme der statistischen Versuchsauswertung der Molekulargewichtsmittel der Propen-Polymere

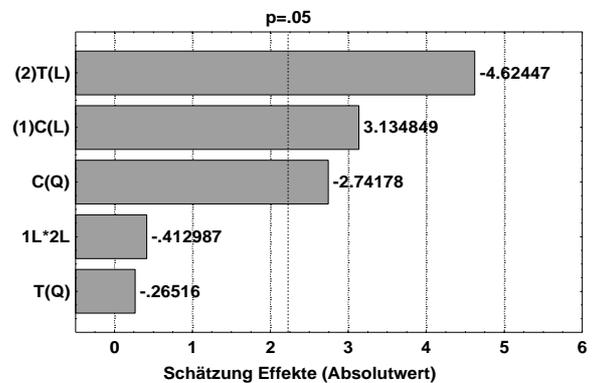
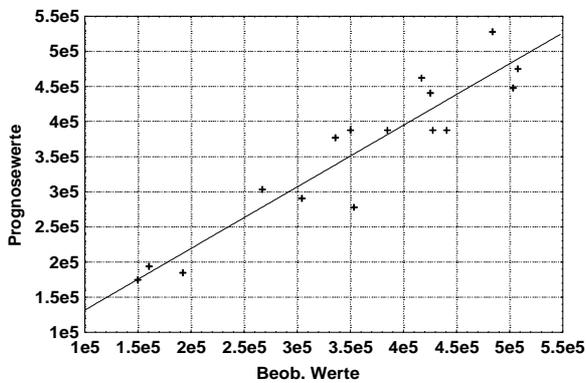
[Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂

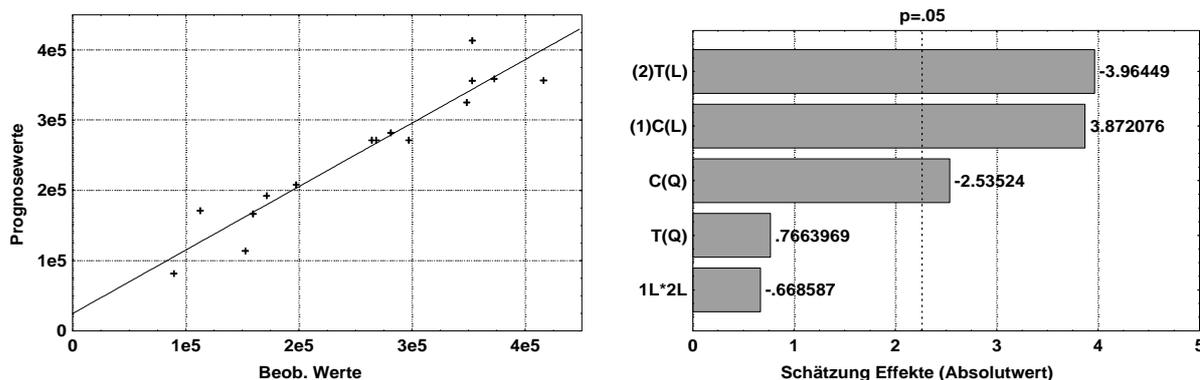


[Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂



[Me₃PenFlu]ZrCl₂



[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂

Für alle Metallocene wird der lineare Term der Polymerisationstemperatur als Haupteffekt gefunden. Abgesehen vom Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, bei dem nur diese Einflußgröße signifikant ist, werden für die anderen Verbindungen jeweils die linearen und quadratischen Terme der Monomerkonzentration als relevant bewertet.

Im folgenden werden die empirisch gefundenen Effekte mit Polymerisationsmodellen verknüpft.

4.2.2.4 Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf das Molekulargewicht der Polymere

In Abbildung 4.2.19 ist der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der mittels GPC bestimmten Gewichtsmittel der in Tabelle 4.2.7 vorgestellten Polymere wiedergegeben. Die Molekulargewichte zeigen eine starke Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur: Im Temperaturbereich von 15 °C bis 60 °C wird ein Abfall des Molekulargewichtsmittels um einen Faktor von etwa 2.5 gefunden.

Kettenabbruchreaktionen werden gegenüber der Kettenwachstumsreaktion bei steigender Temperatur überproportional bevorzugt. Wird die Kettenterminierung von einer der möglichen Abbruchreaktion dominiert, dann sollte sich in einer logarithmischen Auftragung des Molekulargewichtes gegen die reziproke Polymerisationstemperatur, wenn ein Zusammenhang nach einer Arrhenius-Beziehung besteht, eine Gerade ergeben. Dies ist, wie aus der Abbildung 4.2.20 zu ersehen ist, in guter Näherung für die Metallocene **2**, **3** und **4** der Fall. Für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ sind die Abweichungen relativ groß. Die

Berechnung der Arrhenius-Größen der Tabelle 4.2.8 erfolgte mit den aus der GPC bestimmten Zahlenmitteln der Polymere.

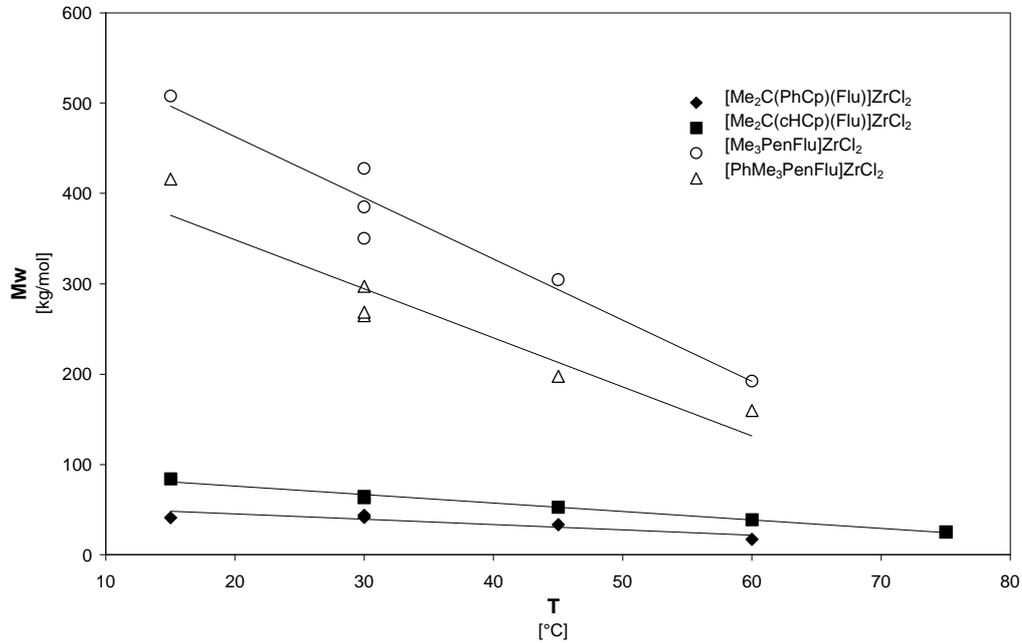


Abbildung 4.2.19: Molekulargewichtsmittel der Polypropene als Funktion der Temperatur

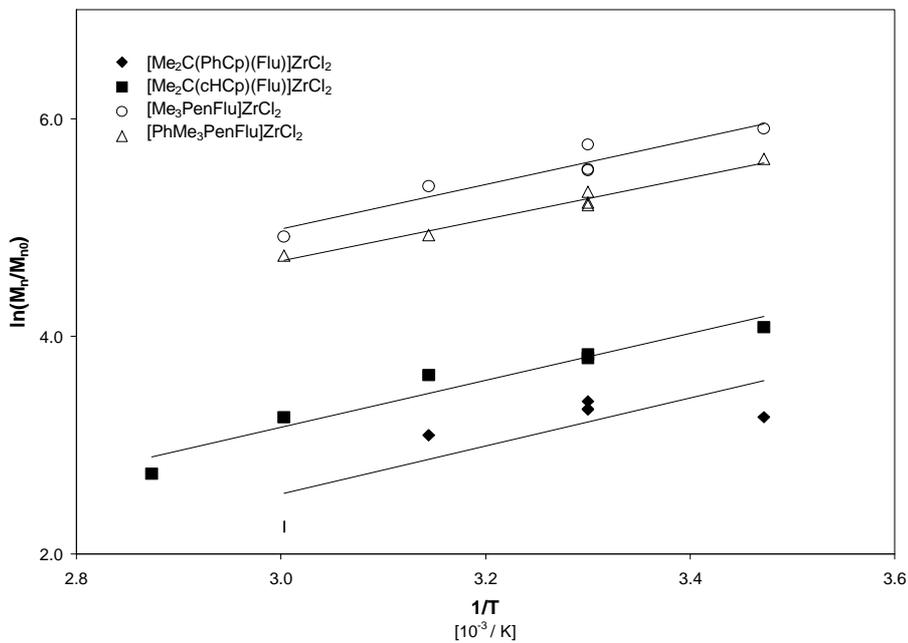


Abbildung 4.2.20: Linearisierte Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Polymerisationstemperatur und dem Molekulargewicht der Polymere.

Aus den ermittelten Werten der Aktivierungsenergie E_a kann nicht auf die Präferenz eines bestimmten Abbruchmechanismus gegenüber anderen möglichen Terminierungen geschlossen werden. Die gefundenen Zahlenwerte der Aktivierungsenergien stimmen in ihrer Größenordnung mit den von Schupfner für Bisindenyl-Zirkonocene ermittelten Werten überein.⁶⁴

Tabelle 4.2.8: Arrhenius-Größen

<i>Katalysator</i>	E_a [kJ/mol]	$\ln A_0$ [1]
[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂ (2)	17.9	3.3
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (3)	17.0	1.1
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (4)	15.8	1.0

4.2.2.5 Der Einfluß der Monomerkonzentration auf das Molekulargewicht der Polymere

Alle Metallocene zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich einen ähnlichen Verlauf (s. Abbildung 4.2.21): Für hohe bis mittlere Monomerkonzentrationen werden Polymere konstanten Molekulargewichts gefunden. Erst ab einer niedrigen Grenzkonzentration sinkt das Molekulargewicht deutlich.

Dieses Ergebnis läßt sich durch die unterschiedliche Abhängigkeit der Kettenwachstums- und -abbruchsreaktion von der Monomerkonzentration verstehen. Während der Kettenwachstums-schritt immer bimolekularer Art und damit Monomerkonzentrationsabhängig ist, kann die Abbruchreaktion auch monomolekularer Art sein. Ab einer Grenzkonzentration bleibt dieses Verhältnis von der Monomerkonzentration unabhängig und es kommt zu keiner weiteren Erhöhung des Molekulargewichts bei zunehmender Konzentration.

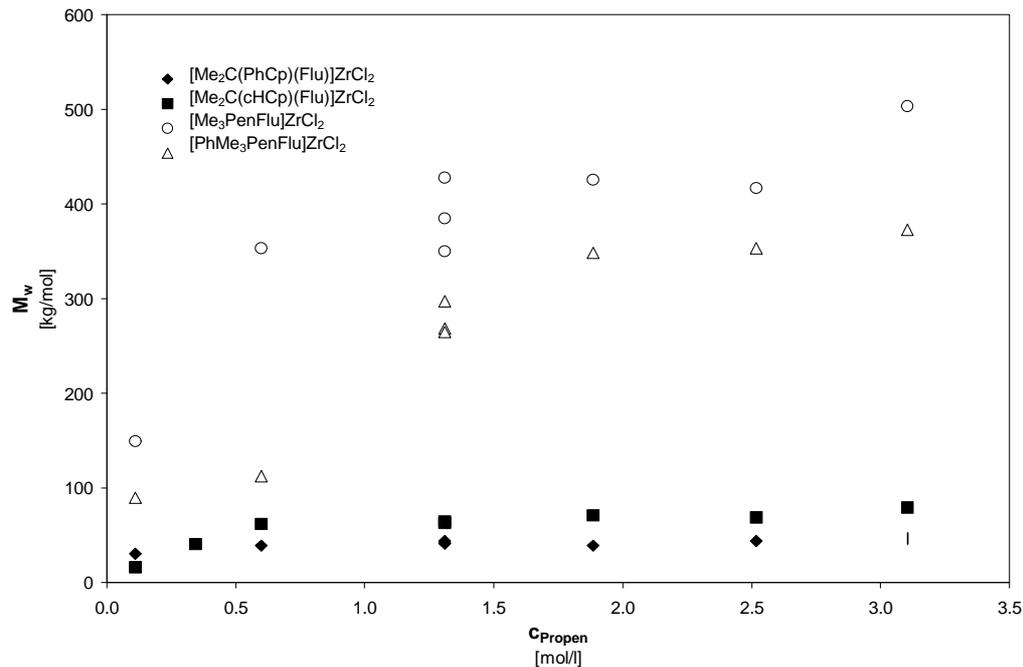


Abbildung 4.2.21: Molekulargewichtsmittel der Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration

In Anlehnung an Brintzinger et al.⁷¹ lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichts durch ein kinetisches Modell beschreiben.⁶⁵ Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Wachstumsreaktion und der Hauptabbruchreaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$r_p = k_p \cdot c_{Zr} \cdot c_{\text{Propen}}$$

Gleichung 4.2.6

$$r_{t,1} = k_{t,1} \cdot c_{Zr} \cdot c_{\text{Propen}}$$

Gleichung 4.2.7

$$r_{t,2} = k_{t,2} \cdot c_{Zr}$$

Gleichung 4.2.8

Dabei wird unterschieden, ob, in einem bimolekularen Prozeß, eine β -H-Übertragung auf das Monomer erfolgt - in diesem Fall ist die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers gleich

eins (Gleichung 4.2.7) - oder ob der Kettenabbruch durch einen β -H-Transfer auf das Metallatom erfolgt - hierbei ist die Reaktionsordnung unabhängig von der Monomerkonzentration (Gleichung 4.2.8). Andere Abbruchmechanismen werden vernachlässigt. Nach Gleichung 4.2.5 ergibt sich der Polymerisationsgrad aus dem Quotienten der Wachstumsreaktion und der Summe der Abbruchreaktionen. Daraus folgt:

$$P_n = \frac{k_p \cdot c_{Zr} \cdot c_{\text{Propen}}}{k_{t,1} \cdot c_{Zr} \cdot c_{\text{Propen}} + k_{t,2} \cdot c_{Zr}}$$

Gleichung 4.2.9

Die in Abbildung 4.2.22 eingezeichneten Trendlinien entsprechen dem nach diesem Modell über die Summe der kleinsten Fehlerquadrate berechneten Ergebnis. Obwohl der generelle Verlauf für alle Metallocene wiedergegeben wird, sind auf Grund der hohen Schwankungsbreite der Meßwerte speziell im Bereich niedriger Monomerkonzentrationen, deutliche Abweichungen vom Modell zu erkennen.

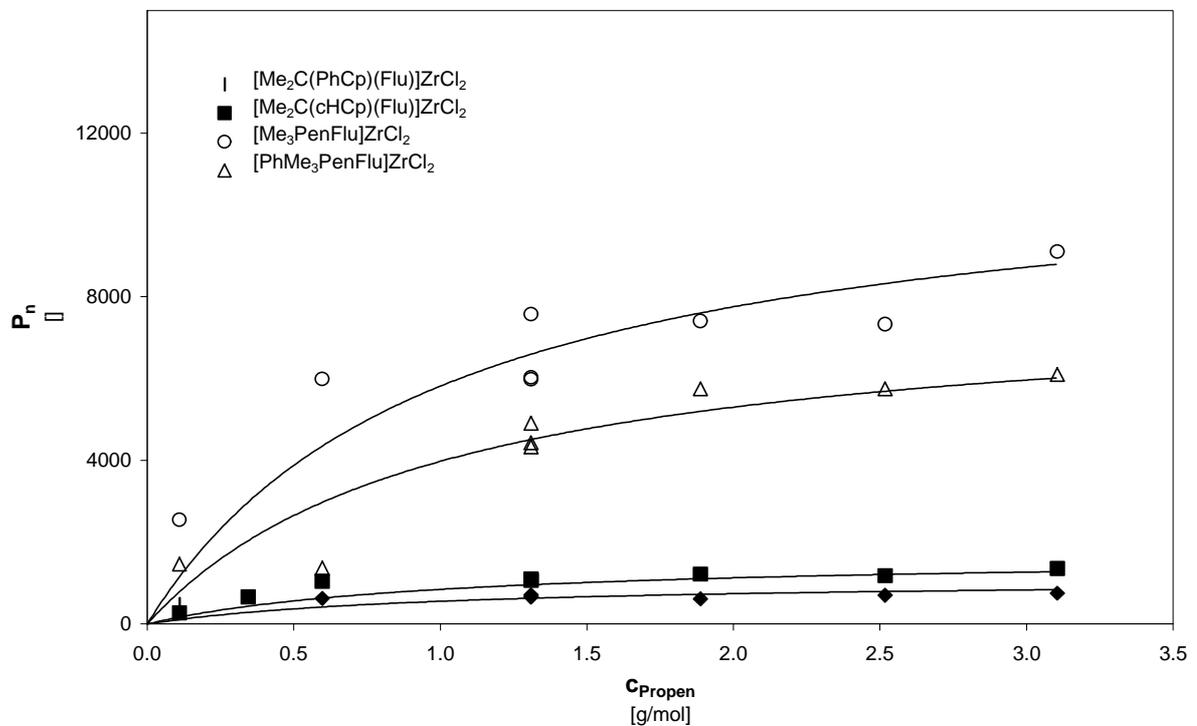


Abbildung 4.2.22: Zahlenmittel der Polymerisationsgrade der Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration sowie die nach Gleichung 4.2.9 angepaßten Kurven

4.2.3 Mikrostruktur

4.2.3.1 Allgemeines

Die Mikrostruktur von Poly- α -olefinen hat einen zentralen Einfluß auf die Polymereigenschaften. Sowohl das Schmelz- und Erweichungsverhalten, die Kristallisierbarkeit als auch die für technische Anwendungen wichtigen Größen wie Festigkeit und Steifigkeit werden direkt von der Struktur der Polymerketten beeinflusst.

Zur Aufklärung der Mikrostruktur hat sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die die stereochemische Anordnung benachbarter Kohlenstoffatome überaus empfindlich analysiert, bewährt. Dabei ist sie zwar nicht in der Lage den Aufbau einzelner Ketten zu bestimmen, aber liefert einen gemittelten Überblick über alle aktiven Kerne einer Probe. Zur Zeit können mit entsprechend empfindlichen Spektrometern Kettensequenzen des Polypropens auf Heptaden-Niveau analysiert werden.

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Methyl-, Methylen- und Methin-Kohlenstoffatome taktischen Polypropens. Tabelle 4.2.9 gibt die von Zambelli publizierte Werte der Verschiebungen der Methylgruppe auf Pentaden-Niveau wieder.⁷² Die Resonanzen der *rmrr*- und *mrrm*-Pentaden überlagern sich und können nur gemeinsam ausgewertet werden.

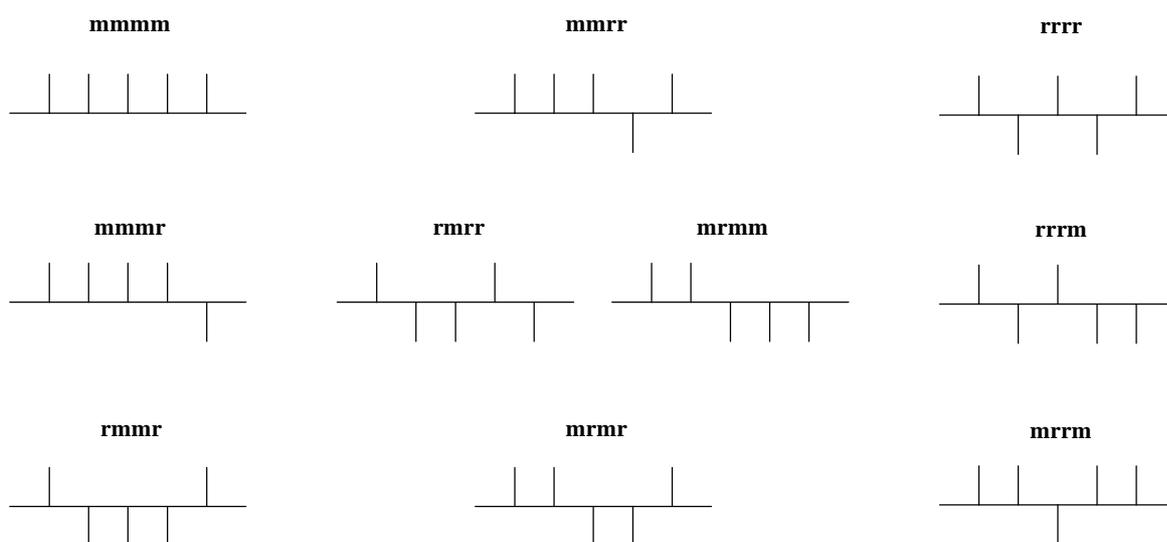


Abbildung 4.2.23: Schema der Polypropen-Pentaden

Tabelle 4.2.9: Chemische Verschiebungen der Methylgruppen der Polypropylenpentaden nach Zambelli⁷²

Pentade	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	rmrr + mrmm	mrmr	rrrr	rrrm	mrrm
[ppm]	21.78	21.55	21.33	21.01	20.85	20.71	20.31	20.17	20.04

Die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren erlauben es auf Grund der Monomersequenzen Polypropylen in unterschiedliche Typen einzuteilen: Neben taktischen und ataktischen Polymeren können auf diese Weise Blockpolymere, in denen sich Bereiche unterschiedlicher Taktizität abwechseln, unterschieden werden.

Zwischen den Grenzfällen ideal iso- und syndiotaktischen Polymers kann als weiterer Spezialfall hemiisotaktisches Polypropylen gestellt werden. Hier ist die Anordnung der ungeradzahigen Methylgruppen ideal isotaktisch, während die geradzahigen Gruppen statistisch angeordnet sind. Abbildung 4.2.24 gibt diese Strukturtypen wieder.

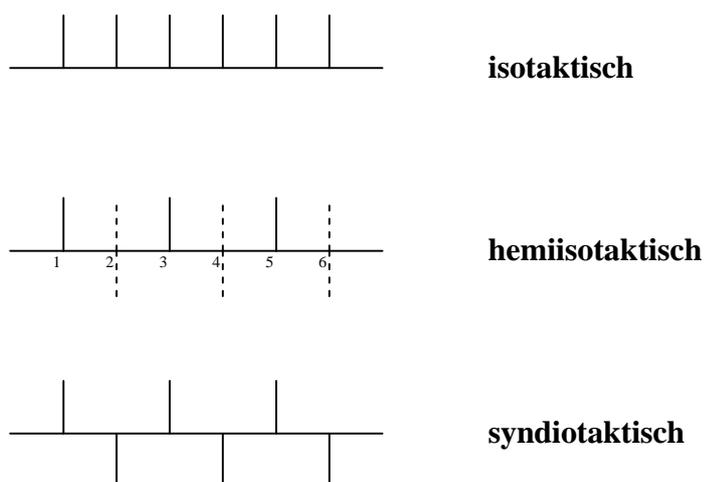


Abbildung 4.2.24: Grenzfälle taktischen Polypropylen

Tabelle 4.2.10 gibt die Pentadenverteilungen ideal iso-, syndio-, hemiiso- und ataktischer Polymere wieder. Aus diesen Werten lassen sich mit Gleichung 4.2.10 und Gleichung 4.2.11 die Zahlenmittel der iso- bzw. syndiotaktischen Sequenzlängen berechnen, die angeben, wie viele Einheiten gleicher Konfiguration statistisch aufeinander folgen:

$$n_{iso} = 1 + \frac{2 \cdot (mmmm + mmmr + rmmr)}{mmrm + mrrm + mmrr}$$

Gleichung 4.2.10

$$n_{syndio} = 1 + \frac{2 \cdot (rrrr + rrrm + mrrm)}{mmrm + mrrm + mmrr}$$

Gleichung 4.2.11

Tabelle 4.2.10: Pentadenverteilung taktischer Polymere

Pentade	mmmm [%]	mmmr [%]	rmmr [%]	mmrr [%]	rmrr + mrrm [%]	mrrm [%]	rrrr [%]	rrrm [%]	mrrm [%]	n _{iso}	n _{syndio}
isotaktisch	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	∞	0
syndiotaktisch	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0	∞
hemiisotaktisch	18.75	12.5	6.25	25.0	0.0	0.0	18.75	12.5	6.25	4	4
ataktisch	6.25	12.5	6.25	12.5	25.0	12.5	6.25	12.5	6.25	2	2

4.2.3.2 Mechanistische Betrachtungen

Welche Mechanismen der Stereokontrolle erklären die Bildung taktischer Polymere? Grundsätzlich werden zwei sehr unterschiedliche Modelle diskutiert: Auf der einen Seite kann die Stereospezifität bezüglich eines prochiralen Substrats ausschließlich durch die Chiralität des Ligandengerüsts des Katalysators bestimmt werden. Bei diesem als „enantiomorphic site control“ bezeichneten Mechanismus spielen die Stereozentren der wachsenden Polymerkette keine Rolle. Es werden Isoblockstrukturen gebildet. Die Mikrostruktur dieser Polymere weisen langen mmmm-Sequenzen auf, die von einzelnen rr-Triaden unterbrochen werden.⁷³

Das Konzept der „chain end control“ geht auf der anderen Seite davon aus, daß die Stereospezifität bei der Insertion durch die Konfiguration des Chiralitätszentrums der zuletzt insertierten Monomereinheit bestimmt wird. Es werden Stereoblockstrukturen gebildet bei denen mmmm-Sequenzen durch einzelne r-Diaden unterbrochen werden.

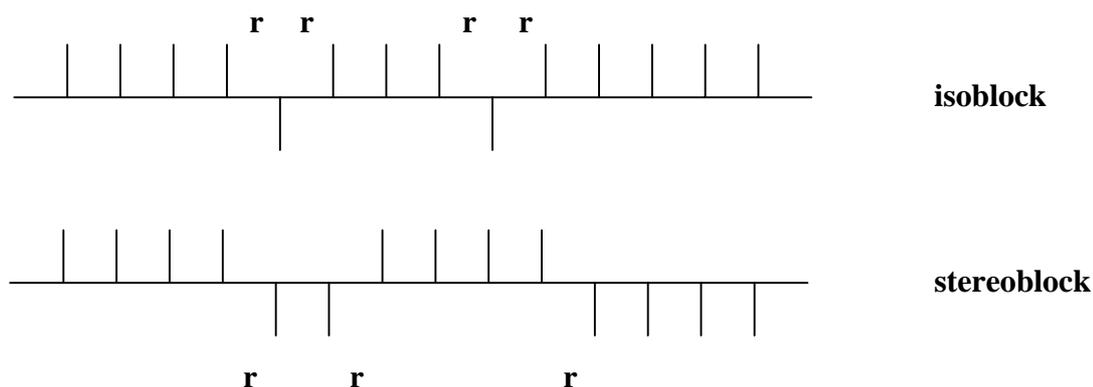


Abbildung 4.2.25: Schema iso- und stereoblockartigen Polypropylen

Die ^{13}C -NMR-Analyse läßt auf Grund der Fehlverteilung eine Zuordnung zu einer der beiden Mechanismen zu, da die „chain end control“ einer Bernoulli- und die „enantiomorphic site control“ einer Markow-Statistik folgt.^{74, 75}

Ein detaillierteres Bild der „enantiomorphic site control“ gibt das Konzept der direkten und indirekten Zentrenkontrolle: Führt die direkte sterische Wechselwirkung des koordinierenden Monomers mit dem Ligandengerüst des Katalysators zu einer enantiofacialen Differenzierung des Monomers, dann spricht man von einer direkten Zentrenkontrolle.^{76, 77, 78} Interagiert im Gegensatz dazu die im Vergleich zum Monomer sehr viel größere, wachsende Polymerkette mit dem Ligandengerüst, so wird diese eine energetisch günstigere Vorzugskonformation einnehmen. Führt die sterische Wechselwirkung der so orientierten Polymerkette mit dem koordinierenden Monomer zur enantiofacialen Differenzierung, so bezeichnet man dies als indirekte Zentrenkontrolle. Beide Konzepte betrachten Grenzfälle. In realen Systemen treten häufig beide Mechanismen gleichzeitig auf („dual control mechanism“).

Ausgehend von der gebildeten Mikrostruktur werden für den eigentlichen Insertionsschritt der Monomereinheiten unterschiedliche Reaktionsabläufe diskutiert: Sowohl für die hoch isospezifischen Bisindenyl-, als auch für den syndiospezifischen Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wird ein streng alternierender Mechanismus postuliert. An eine freie Koordinationsstelle der katalytisch aktiven Spezies koordiniert ein Olefin. Die η^2 -gebundene Monomereinheit wird über einen metallacyclobutanartigen Übergangszustand in die Metallkohlenstoffbindung insertiert. Die um eine Olefineinheit verlängerte Alkylkette wechselt dabei ihre Position, wodurch die vorher durch die Polymerkette besetzte Koordinationsstelle zur neuen, freien Valenz wird.

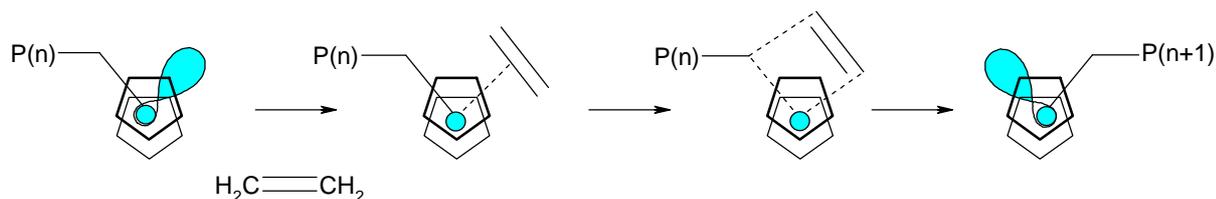


Abbildung 4.2.26: Monomerinsertion nach alternierendem Mechanismus

Ein grundsätzlich anderer Mechanismus wird für den Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und die Bildung des isotaktischen Polypropens postuliert: Bei diesem C_1 -symmetrischen Metallocen unterscheiden sich die beiden Koordinationsstellen A und B.⁸³

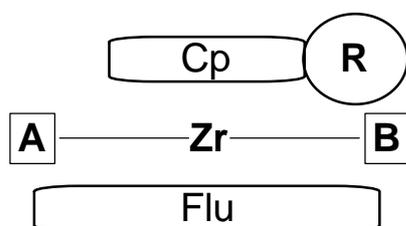


Abbildung 4.2.27: Schematischer Aufbau der C_1 -symmetrischen Metallocene

Während die unsubstituierte Seite einer der Valenzen des $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Zirkonocens entspricht, ragt auf der tert -Butyl-Seite der sterisch sehr anspruchsvolle Substituent in den Koordinationsraum. Dieser Substituent wechselwirkt mit der sterisch ebenfalls anspruchsvollen Polymerkette. Die potentielle Energie des Komplexes, bei der der Substituent und die Polymerkette auf der gleichen Seite sind, ist besonders hoch. Aus diesem Grund verläuft die Insertion einer Monomereinheit nicht unter einem Kettenwechsel in diese sterisch ungünstige Position, sondern die Alkylkette befindet sich nach jedem durchlaufenden Insertionsschritt wieder in der Ausgangslage auf der unsubstituierten Seite. Darüber hinaus führt die tert -Butylgruppe dazu, daß jede der prochiralen Monomereinheiten die gleiche Topizität, also räumliche Orientierung, wie die vorhergehenden einnimmt. Das auf diese Weise gebildete Polymer ist demnach isotaktisch. Für den genauen Ablauf dieses als Retentionsmechanismus bezeichneten Modells werden verschiedene Wege diskutiert: Zum einen wird ein alternierender Mechanismus postuliert, an den sich ein sofortiger Kettenwechsel jeweils ohne Insertion eines Monomers anschließt. Zum anderen wird überlegt, ob die Polymerkette

während der Insertion gar keinen vollständigen Seitenwechsel durchläuft, sondern auf halbem Weg in ihre Ursprungslage zurückkehrt.

Zwei weitere Reaktionen, die bei Polymerisation mit Metallocenen von Bedeutung und für eine Interpretation der Polymerisationsergebnisse wichtig sind, sollen erwähnt werden: Auf der einen Seite wurde von Soga und Kaminsky nachgewiesen, daß neben der regulären 1,2- und der regioirregulären 2,1-Insertion bei homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren die 1,3-Insertion beobachtet werden kann.⁷⁹ Die Isomerisierung einer 2,1-Insertion scheint derzeit die plausibelste Erklärung dieses Phänomens zu sein.⁸⁰ Auf der anderen Seite wird die in Abbildung 4.2.28 dargestellte Reaktion eines Kettenwechsels ohne gleichzeitig erfolgende Monomerinsertion postuliert. Eine derartige Isomerisierung vermag die isolierten Diadenfehler, die in syndiotaktischem Polypropylen beobachtet werden, zu erklären.

Beide Reaktionen sind typischerweise stark von der Monomerkonzentration abhängig. Da sie in Konkurrenz zur normalen Insertionsreaktion stehen, sollten sie bei einem niedrigen Monomerangebot und einer damit verbundenen geringeren Insertionshäufigkeit verstärkt beobachtet werden können.

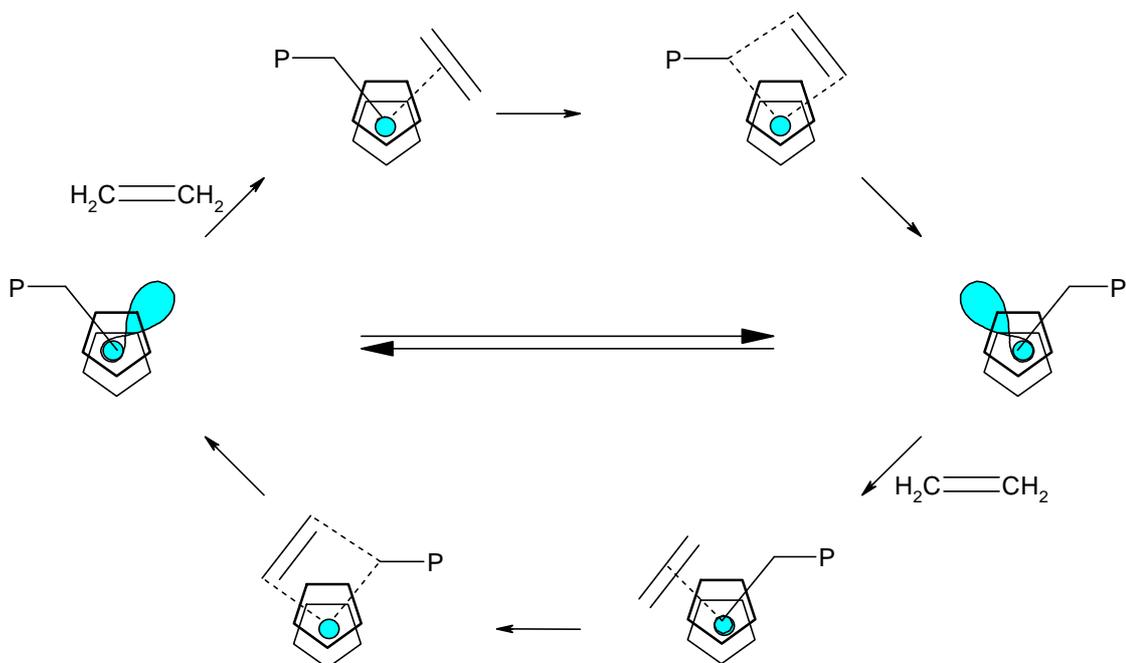


Abbildung 4.2.28: Kettenwachstum und Kettenwechsel ohne Monomereinbau

4.2.3.3 Mathematische Modelle

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt, die ausgehend von mechanistischen Überlegungen die Pentadenhäufigkeiten eines Polymers vorhersagen.^{81, 82, 66, 83} Für die Beschreibung des hemiisotaktischen Polypropens wurde für die Metallocen-Katalyse ein von Farina aufgestelltes Modell angepaßt.²⁰ Es beschreibt einen Katalysator, der neben zwei unterschiedlich stereoselektiven Koordinationen einen streng alternierenden Mechanismus beinhaltet. Die eine Koordinationsstelle - zuständig für den Einbau der ungeradzahigen Monomereinheiten - soll eine vollständige Stereoselektivität haben. Monomereinheiten, die hier in die Polymerkette inseriert werden, sollen alle die gleiche räumliche Orientierung haben. Die Selektivität der zweiten Valenz - zuständig für den Einbau der geradzahigen Monomereinheiten - wird durch den statistischen Parameter α beschrieben, der Werte zwischen null und eins annehmen kann. Dabei bedeutet ein Wert von $\alpha = 1$, daß ein vollständig isotaktisches Polymer gebildet wird. Nimmt α den Wert null an, dann ist die Orientierung der Methylgruppen entlang der Polymerkette entgegengesetzt zu der der anderen Halbseite. Das Polymer ist also syndiotaktisch. Bei $\alpha = 0.5$ erfolgt die Orientierung der Methylgruppen statistisch. Mit gleicher Häufigkeit wird die Methylgruppe in Richtung der stereoselektiv eingebauten oder diesen entgegengesetzt inseriert. Das Polymer ist hemiisotaktisch.

Ein wichtiges Ergebnis der ¹³C-NMR-Analyse eines Polymers, das nach diesem Modell gebildet wird, ist, daß die Häufigkeit der isolierten Diaden den Wert null haben muß. Werden in einem realen Polymer für die Pentaden mrrm, rrrr und rrrr abweichende Werte gefunden, so sind die oben gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt.

Eine Erweiterung des Modells überwindet diese Einschränkung: Im Farina-Modell 2. Ordnung wird der Parameter β eingeführt. Die im vorigen Modell für den Einbau der ungeradzahigen Monomereinheiten zuständige Halbseite ist nicht länger uneingeschränkt stereoselektiv, sondern macht mit der durch β beschriebenen Wahrscheinlichkeit Fehlinsertionen. Die Polymerisation soll weiterhin nach einem streng alternierenden Mechanismus verlaufen. In der Mikrostruktur eines nach diesem Modell gebildeten Polymeres werden auch isolierte Diaden beobachtet. Ein wesentliches Merkmal dieses Modells ist, daß die Wahrscheinlichkeiten zur Bildung dieser drei Pentaden immer gleich sind. Deshalb müssen in einem Poly-

merspektrum die Summe der mmmm- und rrrr-Pentaden, die gemeinsam detektiert werden, gegenüber dem mrmr Signal in einem Verhältnis von zwei zu eins gefunden werden.

Neben diesen sehr einfachen wurden eine Vielzahl weiterer mathematischer Modelle entwickelt. Sie berücksichtigen z.B. neben einer ausschließlichen „enantiomorphic site control“ (Price, 1970)⁸¹ auch Mischformen aus „enantiomorphic site“ und „chain end control“ Mechanismen (Ewen, 1986).⁸² Außerdem wurden Modelle entwickelt, die sehr ähnlich den Farina-Modellen die Selektivität der einzelnen Metallocenseiten berücksichtigen, darüber hinaus aber Parameter einführen, die die Wahrscheinlichkeit eines Kettenwechsels ohne Monomerinsertion beinhalten. Ein Modell dieser Art erlaubt die Vorhersage der isolierten Fehlerpentaden auch in anderen Verhältnissen als zwei zu eins. Ein grundsätzliches Problem der Modelle höherer Ordnung ist, neben der ungeheuren Komplexität - bei einem Modell mit acht Parametern beispielsweise müssen mehr als 1000 Reaktionsgleichungen berücksichtigt werden⁶⁶ -, daß bei einer immer größer werdenden Zahl von Parametern die Gefahr der Überparametrisierung wächst. Aus diesem Grund ist die Beurteilung, ob ein Polymer gemäß eines postulierten Modells gebildet wurde z.T. erst bei einer Polymeranalyse auf dem Heptadenlevel möglich.

4.2.3.4 Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen

Bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C und einer Monomerkonzentration von 1.31 mol/l werden mit den vier neuen Metallocenen Polypropene erhalten, die auf Grund ihrer Mikrostruktur in drei Gruppen eingeteilt werden können (Ergebnisse in Tabelle 4.2.11).

Trotz der strukturellen Unterschiede produzieren die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nahezu das gleiche Polymer. Beide liefern tendenziell syndiotaktisches Polypropen, dessen größte Pentade das rrrr-Signal mit einer relativen Häufigkeit von 33 % ist. Betrachtet man die weitere Mikrostruktur, so wird die große Ähnlichkeit eines Polymers, welches nach einem Farina-Mechanismus gebildet wurde, deutlich. Bei beiden Verbindungen sind wesentliche Voraussetzungen dieses Modells erfüllt: Beide Metallocene haben zwei deutlich unterschiedliche Halbseiten. Außerdem sollte die Polymerisation nach einem weitgehend alternierenden Mechanismus ablaufen. Dafür, daß die zweite Bedingung nicht vollständig erfüllt wird, spricht das Fehlen der mrmr Pentade bei auftretendem

mrrm+rmrr Signal. Wie in Abschnitt 4.2.3.3 erwähnt, sollten sie in einem Verhältnis zwei zu eins auftreten, wenn ein Farina Modell vorliegt.

Ein in seiner Struktur sehr deutlich syndiotaktisches Polymer wird von dem Metallocen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ gebildet. Es darf angenommen werden, daß ein ähnlicher Polymerisationsmechanismus wie bei dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ vorliegt. Durch die in Abschnitt 4.1.3.2 beschriebene Verkippung der Zirkonocen Struktur liegt bei dem pentalensubstituierten Komplex eine geringere Stereokontrolle während der Monomerinsertion vor. Unter gleichen Polymerisationsbedingungen liegt die relative Häufigkeit der rrrr-Pentade des mit dem Metallocen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ produzierten Polymers 10 % niedriger als bei dem der Verbindung **5**.⁵⁵ Die syndiotaktische Sequenzlänge ist demnach nur ein Drittel des mit dem $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erhaltenen Wertes. Wie „moleculare modeling“-Berechnungen, die von Arndt-Rosenau durchgeführt wurden, gezeigt haben, unterscheiden sich die Selektivitäten der beiden Halbseiten des $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ signifikant.⁸³ Während die Orientierung der Monomereinheit bei der Koordination des Propens auf der „geschlossenen Halbseite“ mit einer höheren Selektivität als bei dem unverkippten Metallocen erfolgt, ist die Kontrolle auf der „geöffneten Halbseite“ geringer. Die gesamte Selektivität, die sich aus dem Zusammenspiel beider Valenzen ergibt, ist geringer als bei dem Zirkonocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$; die Syndiotaxie des gebildeten Polymers ist also niedriger.

Ein tendenziell isotaktisches Polymer wird mit dem Metallocen $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erhalten. Mit einer reaktiven Häufigkeit von 58 % ist die mmmm-Pentade die häufigste. Unter Vergleichsbedingungen beträgt die isotaktische Sequenzlänge des Polypropens knapp zehn Monomereinheiten. Mithilfe von „molecular modeling“-Berechnungen war Arndt-Rosenau in der Lage, die Pentadenhäufigkeit in guter Näherung vorherzusagen. Es zeigte sich, daß die Polymerisation wahrscheinlich nach einem Retentions-Mechanismus abläuft. Die Polymerkette befindet sich dabei auf der pentalanylverbrückten Seite des „verkippten“ Metallocens, während die Koordination des Monomers jeweils von der Phenyl-substituierten Halbseite erfolgt. Der Phenyl-Substituent wechselwirkt mit dem koordinierenden Monomermolekül. Da diese Interaktion zu einer bevorzugten Orientierung des Monomers führt, inseriert die Propeneinheit jeweils aus der gleichen stereochemischen Konformation; es entsteht ein isotaktisches Polymer. Wie den Berechnungen entnommen werden konnte, ist der Phenyl-Substituent für eine effiziente Wechselwirkung mit dem Monomer zu klein. Eine sterisch anspruchsvollere Gruppe würde die Stereokontrolle sehr viel effektiver bewirken. Bereits die

entsprechende methylosubstituierte Verbindung sollte bei der Propen-Polymerisation eine Selektivität von mehr als 99 % für eine meso Verknüpfung haben. Das Polymer wäre also hochisotaktisch.

Tabelle 4.2.11: Pentadenhäufigkeiten der unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polymere

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
mmmm [%]	9.6	11.8	0.0	57.5
mmmr [%]	8.8	9.7	0.1	11.4
rmmr [%]	8.1	5.7	3.1	1.9
mmrr [%]	22.7	21.2	5.0	15.7
mrmm+rmrr [%]	2.3	3.8	3.1	0.4
mrrr [%]	0.0	0.0	4.1	0.3
rrrr [%]	32.7	33.5	81.9	2.8
rrrm [%]	11.8	11.5	2.6	3.4
mrrm [%]	4.2	2.9	0.1	6.6
n_{iso}	3.1	3.2	1.5	9.6
n_{syn}	4.9	4.8	14.9	2.6

Wie bereits bei anderen fluorenylsubstituierten Systemen beobachtet wurde, werden auch mit den neuen Metallocenen keine Regiofehler (2,1-oder 3,1-Insertionen^{84, 85}) detektiert. Auf Grund der hohen Molekulargewichte lassen sich außerdem in den ¹³C-Spektren keine Endgruppensignale nachweisen.

In Abbildung 4.2.29 und Abbildung 4.2.30 sind die ¹³C-NMR-Spektren der Propen Polymere die unter Vergleichsbedingungen erhalten wurden abgebildet.

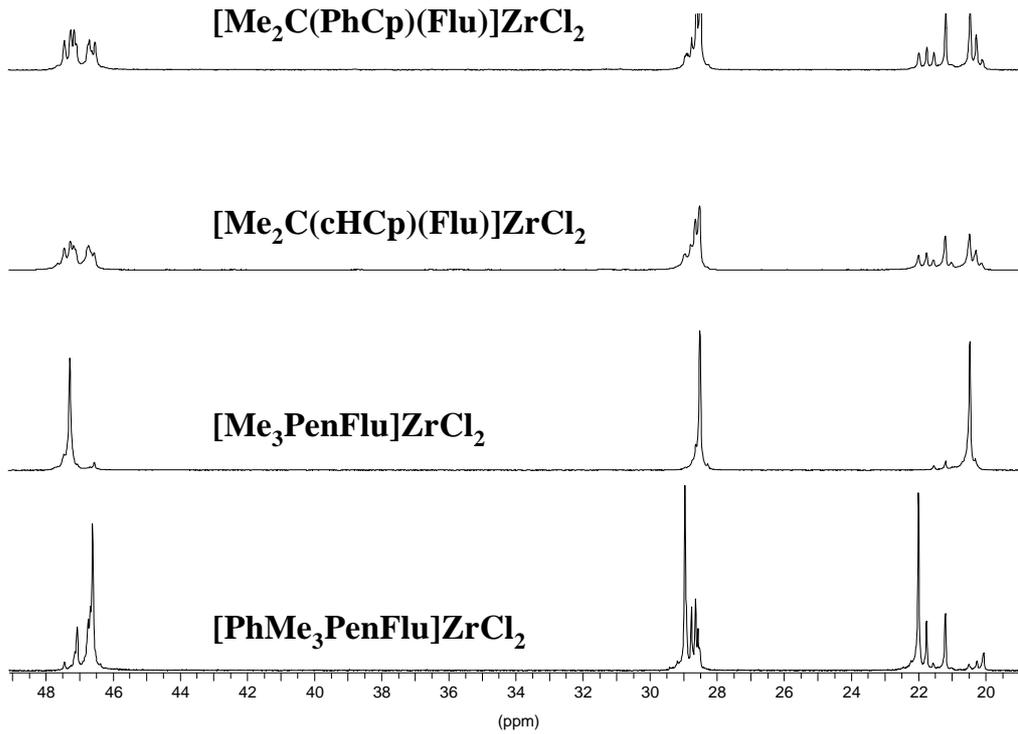


Abbildung 4.2.29: Methyl-, Methylen- und Methinbereich der ^{13}C -Spektren des unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polypropens

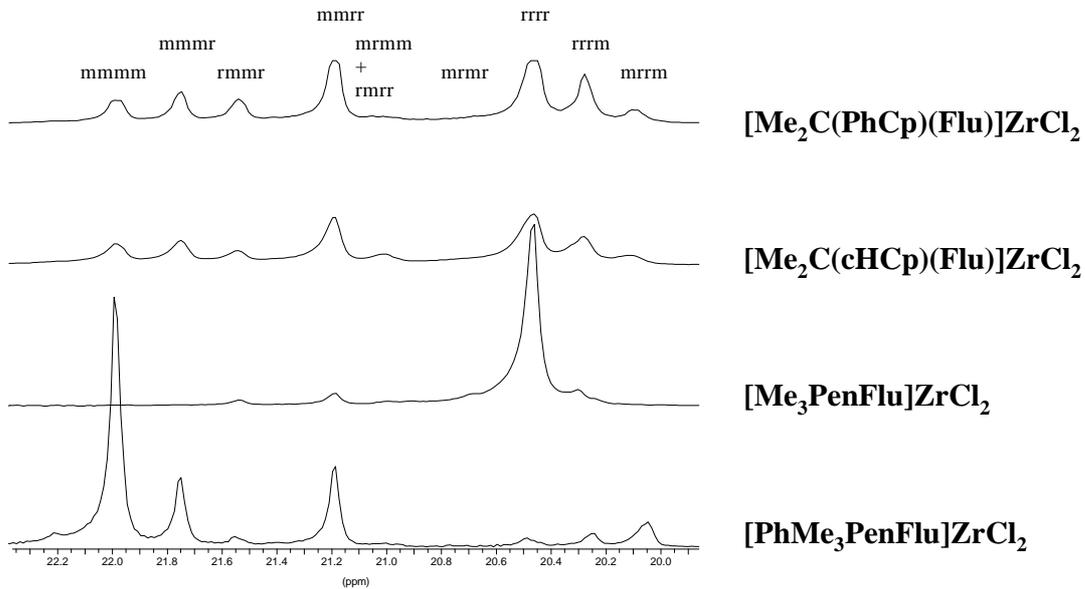


Abbildung 4.2.30: Methylbereich der ^{13}C -Spektren des unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polypropens

4.2.3.5 Statistische Versuchsplanung: Mikrostruktur

Tabelle 4.2.12 gibt die Meßwerte der Mikrostrukturanalyse wieder.

Tabelle 4.2.12: Mikrostruktur der Polymere als Funktion der Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration

#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	mmmm [%]	mmm _r [%]	rmm _r [%]	mmrr [%]	m _r mm + rmrr [%]	mr _r m _r [%]	rrrr [%]	rrrm [%]	mrrm [%]	n _{iso}	n _{syn}
[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂													
195	15	1.31	8.9	8.5	8.6	22.8	2.3	0.2	31.4	12.9	4.4	3.0	4.8
188	30	1.31	9.6	8.6	8.0	23.6	1.9	0.0	32.9	11.7	3.9	3.1	4.8
192	30	1.31	9.8	8.9	8.1	22.1	2.2	0.0	34.0	10.7	4.2	3.2	5.0
269	30	1.31	9.5	8.8	8.0	22.5	2.7	0.0	31.2	12.9	4.4	3.1	4.8
193	45	1.31	10.7	9.5	7.4	23.1	2.9	0.0	30.5	11.6	4.3	3.1	4.6
196	60	1.31	11.5	10.6	6.6	22.1	5.4	0.0	25.8	12.8	5.2	3.1	4.2
243	30	0.11	10.0	9.8	7.0	21.5	5.2	1.8	28.7	12.2	4.0	2.9	4.2
241	30	0.60	9.2	8.7	8.0	22.3	2.7	0.0	32.5	12.4	4.2	3.1	4.9
244	30	1.89	9.4	8.5	8.0	23.8	1.7	0.0	32.3	12.1	4.2	3.0	4.8
272	30	2.52	9.9	8.9	8.4	22.7	1.8	0.0	31.0	12.9	4.5	3.2	5.0
242	30	3.10	9.4	8.5	7.6	23.7	0.9	0.0	32.4	12.7	4.8	3.1	5.1
275	41	2.16	10.0	9.0	7.3	25.8	1.6	0.0	29.8	12.4	4.3	2.9	4.4
276	19	2.16	8.7	8.2	8.4	23.0	1.0	0.0	33.4	12.9	4.4	3.1	5.2
278	41	0.46	9.7	9.6	7.1	23.3	4.0	0.0	28.3	13.2	4.8	2.9	4.4
280	19	0.46	9.3	9.7	6.7	22.5	5.5	1.0	28.6	11.9	4.8	2.8	4.1
[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂													
223	15	1.31	10.4	8.0	7.4	20.3	3.1	0.9	37.0	10.2	2.6	3.1	5.1
220	30	1.31	11.8	9.7	5.7	21.2	3.8	0.0	33.4	11.5	2.9	3.2	4.8
222	45	1.31	16.0	11.2	4.7	23.1	5.3	1.4	24.1	10.5	3.7	3.1	3.6
221	60	1.31	22.4	13.2	3.9	22.5	6.2	1.6	13.9	11.1	5.3	3.6	3.0
306	75	1.31	28.5	15.8	3.3	19.1	8.1	1.5	7.9	10.8	5.1	4.3	2.7
224	30	0.11	25.2	14.7	2.9	21.6	7.0	1.1	10.4	9.5	7.6	3.9	2.9
308	30	0.34	13.7	12.8	4.6	21.0	7.2	0.7	21.3	13.5	5.2	3.1	3.8
226	30	0.60	11.7	11.4	5.3	20.3	5.9	0.0	26.6	13.7	5.2	3.2	4.5
245	30	1.89	9.5	10.3	6.9	21.0	4.0	0.0	30.6	13.8	4.0	2.9	4.4
296	30	2.52	8.8	9.3	6.8	21.8	3.4	0.0	31.4	14.0	4.6	2.8	4.5
225	30	3.10	10.8	9.8	6.8	21.1	3.5	0.0	31.6	12.8	3.7	3.0	4.3
299	41	2.16	10.9	11.1	6.0	21.0	5.0	0.9	26.4	13.6	5.1	3.1	4.3
300	19	2.16	8.2	8.3	7.8	20.6	3.4	0.9	33.5	13.6	3.8	2.9	5.1
303	41	0.46	16.3	13.8	4.4	20.8	7.6	0.9	18.0	12.2	6.0	3.4	3.5
304	19	0.46	8.8	9.7	6.1	20.1	4.9	2.2	29.1	14.2	4.8	2.8	4.5

Tabelle 4.2.12 (Fortsetzung): Mikrostruktur der Polymere als Funktion der Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration

#	T [°C]	C _{Propen} [mol/l]	mmmm [%]	mmmr [%]	rmmr [%]	mmrr [%]	mrrm + rrrr [%]	mrrr [%]	rrrr [%]	rrrm [%]	mrrm [%]	n _{iso}	n _{syn}
[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂													
229	15	1.31	0.0	0.8	2.3	5.6	2.9	7.3	79.2	1.8	0.0	1.4	11.2
218	30	1.31	0.0	0.1	3.6	5.3	3.4	3.8	81.9	1.8	0.1	1.6	14.4
227	30	1.31	0.0	0.1	2.5	4.7	2.8	4.3	82.0	3.4	0.2	1.4	15.4
231	45	1.31	0.0	0.7	2.6	5.2	5.8	1.1	79.7	4.8	0.2	1.5	15.0
228	60	1.31	0.0	1.5	3.0	6.5	6.8	4.3	71.8	5.6	0.5	1.5	9.8
232	30	0.11	0.0	0.9	2.3	5.4	5.4	4.9	73.1	7.9	0.1	1.4	11.3
230	30	0.60	0.0	0.8	3.0	5.3	4.9	5.2	77.7	3.1	0.0	1.5	11.5
247	30	1.89	0.0	0.4	2.4	4.6	3.9	3.1	80.7	4.8	0.1	1.5	15.9
297	30	2.52	0.0	0.0	2.8	4.9	2.9	2.5	84.6	2.4	0.0	1.6	18.0
233	30	3.10	0.0	0.6	2.8	5.4	2.4	2.8	81.6	4.0	0.3	1.7	17.2
298	41	2.16	0.0	1.6	2.6	5.6	4.6	3.4	78.8	3.3	0.0	1.6	13.1
301	19	2.16	0.0	0.0	2.4	4.4	4.6	2.7	83.6	2.3	0.0	1.4	15.7
302	41	0.46	0.0	0.7	2.4	5.2	5.2	1.8	79.2	5.1	0.3	1.5	14.8
305	19	0.46	0.0	1.9	2.2	5.1	5.0	6.8	75.1	3.9	0.1	1.5	10.4
[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂													
240	15	1.31	53.9	14.3	1.7	16.7	1.0	0.1	2.2	2.8	7.4	8.9	2.4
140	30	1.31	57.9	10.9	2.0	15.2	0.5	0.3	3.1	3.5	6.7	9.9	2.7
234	30	1.31	57.1	11.9	1.7	16.2	0.4	0.4	2.5	3.3	6.6	9.3	2.4
237	45	1.31	53.9	12.7	2.4	16.1	0.9	0.8	3.3	3.4	6.6	8.7	2.5
235	60	1.31	53.3	12.5	2.2	17.4	1.0	0.6	2.8	3.5	6.7	8.2	2.4
239	30	0.11	55.9	12.9	1.7	16.6	0.8	0.3	1.9	3.0	6.9	9.0	2.3
238	30	0.60	55.8	11.6	1.8	16.6	0.8	0.6	2.8	3.6	6.4	8.7	2.4
246	30	1.89	57.7	11.2	2.0	15.7	0.7	0.7	2.7	3.3	6.0	9.3	2.4
273	30	2.52	55.3	11.6	2.1	15.6	1.2	0.9	3.3	3.4	6.8	8.8	2.5
236	30	3.10	56.6	12.4	2.0	16.1	0.3	0.0	2.4	3.3	6.9	9.6	2.5
274	41	2.16	57.2	11.9	1.9	15.4	0.7	0.3	2.6	3.7	6.3	9.7	2.5
277	19	2.16	53.0	11.9	1.8	19.6	0.2	0.1	3.3	3.4	6.7	7.7	2.3
279	41	0.46	51.3	13.3	2.6	17.1	1.7	0.1	3.2	3.7	7.1	8.1	2.5
281	19	0.46	50.8	13.4	3.1	18.3	0.4	0.0	3.6	3.1	7.3	8.2	2.5

Aus diesen Ergebnissen wurden die Wirkungsflächen der mittleren Sequenzlängen der Polymere als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur berechnet (Abbildung 4.2.32 bis Abbildung 4.2.34; dazugehörige Zielfunktionen sind in Anhang C). Die Abbildung 4.2.35 faßt die Beobachtung/Prognose- und Paretodiagramme zusammen.

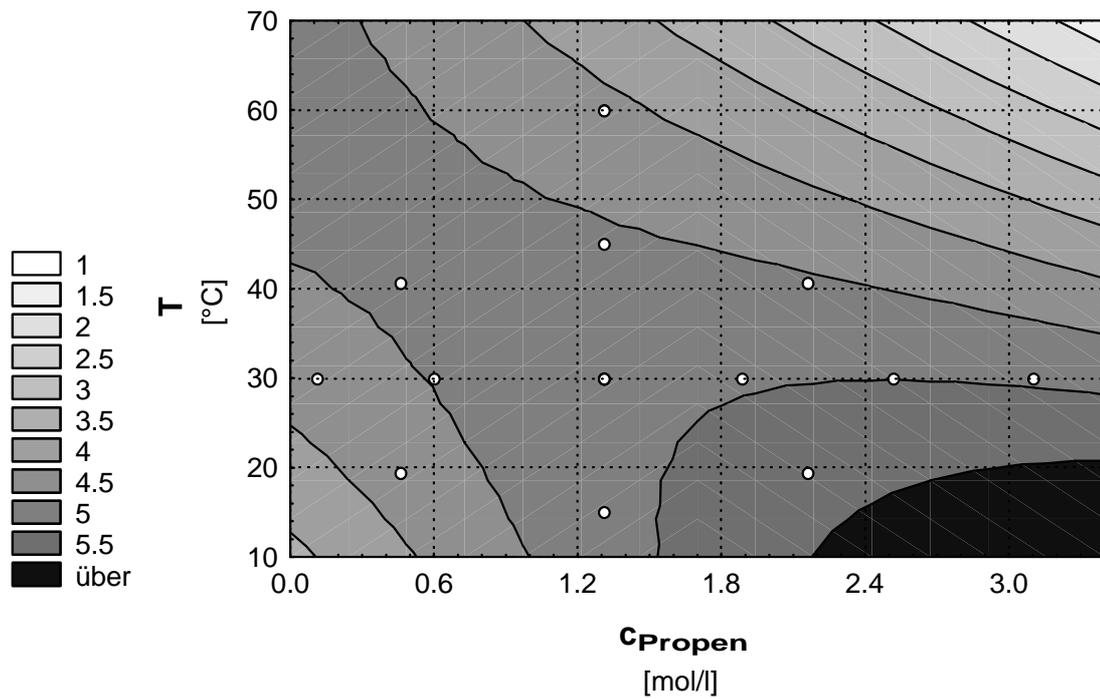


Abbildung 4.2.31: Wirkungsfläche der syndiotaktischen Sequenzlänge als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropylen dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$)

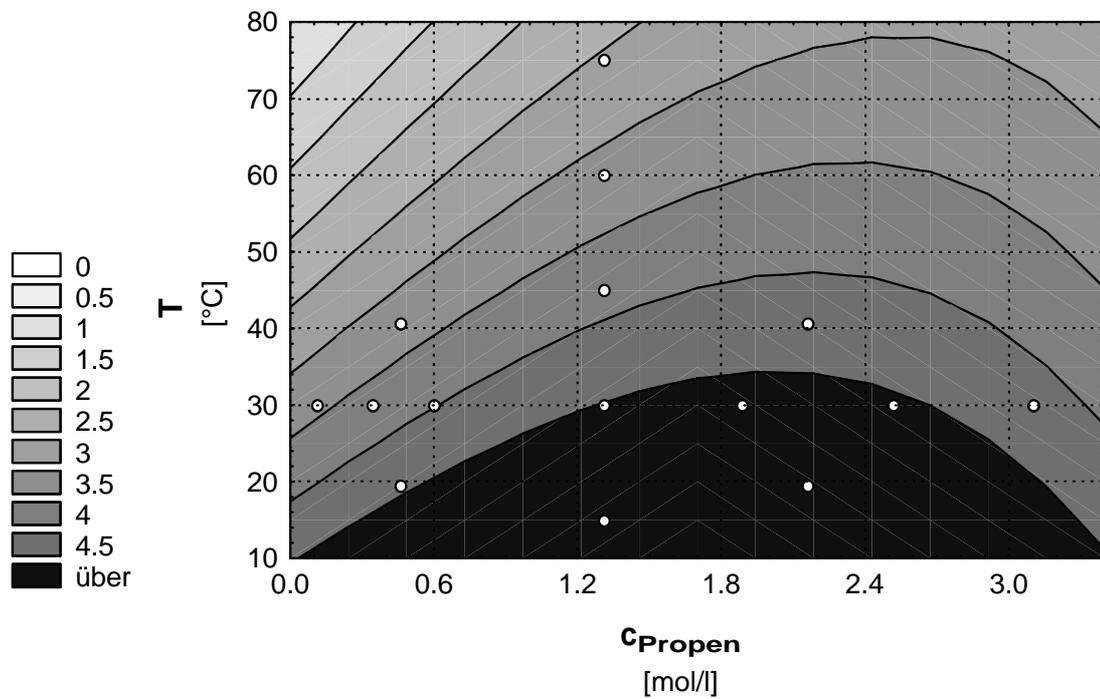


Abbildung 4.2.32: Wirkungsfläche der syndiotaktischen Sequenzlänge als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropylen dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$)

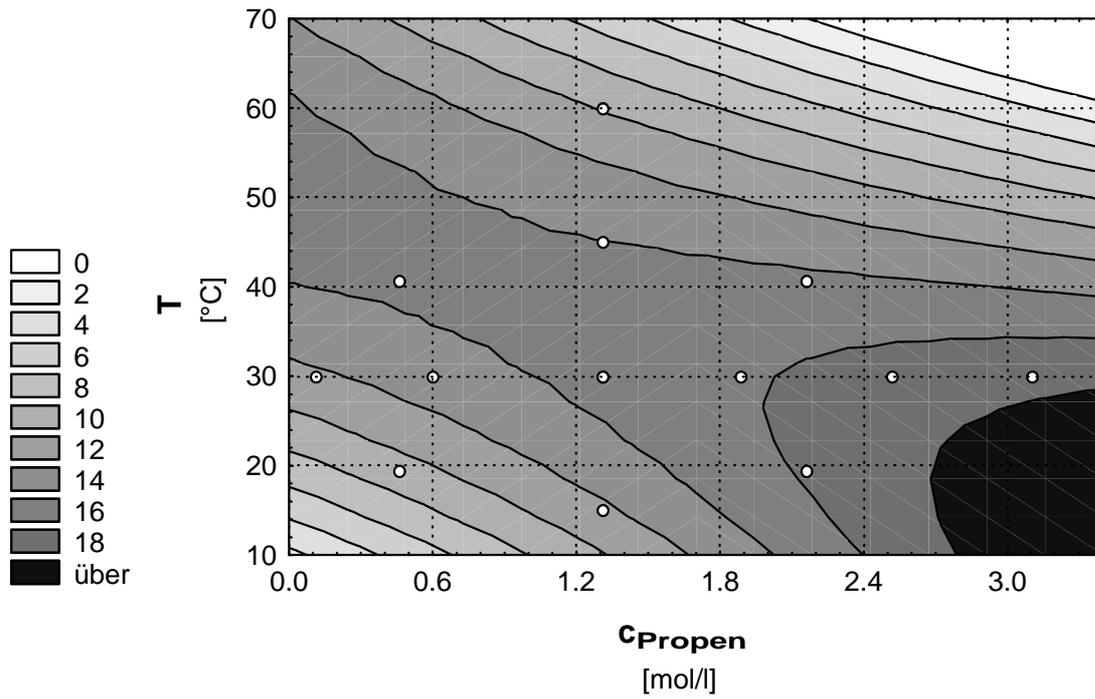


Abbildung 4.2.33: Wirkungsfläche der syndiotaktischen Sequenzlänge als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropen dargestellt mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$)

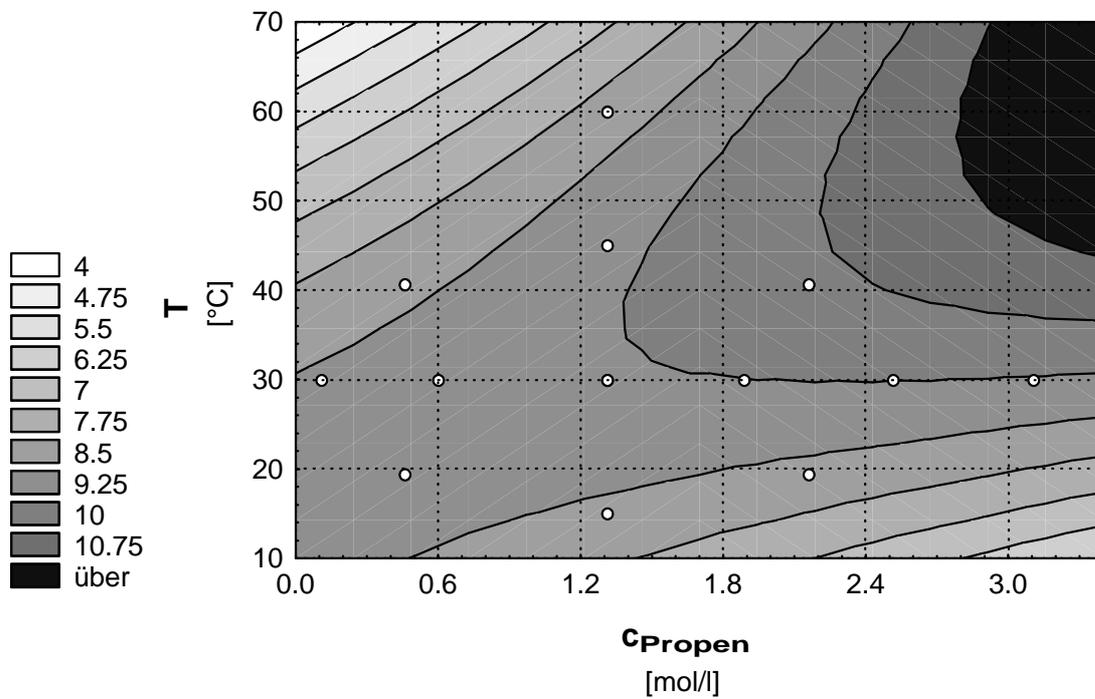
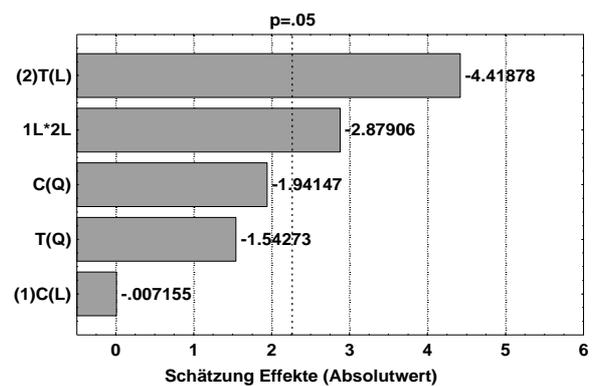
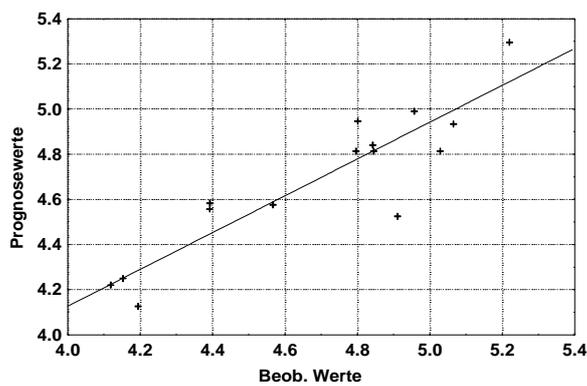


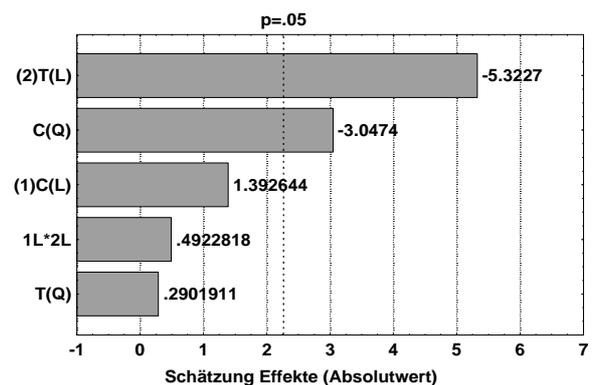
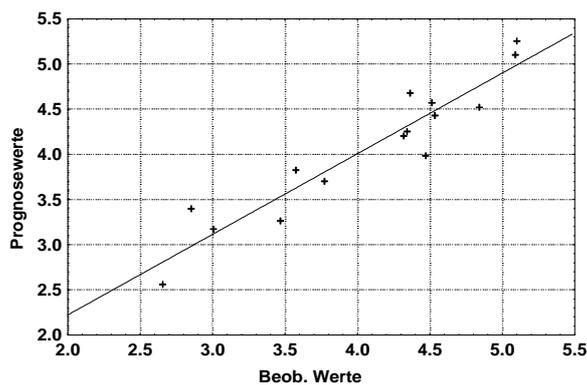
Abbildung 4.2.34: Wirkungsfläche der isotaktischen Sequenzlänge als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur (Polypropen dargestellt mit $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$)

Abbildung 4.2.35: Beobachtung/Prognose- und Paretdiagramme der statistischen Versuchsauswertung der mittleren Sequenzlängen der Propen-Polymere

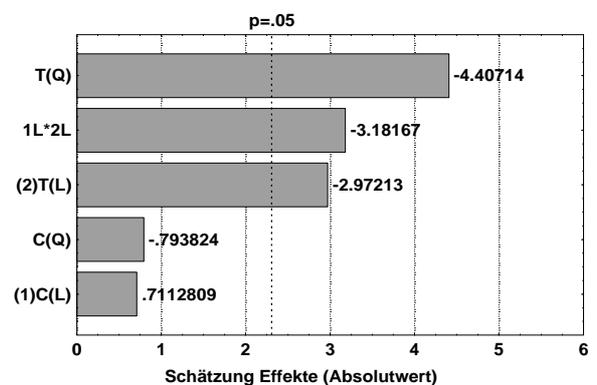
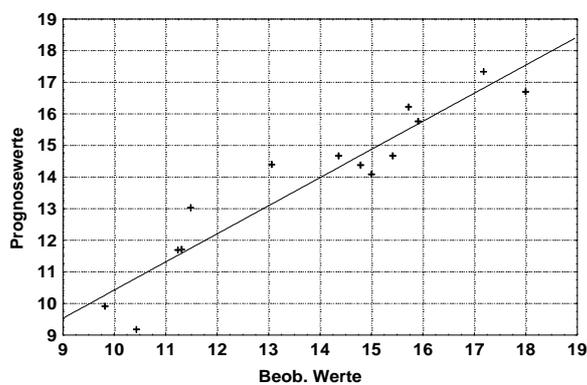
syndiotaktische Kettenlänge (PP dargestellt mit $[Me_2C(PhCp)(Flu)]ZrCl_2$)



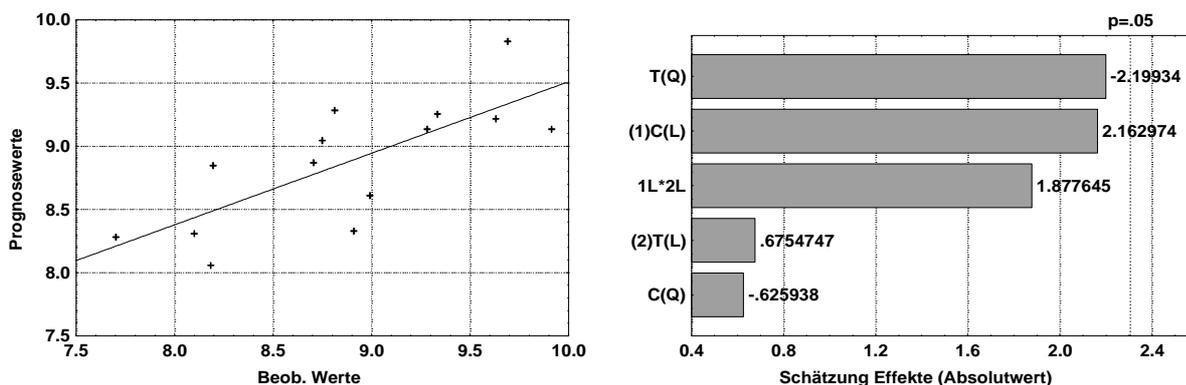
syndiotaktische Kettenlänge (PP dargestellt mit $[Me_2C(cHCp)(Flu)]ZrCl_2$)



syndiotaktische Kettenlänge (PP dargestellt mit $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$)



isotaktische Kettenlänge (PP dargestellt mit $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$)



Weder die Temperatur, noch die Monomerkonzentration haben einen signifikanten Einfluß auf die Mikrostruktur des mit dem Katalysator $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erzeugten Polymers (s. Paretdiagramm Abbildung 4.2.35).

Die Auswertung der mittleren syndiotaktischen Kettenlängen der mit den anderen drei Metallocenen produzierten Polymerproben ergab in allen Fällen die linearen Terme der Polymerisationstemperatur als relevante Größen. Während diese bei den Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ den Haupteffekt stellt, ist für den Komplex $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ der quadratische Term der Polymerisationstemperatur von größerer Bedeutung. Sowohl für die phenylsubstituierte, als auch für die pentalenartige Verbindung wird eine Wechselwirkung der Temperatur und der Konzentration als signifikant bewertet. Bei beiden Systemen ist die Konzentration alleine kein relevanter Effekt. Im folgenden werden die Ursachen dieser Abhängigkeiten näher untersucht.

4.2.3.6 Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Mikrostruktur der Polymere

In Abbildung 4.2.36 bis Abbildung 4.2.39 ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Polypropenproben von der Polymerisationstemperatur durch die Verläufe ausgesuchter Pentaden wiedergegeben.

Während die Mikrostruktur der Polymere, die mit den Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erhalten wurden, eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen, fällt die bereits erwähnte bemerkenswerte Konstanz der Stereokontrolle des Katalysator $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ ins Auge. Auch bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C wird im

Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche relative Pentadenverteilung gefunden wie bei einer 15 °C Polymerisation.

G. Schupfner hat für die hochsubstituierte Verbindung rac -[En(2,4,7-Me₃Ind)₂]ZrCl₂ ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Stereokontrolle gefunden.⁶⁴ Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen ist in der außergewöhnlichen Rigidität der Ligandensysteme dieser Katalysatoren zu vermuten. Auch bei erhöhten Temperaturen kommt es hier nicht zu weitreichenden Fluktuationen des Ligandengerüsts. Die temperaturinduzierten Aufweitungen der organischen Reste weniger rigider Katalysatoren werden für den Verlust der Stereokontrolle verantwortlich gemacht.

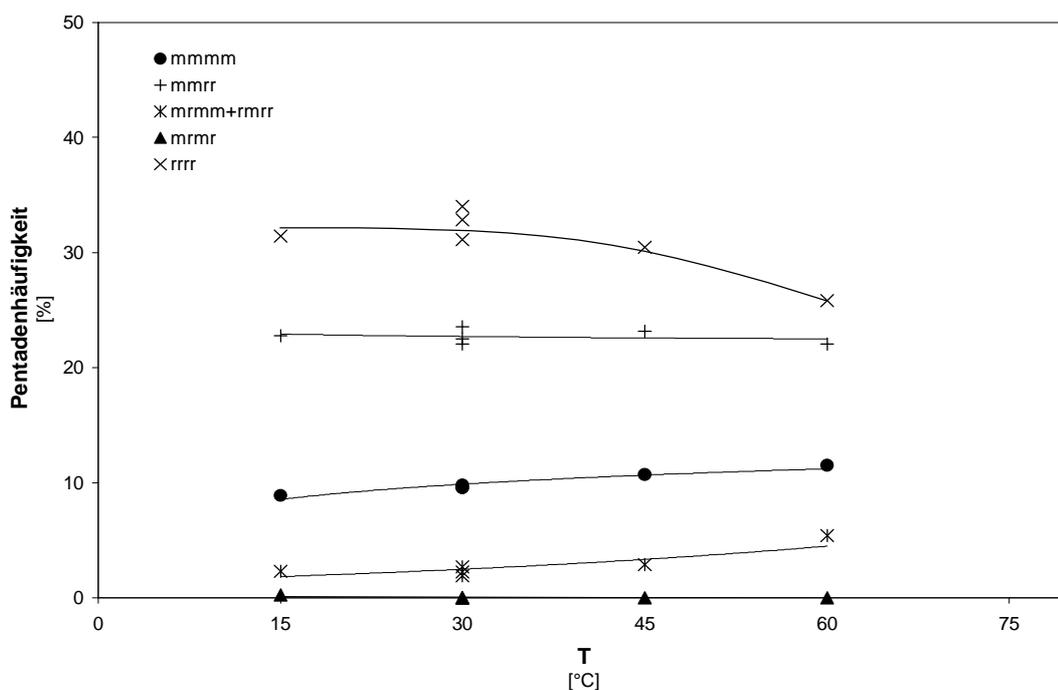


Abbildung 4.2.36: Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur:
Poypropene dargestellt mit [Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂

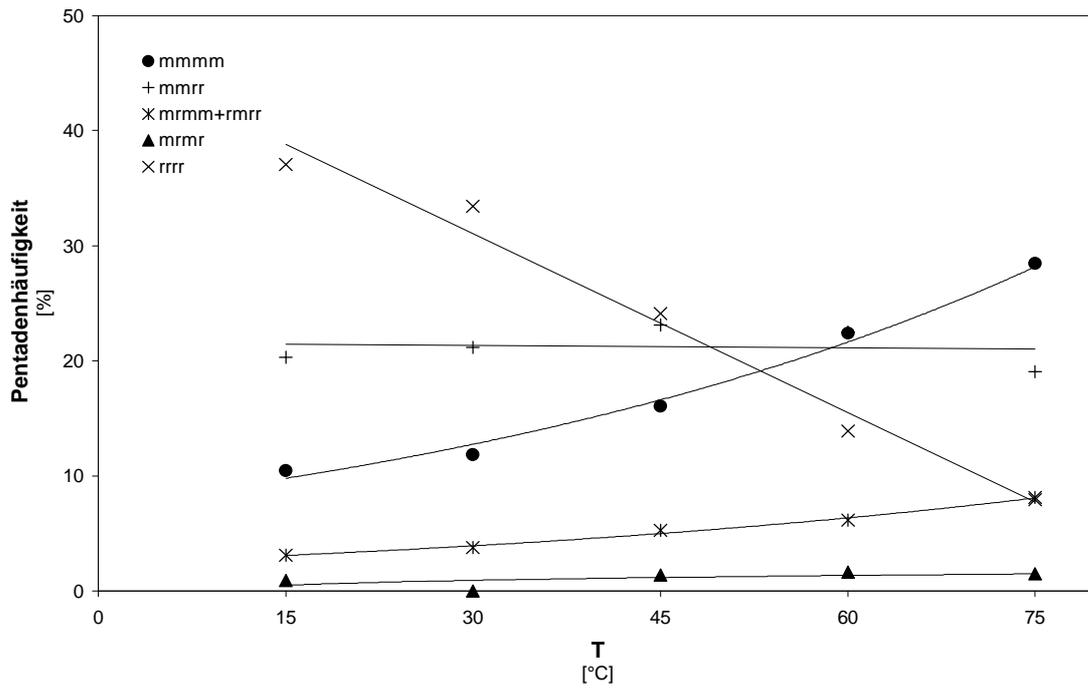


Abbildung 4.2.37: Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

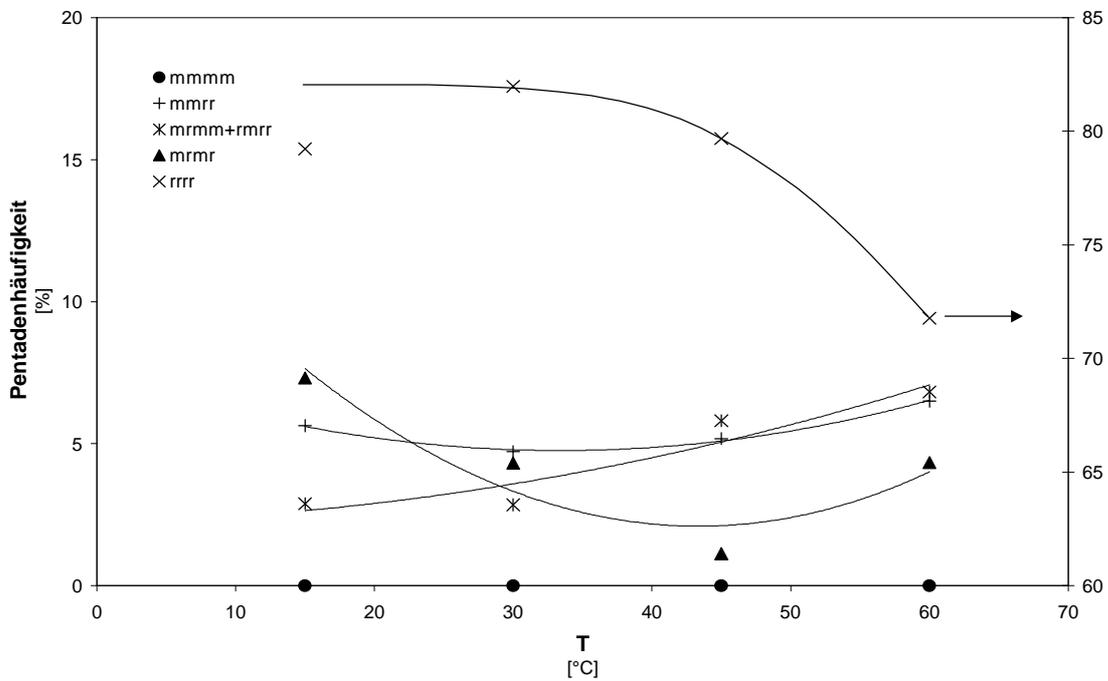
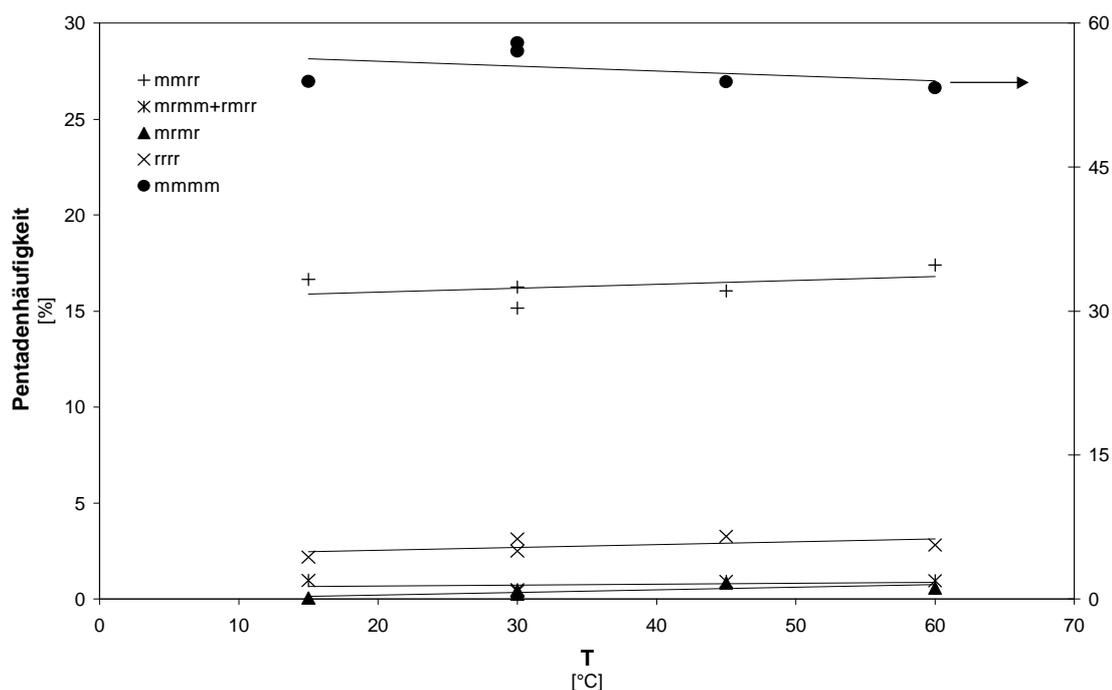


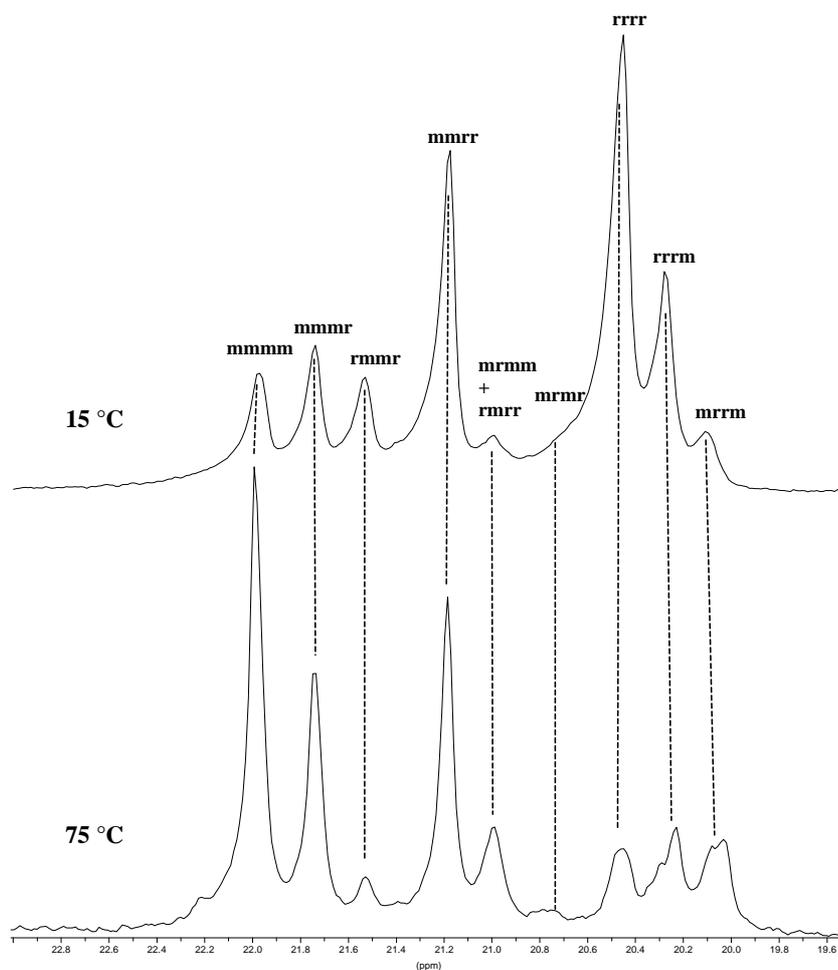
Abbildung 4.2.38: Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]$ (rrrr = rechte Ordinate)



**Abbildung 4.2.39: Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (mmmm = rechte Ordinate)**

Bei den Polymeren der anderen untersuchten Metallocene reduziert sich die Taktizität bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur. Dieser Effekt läßt sich am deutlichsten für die Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ nachweisen, da sich hier die Selektivität sogar umkehrt: Während der Katalysator bei niedrigen Temperaturen - ähnlich der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ - ein tendenziell syndiotaktisches Polymer liefert, wird bei Polymerisationstemperaturen höher als 50 °C ein überwiegend isotaktisches Produkt gebildet (vergleiche Abbildung 4.2.40).

Bei der Temperatur, bei der der Wechsel der Taktizität erfolgt, würde Polypropen mit defekter hemiisotaktischer Struktur erhalten werden. Während die Werte der mmrr-Pentade konstant bleiben, nehmen die Signale der isolierten Fehlerpentaden deutlich mit der Temperatur zu. Bei 60 °C haben sie einen etwa doppelt so hohen Wert wie bei einer Polymerisationstemperatur von 15 °C.



**Abbildung 4.2.40: Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur:
Methylbereich der ^{13}C -NMR-Spektren des mit dem Metallocen
 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (2) dargestellten Polypropens**

Da es bei der arylsubstituierten, analogen Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur zwar auch zu einem Absinken des Wertes der rrrr-Pentade kommt, diese aber selbst bei 60 °C immer noch das größte Signal der Pentadenverteilung stellt, muß für das beobachtete Phänomen bei dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ein spezifischer Mechanismus vorliegen. Ein erstmals für das *iso*propylsubstituierte Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{isoPrCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ postuliertes Modell läßt sich auch auf die cyclohexylsubstituierte Verbindung anwenden:⁸³

Dieses Modell geht zum einen davon aus, daß der Katalysator die Konformation minimaler potentieller Energie bevorzugt, bei der das Methinproton des Cyclohexylrings in Richtung des Koordinationsraums des Metallocens orientiert ist (Struktur A in Abbildung 4.2.41).

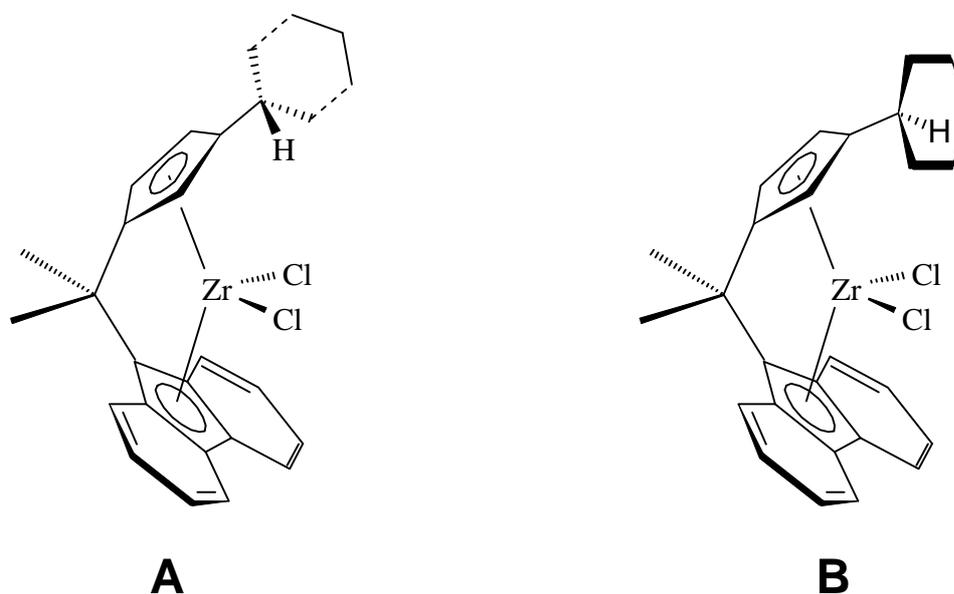


Abbildung 4.2.41: Mögliche Konformere des $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

Zum anderen läßt sich eine temperaturabhängige Drehung der Cyclohexylgruppe um die zwischen dem Cyclohexyl- und dem Cyclopentadienylring bestehende C-C-Einfachbindung vermuten. Kommt es bei erhöhter Temperatur zu einer Orientierung der Cyclohexylgruppe in der Konformation B der Abbildung 4.2.41, dann ist der mittlere Platzbedarf dieses Substituenten im Koordinationsraum des Monomers deutlich größer als bei der Vorzugskonformation. Im Grenzfall nähert sich der sterische Anspruch des Cyclohexylrings dem der *tert*-Butylgruppe der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ an, während die Vorzugskonformation in erster Näherung der methylsubstituierten Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ähnelt. Treffen die oben gemachten Beschreibungen zu, sollte es bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu einem Wechsel des Mechanismus kommen: Bei niedrigen Temperaturen würde analog der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ein typischer „alternating mechanism“ mit geringer Syndiospezifität vorliegen. Bei erhöhten Temperaturen erfolgt ein Wechsel zum „retention mechanism“, und es wird analog der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ein isotaktisches Produkt gebildet.

Da bei der phenylsubstituierten Verbindung die entsprechende Rotation der Arylgruppe nicht auftritt, wird kein Wechsel der Taktizität beobachtet.

4.2.3.7 Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Mikrostruktur der Polymere

In Abbildung 4.2.42 bis Abbildung 4.2.45 ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Polypropenproben von der Monomerkonzentration durch die Verläufe ausgesuchter Pentaden wiedergegeben.

Analog den Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit und entsprechend den Resultaten der statistischen Versuchsplanung läßt sich kein Einfluß der Monomerkonzentration auf die Mikrostruktur des mit dem Metallocen $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erzeugten Polymers nachweisen.

Demhingegen zeigt die Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ eine Umkehr der Stereoselektivität bei Verringerung der Monomerkonzentration. Hier kommt es bei einer Monomerkonzentration von ca. 0.2 mol/l zu einem Wechsel der Spezifität: Während für höhere bis mittlere Propenkonzentrationen ein tendenziell syndiotaktisches Polymer gebildet wird, ist das Produkt bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen isotaktisch (vergleiche Abbildung 4.2.46). In Konzentrationsbereichen, bei denen der Wechsel stattfindet, würde Polymer mit defekter hemiisotaktischer Struktur erhalten werden. Bei den Produkten dieses Katalysators ist die mmrr-Pentade weitgehend unabhängig von der Monomerkonzentration. Die Werte der isolierten Diaden steigen bei Verringerung der Propenkonzentration an.

Die Analyse der Mikrostruktur der $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -Produkte zeigt eine geringfügige Verringerung der Syndiospezifität bei Erniedrigung der Propenkonzentration. Es kommt im untersuchten Konzentrationsbereich bei den Polymeren dieses Katalysators jedoch nicht zu einer Umkehrung der Taktizität.

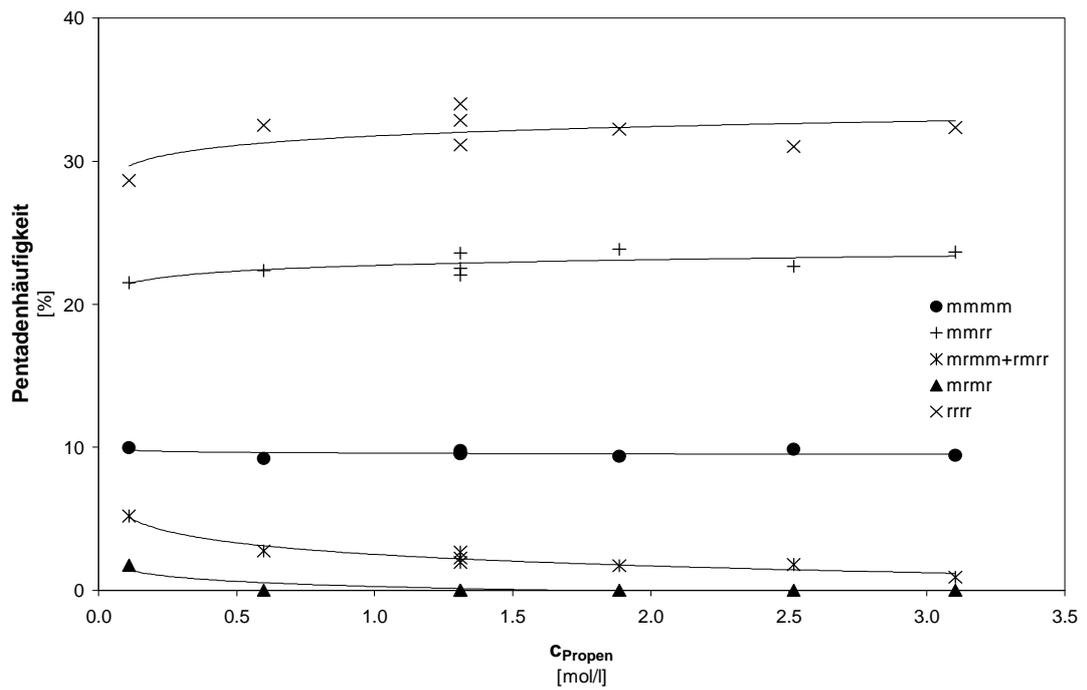


Abbildung 4.2.42: Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt $\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$

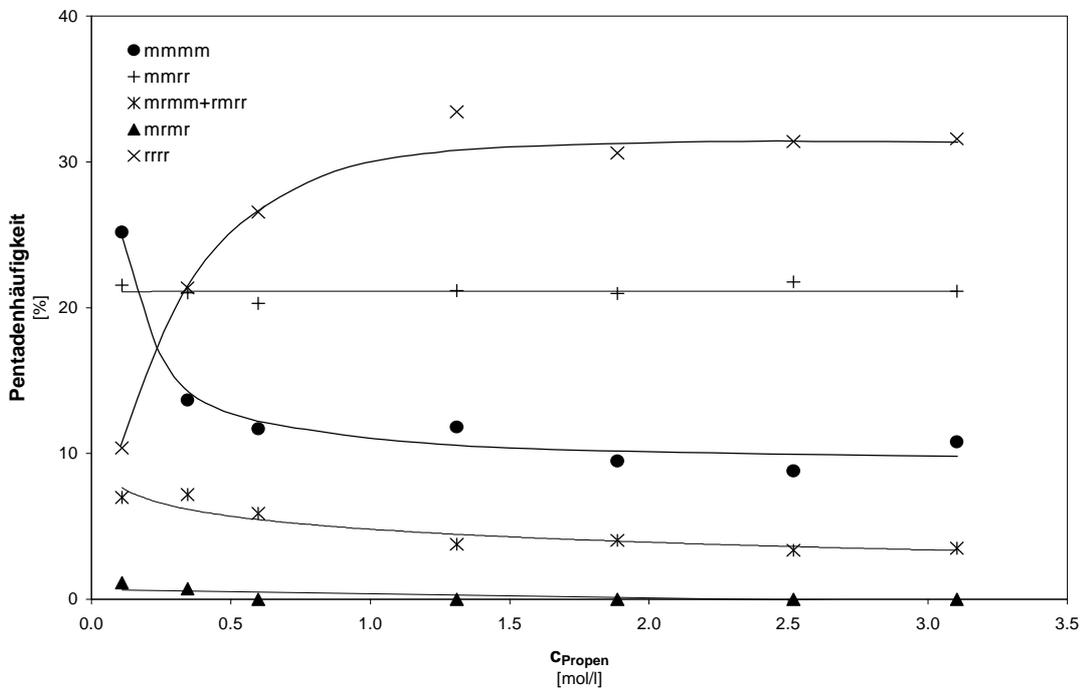


Abbildung 4.2.43: Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

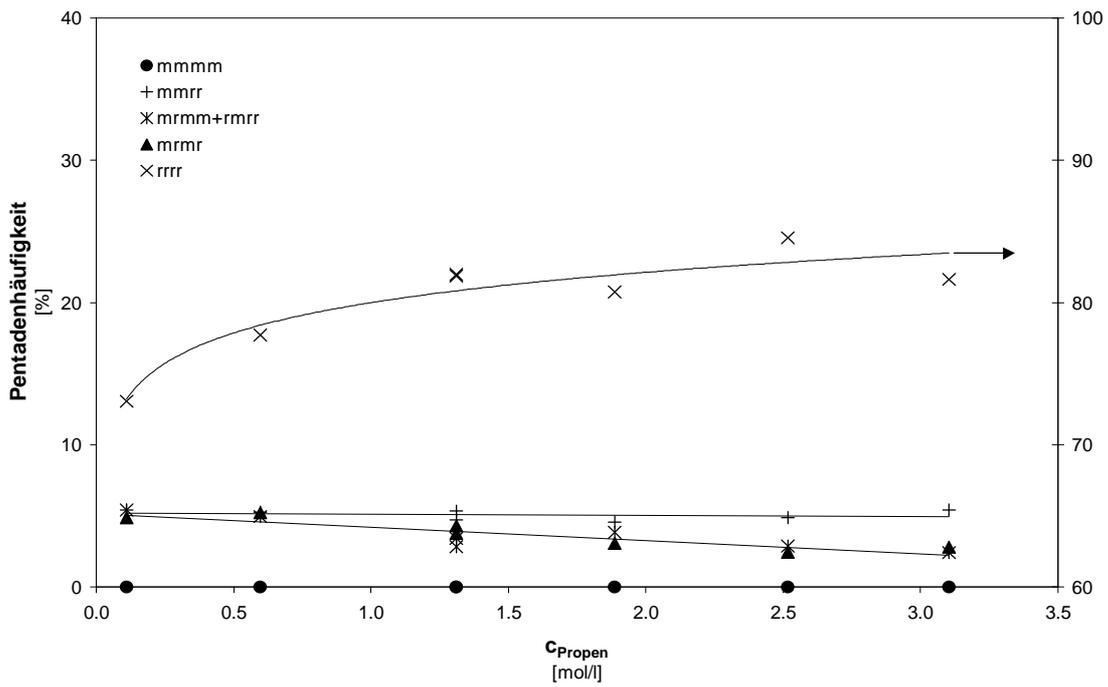


Abbildung 4.2.44: Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (rrrr = rechte Ordinate)

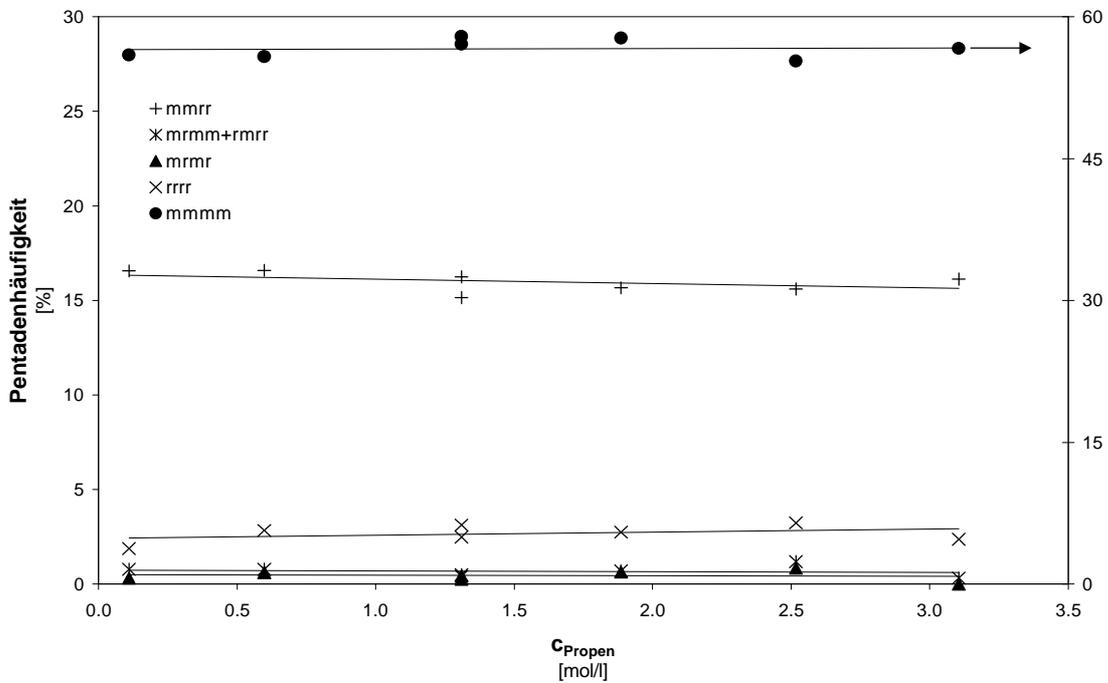
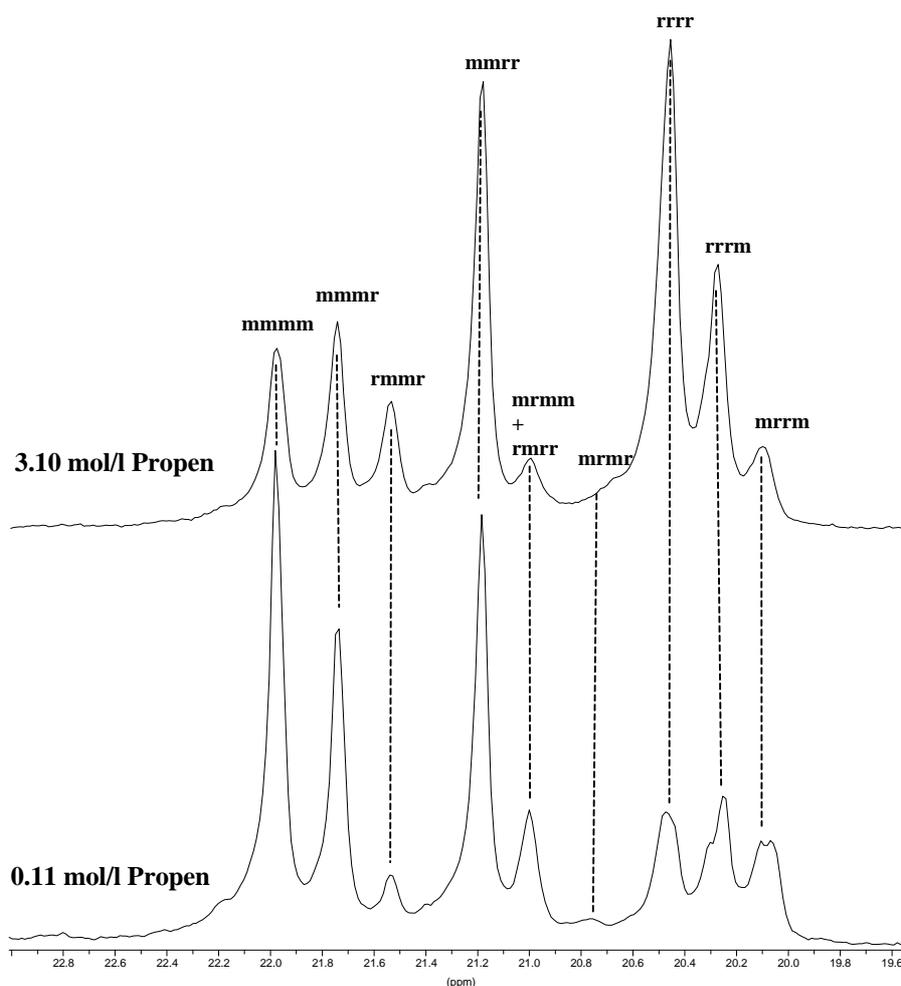


Abbildung 4.2.45: Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur:
Polypropene dargestellt mit $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (mmmm = rechte Ordinate)



**Abbildung 4.2.46: Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur:
Methylbereich der ^{13}C -NMR-Spektren des mit dem Metallocen
 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**2**) dargestellten Polypropens**

Das folgende Modell gibt eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Metallocene **1** und **2**: Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit der eigentlichen Insertionsreaktion eines bereits koordinierten Monomers unabhängig von der Monomerkonzentration ist,⁸⁶ dann verlängert sich bei geringer werdenden Monomerkonzentrationen der Zeitraum bevor ein neues Propenmolekül die freie Valenz wieder besetzt. Dieses nicht stabilisierte, hochreaktive Katalysatorkation kann in der Zeit, in der kein Monomer koordiniert ist, die in Abschnitt 4.2.3.2 beschriebenen Nebenreaktionen (Isomerisierung oder Kettenwechsel ohne Monomerinsertion) durchlaufen.

Bei der cyclohexylsubstituierten Verbindung ist darüber hinaus der sterische Raumanpruch des Substituenten im Mittel deutlich größer als bei dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$. Hier kommt es, falls sich Substituent und Polymerkette auf der gleichen Halbseite des Metallocens befinden, zu einer größeren Wechselwirkung zwischen beiden als bei der arylsubstituierten Verbindung. Aus diesem Grund sollte der Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ gerade bei niedrigen Monomerkonzentrationen diesem energetisch ungünstigen Zustand ausweichen, indem vermehrt die Polymerkette ohne Insertion eines Monomers auf die unsubstituierte Halbseite des Metallocens wechselt. Im Grenzfall sehr niedriger Propenkonzentrationen findet ein Wechsel des Polymerisationsmechanismus statt: Während bei hohen Monomerkonzentrationen von einem „alternating mechanism“ ausgegangen werden kann, würde bei sehr niedrigen Propenwerten nach jedem Monomereinbau ein Kettenwechsel ohne Insertion stattfinden. Dies entspricht einem Retentions-Mechanismus. Dieser Wechsel des Polymerisations-Mechanismus erklärt auch die Zunahme der isolierten Diaden.

Für den Katalysator $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ wird für den gesamten Monomerkonzentrationsbereich der Retentions-Mechanismus postuliert. Aus diesem Grund werden auch bei niedrigen Propenwerten kaum Nebenreaktionen der oben beschriebenen Art auftreten. Die Stereoselektivität ist daher unabhängig vom Propengehalt der Reaktionslösung.

Anders ist die Lage beim zweiten der untersuchten pentalenylverbrückten Metallocene: Hier wird der „alternating mechanism“ zugrunde gelegt. Bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen gewinnt der Kettenwechsel ohne Insertion an Bedeutung. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen steigt deshalb der Wert der isolierten Diade.

4.2.4 Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der Polymere

4.2.4.1 Allgemeines

Neben der Polymerisationsaktivität, dem Molekulargewicht und der Mikrostruktur ist speziell das Schmelz- und Erweichungsverhalten des Polymers von technischem Interesse. Während bei Produkten mit Molekulargewicht die kleiner als 15000 g/mol sind die Endgruppen eine Schmelzpunkterniedrigung bewirken, hängt das Kristallisationsvermögen hochmolekularer Polymere vorzugsweise von der Gleichmäßigkeit der Ketten-Mikrostruktur und der

thermischen Vorgeschichte des Polymers ab. Es gilt im allgemeinen, daß die Stereo- und Regio-Selektivität des Katalysators mit steigender Polymerisationstemperatur abnimmt. Der dadurch bedingte höhere Anteil an irregulär eingebauten Monomereinheiten führt zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die Glasübergangstemperatur teilkristalliner oder amorpher Polymere gibt den Übergang der amorphen Bereiche vom hartelastischen oder glasigen in den kautschukelastischen Zustand wieder. Sie hängt neben der thermischen Historie und der Taktizität des Polymers von der Kettensegmentbeweglichkeit ab.

4.2.4.2 Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen

In Tabelle 4.2.13 und Abbildung 4.2.47 sind die Werte der Schmelzpunkte (T_m) und der Glasübergangstemperaturen (T_g) der Propen-Polymere angegeben, die mit den neuen Metallocenen und den Vergleichsverbindungen erhalten wurden. Die Daten beziehen sich hier ausschließlich auf die Meßpunkte der zweiten Aufheizendotherme.

Tabelle 4.2.13: Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polymere

<i>Metallocene</i>	T_g [°C]	T_m [°C]
1 [Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	-2.7	-
2 [Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	-2.9	-
3 [Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	8.3	133.8
4 [PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	-4.0	82.0
Vergleichssysteme: ^{58, 55}		
5 [Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	n.bs.	133.5
6 [Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	5.1	143.1
7 <i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	n.bs.	136.5
8 <i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	n.bs.	148.9

n.bs.: nicht beschrieben; -: nicht detektiert

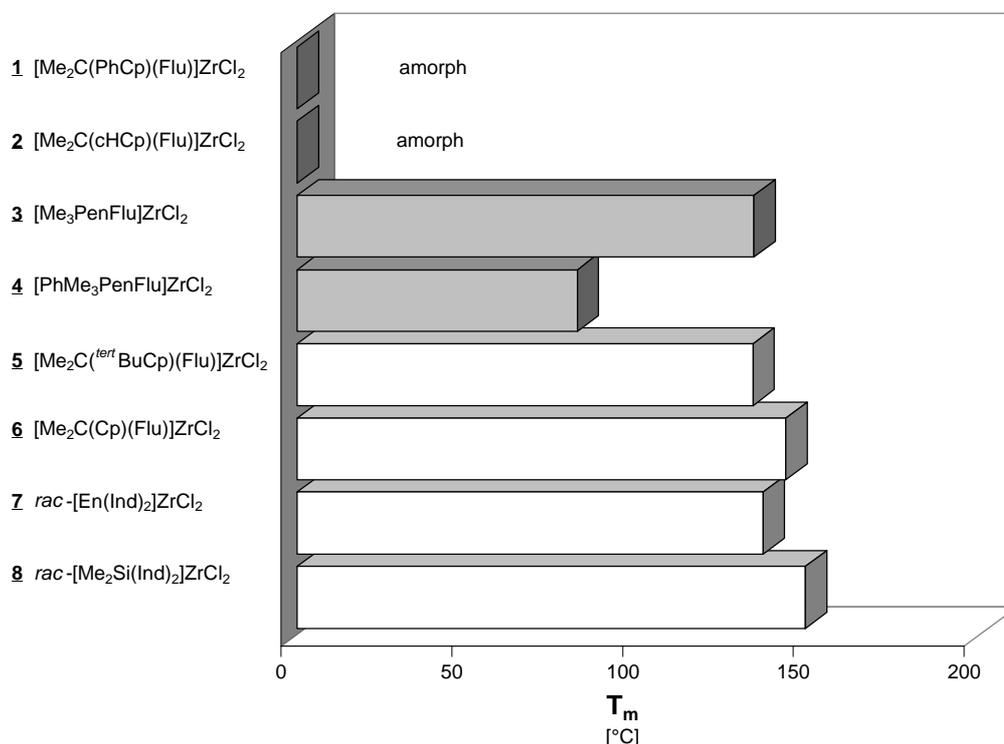


Abbildung 4.2.47: Schmelzpunkte der unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polypropene

Während die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ vollständig amorphe Polymere liefern, sind die Polypropen-Proben der Komplexe $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ teilkristallin. Die relativ niedrigen Schmelzpunkte liegen 15 °C bzw. 70 °C unter dem für das mit Metallocen **8** produzierten Polypropenen. Hochisotaktische Proben erreichen Schmelzpunkte von 165 °C.⁶⁴

Die Katalysatoren **3** und **5** produzieren Propen-Polymere mit vergleichbaren Schmelztemperaturen. Mit etwa 135 °C werden Schmelzbereiche erreicht, die typischerweise von hochmolekularem Polyethen abgedeckt werden. Des weiteren ist die um 4 °C höhere Glas-temperatur des mit Metallocen **3** produzierten Polymers gegenüber dem des ebenfalls syndio-spezifisch arbeitenden Komplexes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bemerkenswert.

4.2.4.3 Statistische Versuchsplanung: Schmelzpunkt und -enthalpie und Glasübergangstemperatur

Neben den Glasübergangstemperaturen (T_g) und den Schmelzpunkten (T_m) sind in Tabelle 4.2.14 die Schmelzenthalpien (ΔH_m) der mit den Metallocenen erhaltenen Polymere angegeben, die ein Maß der Kristalinität der Polymerproben sind.

Tabelle 4.2.14: Schmelzpunkte und -enthalpien und Glasübergangstemperaturen der Polymere als Funktion der Polymerisationstemperatur und Monomerkonzentration

[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂ (1)						[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂ (2)					
#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [J/g]	#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [J/g]
195	15	1.31	-1.6	-	-	223	15	1.31	-1.6	-	-
191	30	1.31	-3.0	-	-	220	30	1.31	-2.9	-	-
269	30	1.31	-2.4	-	-	294	30	1.31	-2.9	-	-
193	45	1.31	-2.5	-	-	222	45	1.31	-2.7	-	-
196	60	1.31	-3.1	-	-	221	60	1.31	-5.4	-	-
243	30	0.11	-3.5	-	-	306	75	1.31	-19.4	-	-
241	30	0.60	-1.8	-	-	308	30	0.34	-5.1	-	-
244	30	1.89	-1.9	-	-	226	30	0.60	-2.8	-	-
272	30	2.52	-1.5	-	-	245	30	1.89	-2.3	-	-
242	30	3.10	-1.8	-	-	296	30	2.52	-2.5	-	-
275	41	2.16	-1.9	-	-	225	30	3.10	-2.2	-	-
276	19	2.16	-1.2	-	-	299	41	2.16	-3.1	-	-
278	41	0.46	-2.9	-	-	300	19	2.16	-2.5	-	-
280	19	0.46	-0.5	-	-	303	41	0.46	-5.2	-	-
						304	19	0.46	-3.4	-	-

[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (3)						[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂ (4)					
#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [J/g]	#	T [°C]	c _{Propen} [mol/l]	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [J/g]
229	15	1.31	5.9	135.1	30.7	240	15	1.31	-3.8	83.5	19.3
219	30	1.31	7.8	136.6	33.1	282	15	1.31	-4.7	80.8	19.5
295	30	1.31	8.7	131.1	32.3	234	30	1.31	-4.0	82.0	19.1
231	45	1.31	-	126.6	28.6	237	45	1.31	-3.1	83.1	18.8
228	60	1.31	5.2	119.4	21.8	235	60	1.31	-2.8	83.2	15.1
232	30	0.11	3.4	113.5	21.2	239	30	0.11	-6.7	82.8	21.3
230	30	0.60	6.6	127.2	27.0	238	30	0.60	-4.7	81.7	19.3
247	30	1.89	8.7	131.2	33.8	246	30	1.89	-3.3	82.9	16.4
297	30	2.52	9.1	133.4	33.9	273	30	2.52	-1.3	84.6	16.5
233	30	3.10	8.4	134.2	30.4	236	30	3.10	-2.2	85.3	20.0
298	41	2.16	11.1	129.6	27.2	274	41	2.16	-2.3	82.7	18.1
301	19	2.16	11.6	136.4	35.2	277	19	2.16	-2.0	86.7	16.8
302	41	0.46	6.8	125.0	23.0	279	41	0.46	-4.7	81.1	16.8
305	19	0.46	8.8	130.4	29.6	281	19	0.46	-6.0	79.9	18.9

-: nicht detektiert

Die Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der Polymere zeigen eine geringe Veränderlichkeit abhängig von der Polymerisationstemperatur und der Monomerkonzentration. Lediglich für die Metallocene $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ konnten signifikante Effekte ermittelt werden.

Abbildung 4.2.48 bis Abbildung 4.2.51 geben die Wirkungsflächen der ermittelten Größen wieder. Die dazugehörigen Zielfunktionen sind im Anhang C aufgeführt. In Abbildung 4.2.52 sind die Beobachtung/Prognose- und Paretodiagramme aufgeführt.

In allen Fällen wird die lineare Konzentrationsabhängigkeit als Haupteffekt detektiert. Der lineare Temperatureffekt wird lediglich für die Schmelzenthalpie der Polymere des Metallocens $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ als signifikant bewertet.

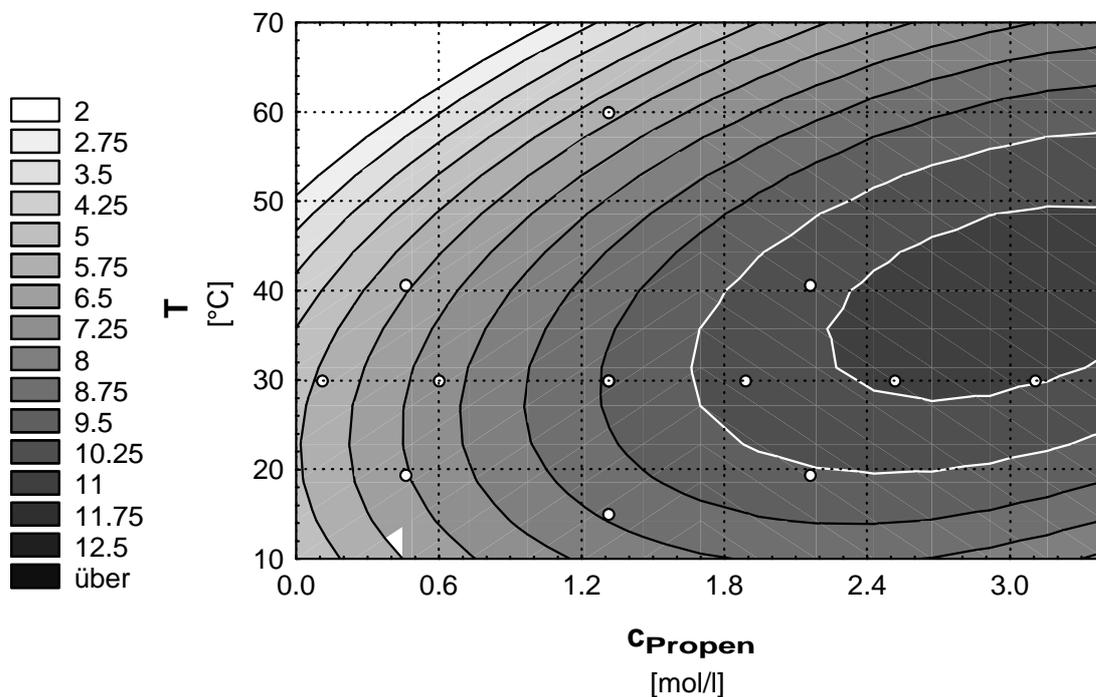


Abbildung 4.2.48: Wirkungsfläche der Glastemperatur [°C] der mit dem Metallocen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ dargestellten Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

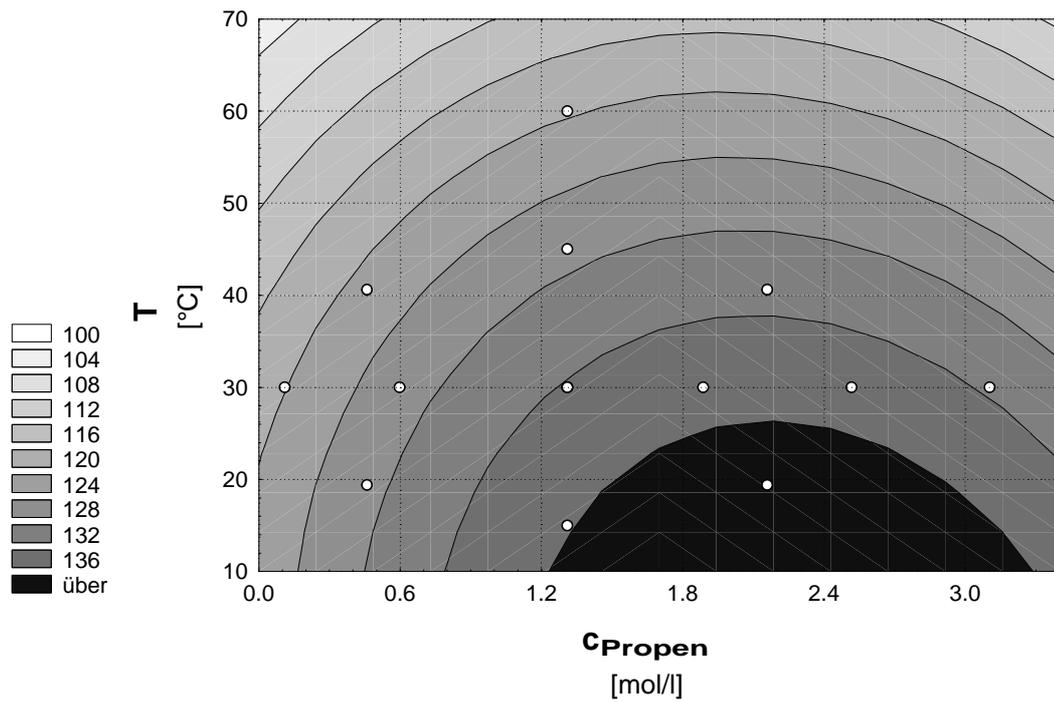


Abbildung 4.2.49: Wirkungsfläche des Schmelzpunkts [°C] der mit dem Metallocen [Me₃PenFlu]ZrCl₂ dargestellten Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

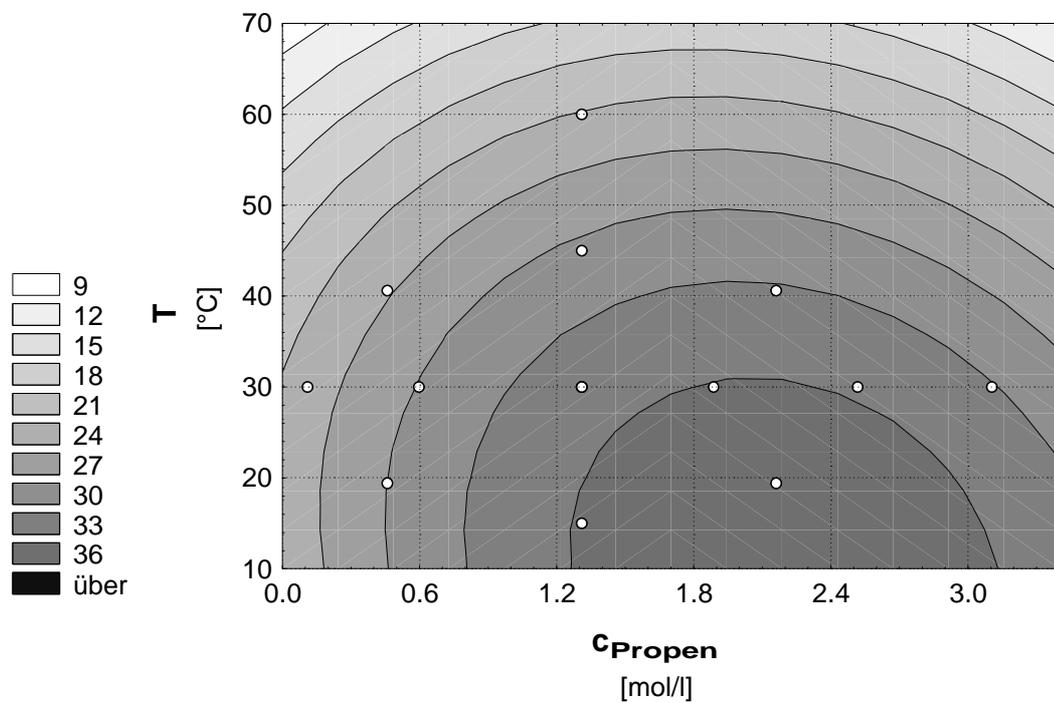


Abbildung 4.2.50: Wirkungsfläche der Schmelzenthalpie [J/g] der mit dem Metallocen [Me₃PenFlu]ZrCl₂ dargestellten Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration und der Temperatur

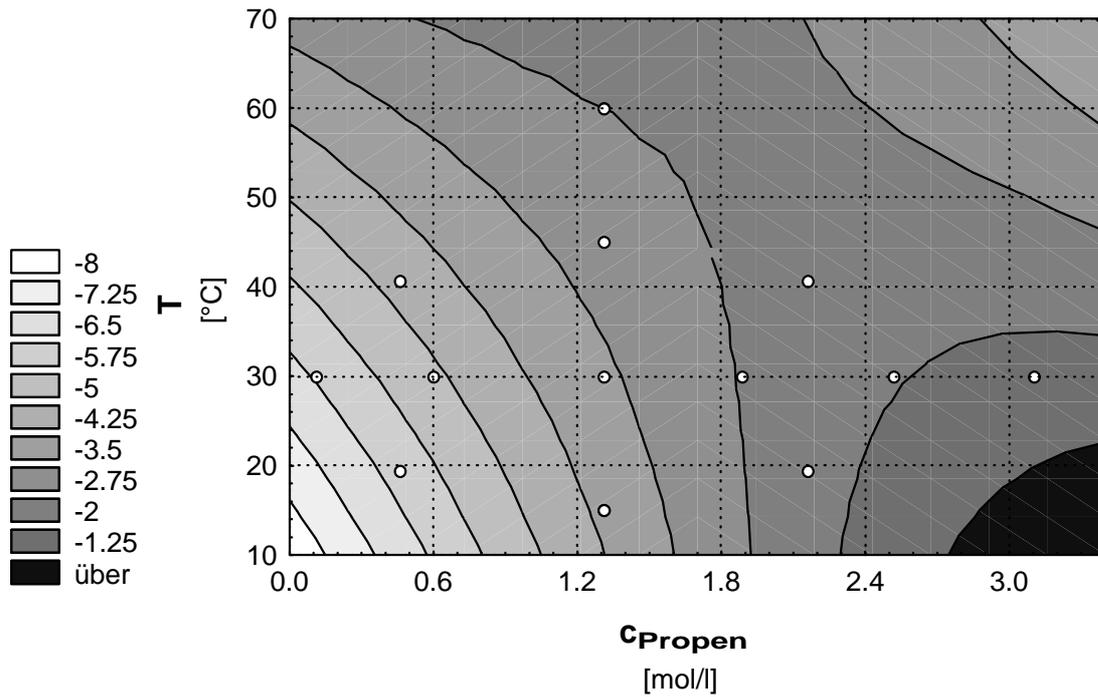
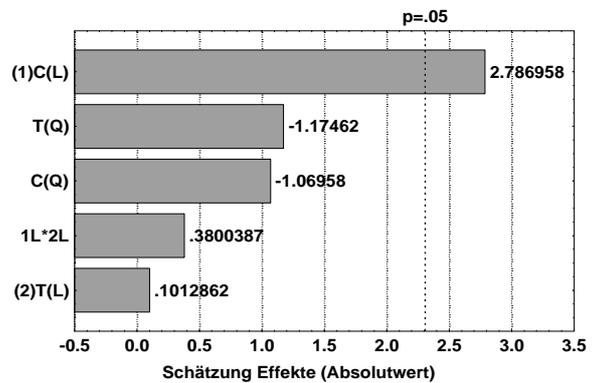
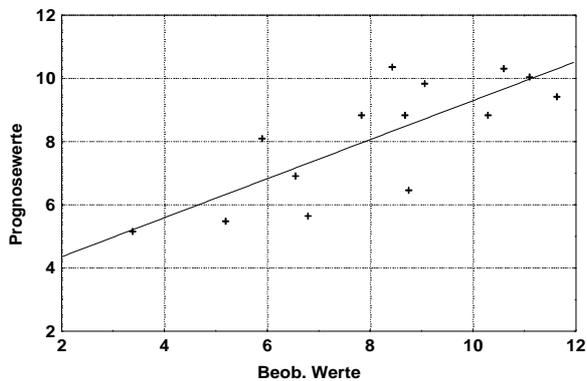


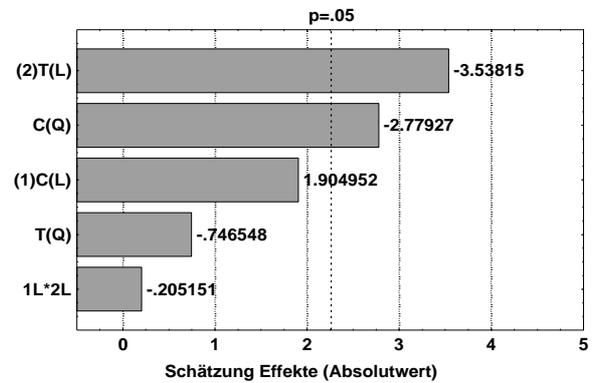
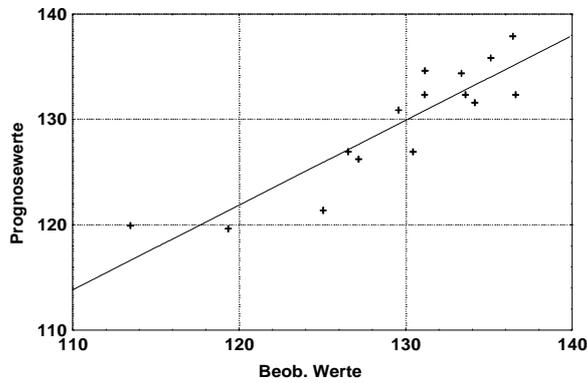
Abbildung 4.2.51: Wirkungsfläche der Glasstemperatur [°C] der mit dem Metallocen [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂ dargestellten Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration und Temperatur

Abbildung 4.2.52: Beobachtung/Prognose- und Paretodiagramme der statistischen Versuchsauswertung des Schmelzverhaltens der Propen-Polymere

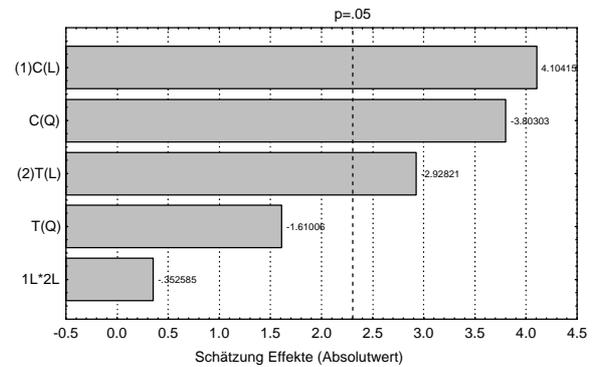
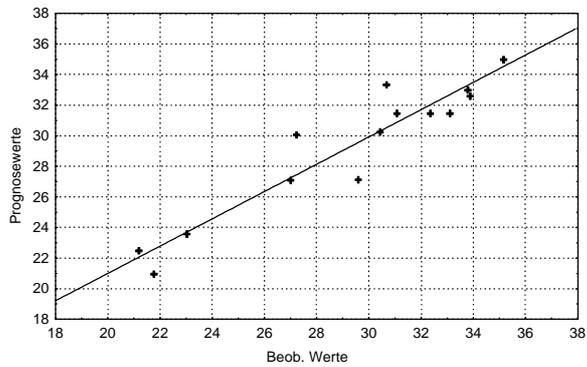
T_g der mit [Me₃PenFlu]ZrCl₂ dargestellten Polymere



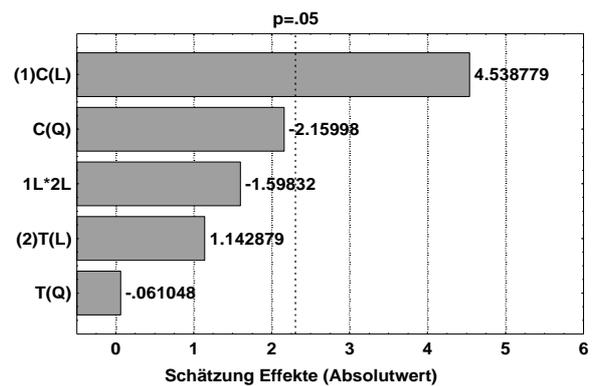
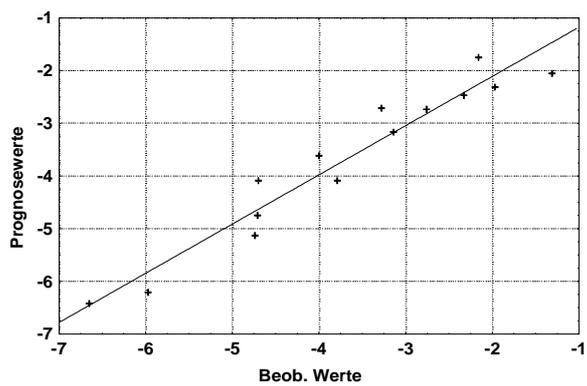
T_m der mit $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$ dargestellten Polymere



ΔH_m der mit $[Me_3PenFlu]ZrCl_2$ dargestellten Polymere



T_g der mit $[PhMe_3PenFlu]ZrCl_2$ dargestellten Polymere



Die folgenden zwei Kapitel vergleichen die Temperatur- und Monomerkonzentrationsabhängigkeit des Schmelzverhaltens der mit den Metallocenen hergestellten Polymere.

4.2.4.4 Der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Schmelzpunkte und -enthalpien und die Glasübergangstemperatur der Polymere

In Abbildung 4.2.53 sind die Werte der Schmelzpunkte und -enthalpien der Polymerproben der Katalysatoren $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ abhängig von der Polymerisationstemperatur gegenübergestellt. In Abbildung 4.2.54 werden die Glasübergangstemperatur der Polymere miteinander verglichen.

Während die Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ im untersuchten Temperaturbereich vollständig amorphe Produkte liefern, lassen sich bei den Polymeren der Verbindung $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ klare Schmelzpunkte erkennen.

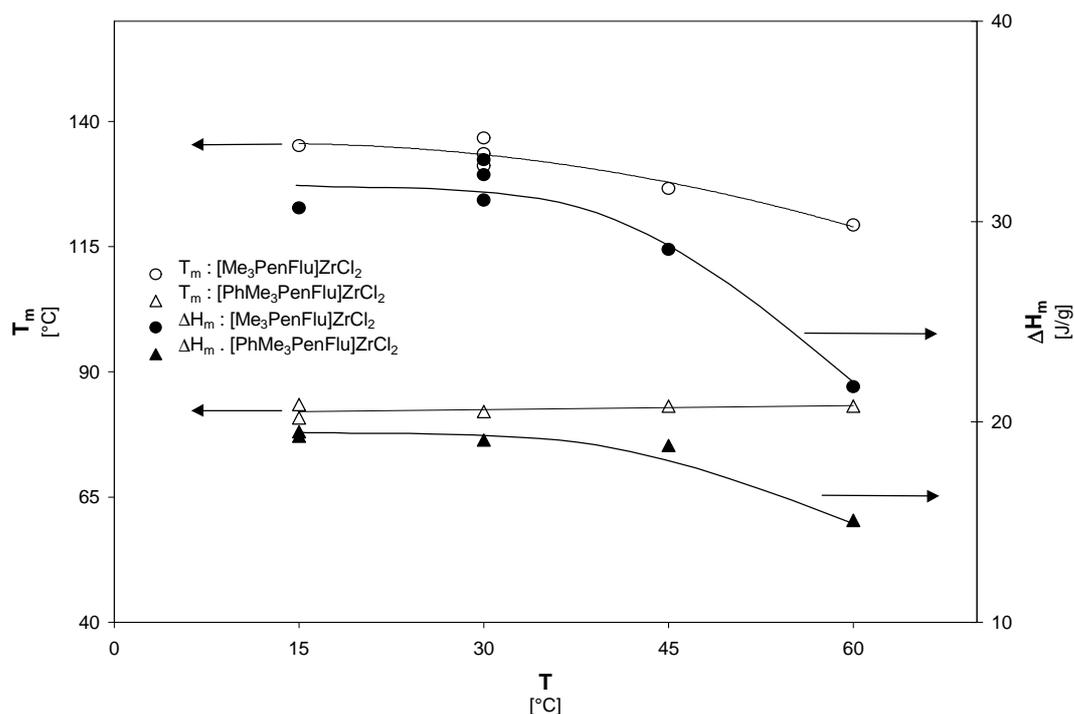


Abbildung 4.2.53: Vergleich der Schmelzpunkte und -enthalpien der mit den Metallocenen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ synthetisierten Polypropene als Funktion der Polymerisationstemperatur

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ synthetisiert wurden sind bei niedrigen Polymerisationstemperaturen gleich. Bei einer Polymerisationstemperatur von 75°C wird mit dem

Metalocen **2** aber eine für Polypropen bemerkenswert niedrige Glasübergangstemperatur von -19 °C gefunden wohingegen sich der T_g des mit dem Zirkonocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erzeugten Polymers im untersuchten Temperaturbereich nicht verändert. In Abschnitt 4.2.3.6 wurde auf die Umkehrung der Stereoselektivität des Katalysators **2** bei hohen Polymerisationstemperaturen und die damit verbundene Änderung der Taktizität eingegangen. Dieses Phänomen vermag eine derart niedrige Glasübergangstemperatur aber nicht zu erklären. Möglicherweise treten bei diesem Komplex bei hohen Polymerisationstemperaturen vermehrt Regiofehler auf; speziell 1,3-Insertionen sollten den T_g herabsetzen.⁸⁷

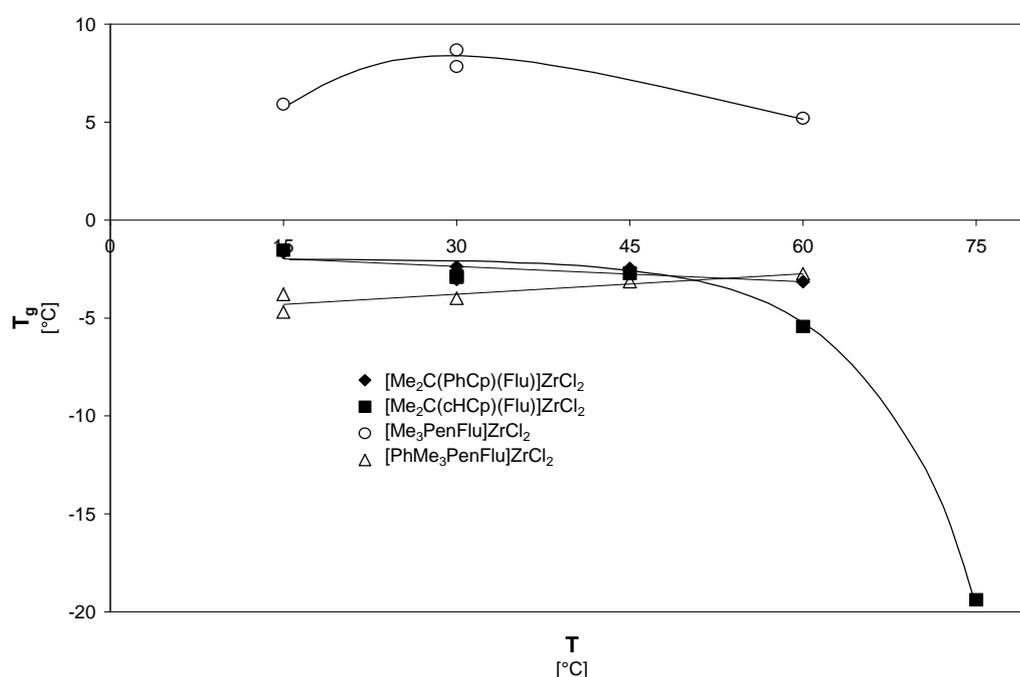


Abbildung 4.2.54: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Polypropene als Funktion der Polymerisationstemperatur

4.2.4.5 Der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Schmelzpunkte und -enthalpien und die Glasübergangstemperatur der Polymere

In Abbildung 4.2.55 werden die Schmelzpunkte und -enthalpien der Polymere, die mit den Katalysatoren $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erhalten wurden, in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration gegenübergestellt. Abbildung 4.2.56 vergleicht die Glasübergangstemperaturen der Polymerproben.

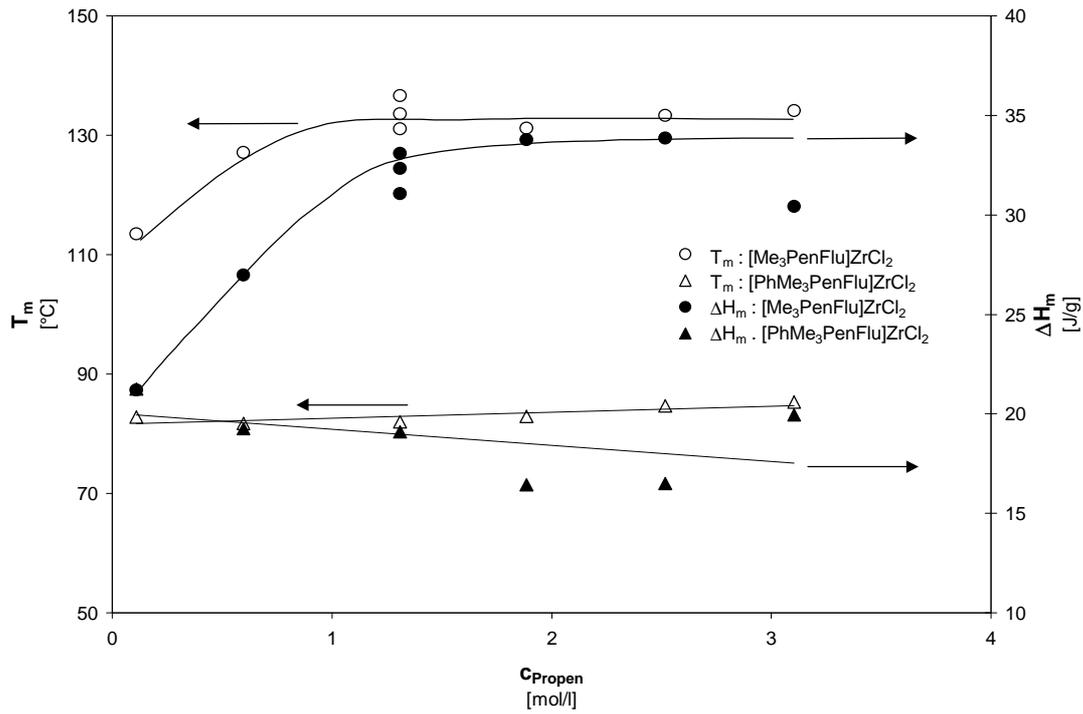


Abbildung 4.2.55: Vergleich der Schmelzpunkte und -enthalpien der mit den Metallocenen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ synthetisierten Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration

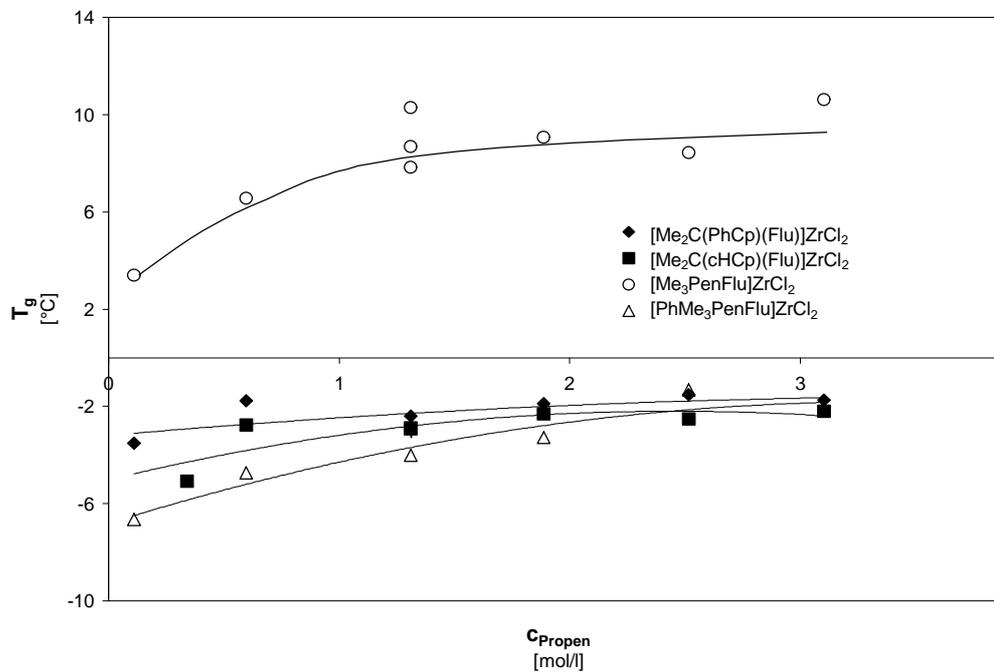


Abbildung 4.2.56: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Polypropene als Funktion der Monomerkonzentration

Die Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erzeugen im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich amorphe Produkte während mit den Katalysatoren **3** und **4** teilkristalline Polymere erhalten werden. Der stärkste Einfluß der Monomerkonzentration wird bei dem Metallocen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ beobachtet: Hier sinkt bei niedrigen Propen-Konzentrationen der Schmelzpunkt des Polymers um 20 °C gegenüber den Ergebnissen bei höheren Monomerkonzentrationen.

4.3 Ethen-Homopolymerisation

4.3.1 Polymerisationsergebnisse unter Vergleichsbedingungen

Für die Ethen-Homopolymerisationen wurden die von R. Engehausen festgelegten Parameter übernommen.⁸⁸ Alle Untersuchungen wurden diskontinuierlich in einem 1 l-Glasautoklaven durchgeführt.

Tabelle 4.3.1: Polymerisationsbedingungen

<i>Experimentelle Parameter</i>	
Reaktionsvolumen	200 ml
Lösungsmittel	Toluol
Monomer	Ethen
Polymerisationstemperatur	30 °C
Monomerkonzentration ^{56, 57}	0.296 mol/l
Ethendruck	2.5 bar
Cokatalysator	MAO
Al:Zr-Verhältnis	4000-5500
Polymerisationsdauer	20 bis 60 min
Katalysatorkonzentration	$2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l

Auf Grund der sehr unterschiedlichen Reaktivität der Metallocene mußten sowohl die Katalysatorkonzentration als auch die Dauer der Polymerisationen auf die jeweiligen Systeme abgestimmt werden. In Tabelle 4.3.2, Abbildung 4.3.1 und Abbildung 4.3.2 sind die Aktivitäten der Metallocene sowie die viskosimetrischen Molekulargewichte der entstandenen Polymere der neuen sowie die weiterer vier Vergleichssysteme aufgeführt.

Tabelle 4.3.2: Ergebnisse der Ethen-Polymerisationen

	<i>Katalysator</i>	<i>Aktivität</i> [kgPE/(molZr·h)]	<i>M_v</i> [kg/mol]	<i>T_m</i> [°C]
<u>1</u>	[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	14100	530	137.9
<u>2</u>	[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	17800	320	127.1
<u>3</u>	[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	790	490	134.5
<u>4</u>	[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	1000	630	135.4
Vergleichssysteme: ^{88,89}				
<u>5</u>	[Me ₂ C(^{tert} BuCp)(Flu)]ZrCl ₂	2160 ⁹⁰	330	140.5
<u>6</u>	[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	450	500	132.4
<u>7</u>	<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	9250	140	133.5
<u>8</u>	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	8300	260	136.1

Die Polymerisationsaktivitäten der isopropylidenverbrückten Metallocene **1** und **2** sind deutlich höher als die der anderen Katalysatoren des Vergleichs. Der cyclohexylsubstituierte Komplex ist 22-mal so aktiv wie das pentalenylverbrückte Metallocen **3**. Ungeklärt ist, warum bei der Ethen- anders als bei der Propenpolymerisation die Arylsubstitution des Zirkonocens **1** nicht zu einer höheren Aktivität als bei Verbindung **2** führt.

Für die Molekulargewichte der Ethen-Polymerisationsprodukte bestätigt sich der Trend, daß mit pentalenylverbrückten Metallocenen hochmolekulare Polymere erhalten werden (vergleiche Abschnitt 4.2.2.2, S. 70). Es tritt jedoch nicht in dem Maße auf, wie bei der Propen-Polymerisation. Mit Verbindung **4** wird Polyethen erhalten dessen Molekulargewicht etwa dreimal so hoch wie das des Katalysators *rac*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ ist. Gegenüber dem Komplex **6** wird lediglich ein knapp 10 % höherer Wert gefunden.

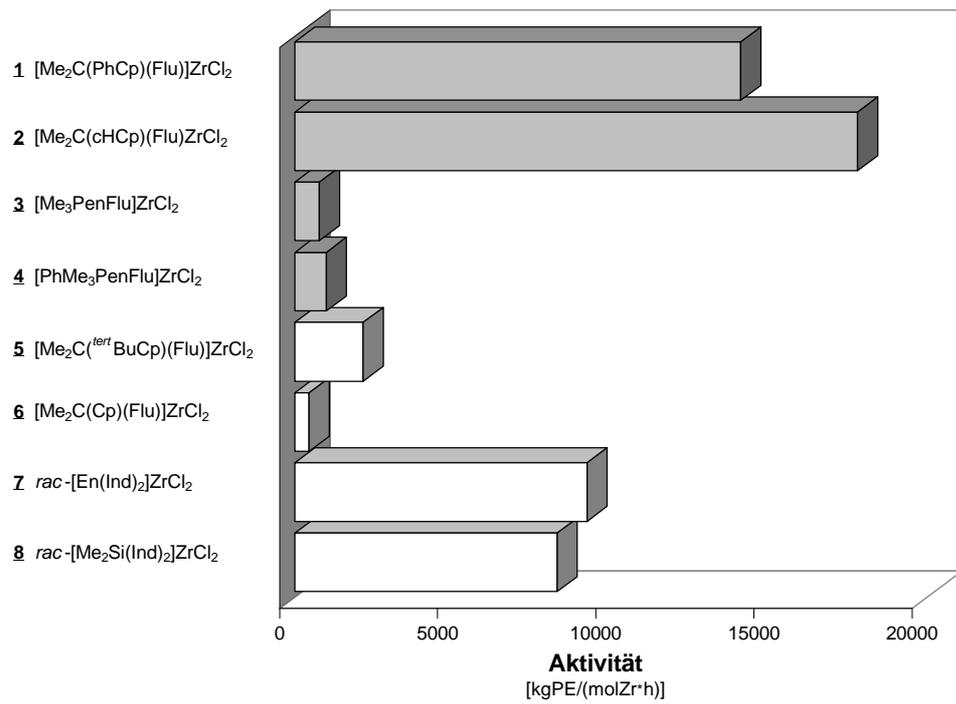


Abbildung 4.3.1: Polymerisationsaktivität der Metallocene unter Vergleichsbedingungen

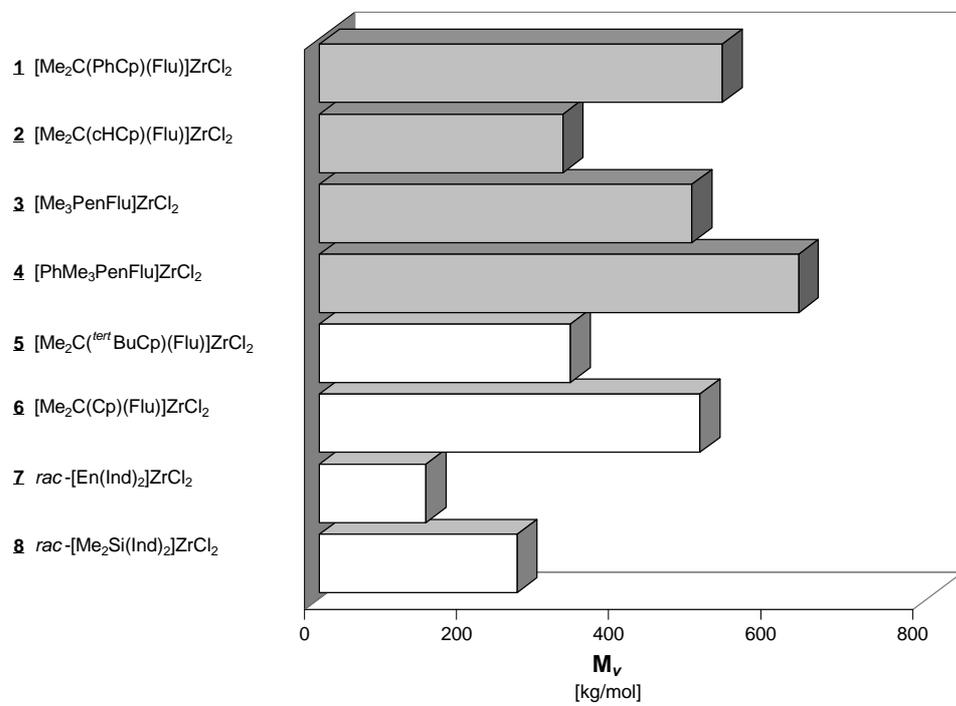


Abbildung 4.3.2: Ergebnisse der viskosimetrischen Molekulargewichtsmittel der unter Vergleichsbedingungen dargestellten Polymere

Die Schmelzpunkte der Proben liegen im typischen Bereich hochmolekularen Polyethens. Lediglich der mit 127 °C sehr niedrige Wert für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ könnte ein Indiz für Ethylverzweigungen sein.

4.3.2 Der Einfluß der Temperatur auf das Polymerisationsverhalten des Katalysators $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$

Mit dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurden Polymerisationen in Toluol im Temperaturbereich von 0 bis 60 °C bei einer konstanten Monomerkonzentration von 0.296 mol/l Ethen durchgeführt.⁹¹ Tabelle 4.3.3 und Abbildung 4.3.3 geben die Meßwerte der Aktivität und die viskosimetrischen Molekulargewichte der polymeren Produkte wieder.

Ganz analog den Ergebnissen der Propen-Polymerisation werden mit steigender Temperatur Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht gefunden. Das Molekulargewicht sinkt vergleicht man die Werte der Polymerisationen bei 15 und 60 °C auf etwa ein viertel des Anfangswertes.

Tabelle 4.3.3: Aktivität und viskosimetrisches Molekulargewicht der Polymere als Funktion der Temperatur bei der Ethen-Homopolymerisation mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1)

<i>Temperatur</i> [°C]	<i>Aktivität</i> [kg PE/(mol Zr h)]	<i>M_v</i> [kg/mol]
0	400	740
15	2200	750
30	14100	530
45	52800	260
60	177500	170

Anders als bei der Propen- steigt die Aktivität des Katalysators bei der Ethen-Polymerisation bei steigender Polymerisationstemperatur exponentiell. Für das α -Olefin war für höhere Temperaturen eine sehr rasche thermische Deaktivierung bei erhöhten Polymerisationstemperaturen gefunden worden (vergleiche S. 63). Abbildung 4.3.4 gibt die kinetischen Verläufe der Polymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen wieder.

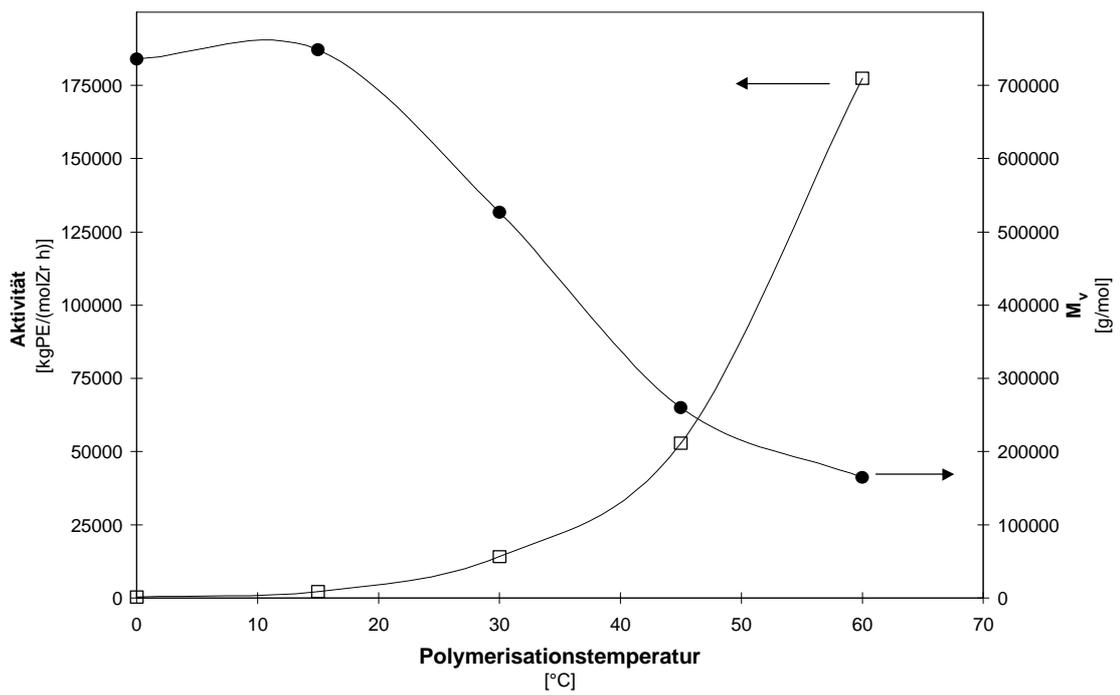


Abbildung 4.3.3: Aktivität und viskosimetrisches Molekulargewicht der Polymere als Funktion der Temperatur bei der Ethen-Homopolymerisation mit dem Katalysator $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1)

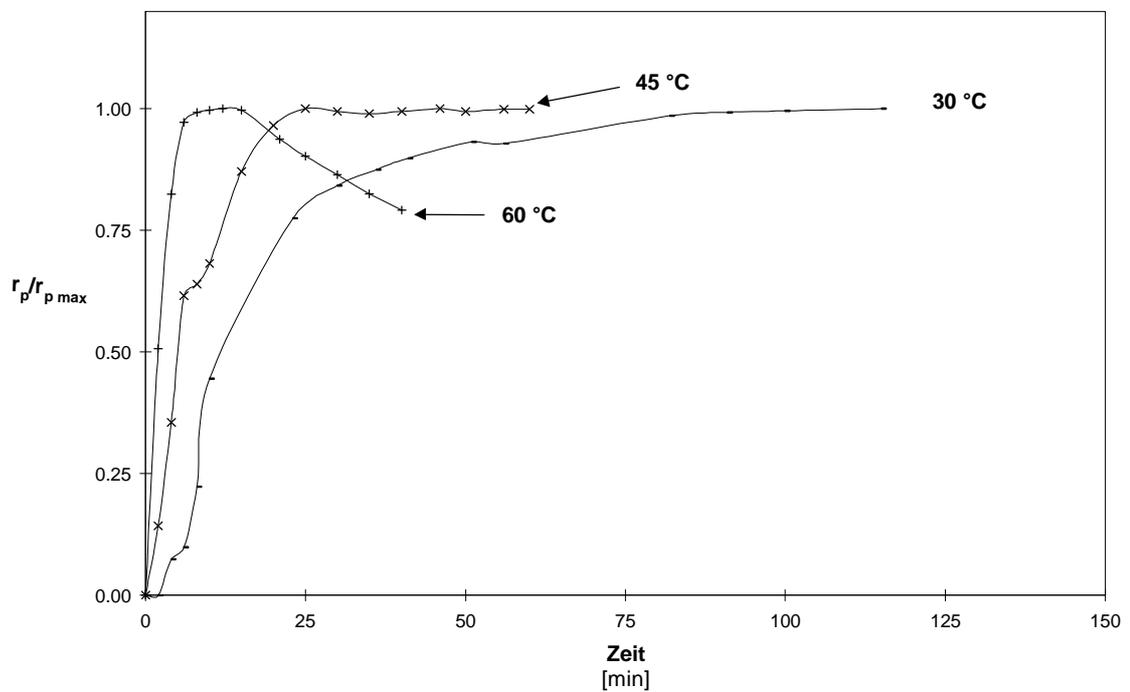


Abbildung 4.3.4: Kinetische Profile der Ethenpolymerisation mit dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei 30, 45 und 60 °C

Obwohl auch hier für die 60 °C Polymerisation ein deutliches Maximum gefunden wird, sinkt die Polymerisationsaktivität nicht derart dramatisch. Während für Propen bereits 25 Minuten nach Polymerisationsstart nur noch ein Viertel des Maximalwerts der Aktivität beobachtet werden konnte, sind hier nach derselben Zeit noch etwa 80 % der Katalysatorzentren aktiv. Aus diesem Grund ergibt die Darstellung der Ergebnisse nach Arrhenius (Abbildung 4.3.5) eine sehr gute Linearisierung.

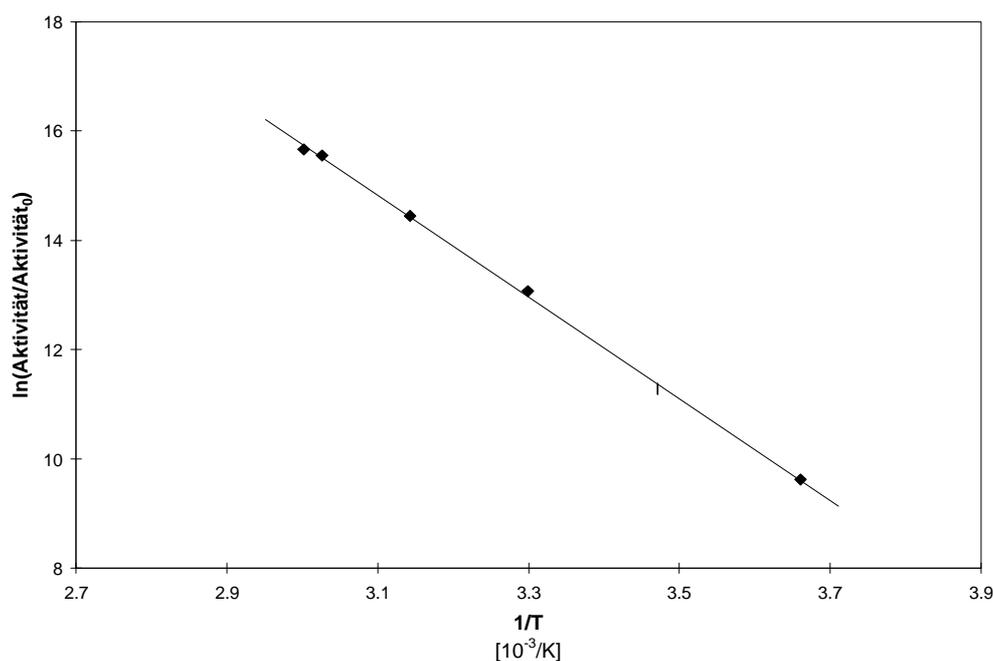


Abbildung 4.3.5: Arrheniusauftragung der Ethenpolymerisation des Katalysators $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1**)**

Tabelle 4.3.4 gibt die aus der Geradensteigung und dem Achsenabschnitt bestimmte Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor wieder. Mit 77 kJ/mol wird eine nur unwesentlich höhere Aktivierungsenergie als für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (70 kJ/mol) gefunden.⁶⁶

Tabelle 4.3.4: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor bei der Ethenpolymerisation

Katalysator	E_a	$\ln A_0$
	[kJ/mol]	[1]
$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (1)	77	44

4.4 Ethen/Norbornen-Copolymerisation^a

4.4.1 Allgemeines

Anders als mit klassischen Ziegler-Natta-Systemen lassen sich mit Metallocen/Methylalumoxan-Katalysatoren Cycloolefine allein unter Doppelbindungsöffnung auch ohne die für heterogene Systeme typische Konkurrenzreaktion der ringöffnenden Metathese zu neuen Polymeren mit optimierten Eigenschaften umsetzen.^{92, 93}

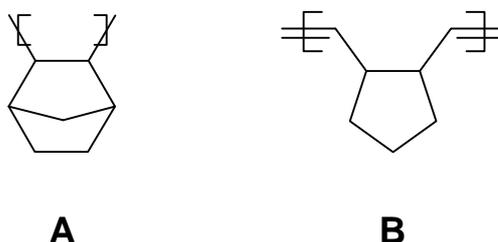


Abbildung 4.4.1: Polymerstrukturen bei der Vinylpolymerisation (A) und der ringöffnenden Metathesepolymerisation (B) des Norbornens

Die Homopolymere sind hoch schmelzende, thermisch sehr stabile und in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Produkte. Da sie Glastemperaturen über 200 °C haben, sind thermoplastische Verarbeitungstechniken wie Extrusion oder Spritzgußverfahren nicht einsetzbar.⁹⁴

Werden Cycloolefine mit α -Olefinen copolymerisiert, erhält man sogenannte Cycloolefinopolymere (COC). Dabei läßt sich durch gezielte Wahl des Katalysators und der Polymerisationsbedingungen sowohl die Mikrostruktur als auch das Molekulargewicht und das Einbauverhältnis der Comonomere in den polymeren Produkten einstellen. Neben statistischen lassen sich streng alternierende Strukturen darstellen und damit ein sehr breites Spektrum der Polymereigenschaften.^{94, 95, 96, 97} Während alle Copolymere ab einer Einbaurrate von etwa 15 % amorph sind, findet man bei Polymeren mit hochgradig alternierender Polymerstruktur zwischen 38 bis 50 % Einbau kristalline Bereiche und einen Schmelzpunkt von etwa 300 °C.⁹⁸

^a An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Frau Inken Beulich für Ihre Hilfe und die zur Verfügungstellung Ihrer Meßergebnisse bedanken.

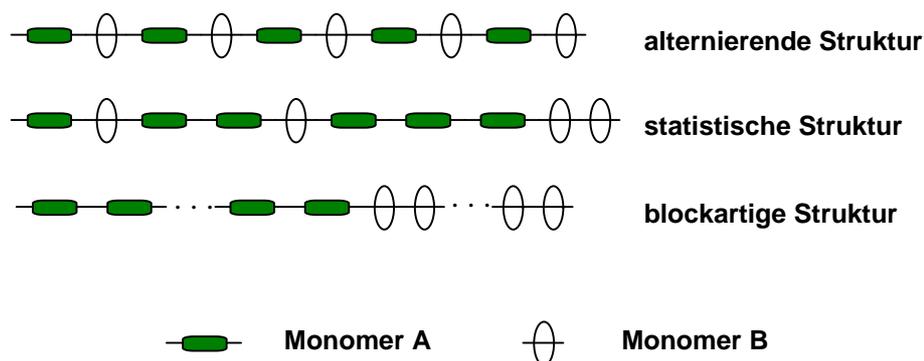


Abbildung 4.4.2: Mögliche Monomersequenzen bei zwei Monomeren

Cycloolefincopolymere besitzen neben einer sehr variablen Glasübergangstemperatur - bei Ethen/Norbornen-Copolymeren kann abhängig vom Monomereinbau ein T_g von -100 °C bis 200 °C eingestellt werden^{94, 95} - eine Reihe weiterer günstiger Eigenschaften: Neben hoher Transparenz und einem hohen Brechungsindex werden eine niedrige Dichte, eine sehr gute Festigkeit, Steifigkeit und eine geringe Wasseraufnahme bei hoher Lösungsmittelbeständigkeit realisiert. Aus diesem Grund wird neben Anwendungen im Konstruktionsbereich ein Einsatz in der optischen Datenspeicherung, als Lichtwellenleiter und in der Medizintechnik erwogen.^{96, 99}

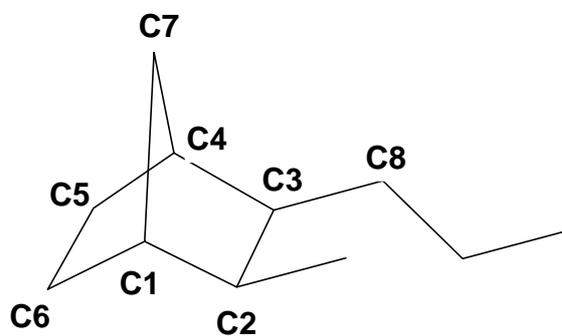
4.4.2 Charakterisierung und Struktur der Copolymere

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung und Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere ist die hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Bark konnte nachweisen, daß Norbornen ausschließlich in einer cis-exo-Konfiguration insertiert.¹⁰⁰ Weiterhin ließ sich zeigen, daß mit Metallocenen die Polymerisation vollständig unter Doppelbindungsöffnung stattfindet.

In Tabelle 4.4.1 sind die Zuordnungen und chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale wiedergegeben:

Tabelle 4.4.1: Chemische Verschiebung δ der ^{13}C -Atome in Ethen/Norbornen-Copolymeren bezogen auf Tetrachlorethan (74.24 ppm); gemessen in Perchlorbutadien bei 100 °C^{101, 102, 103}

[ppm]	Zuordnung	Sequenz
48.04	C2, C3	NENEN, ½ NENEE
47.35	C2, C3	EENEE, ½ NENEE
42.37	C1, C4	NENEN
42.20	C1	½ EENEN
41.89	C1, C4	EENEE, ½ NENEE
33.32	C7	NENEN
33.22	C7	NENEE
33.15	C7	EENEE
30.9	C8	ENENE
30.8	C8	EEENE
30.5	C5, C6	EENEE, NENEE, NENEN, ENENE
30.3	C8	EEENE, NEEEN
30.1	C8	EEEEEN
29.9	C8	EEEEEE



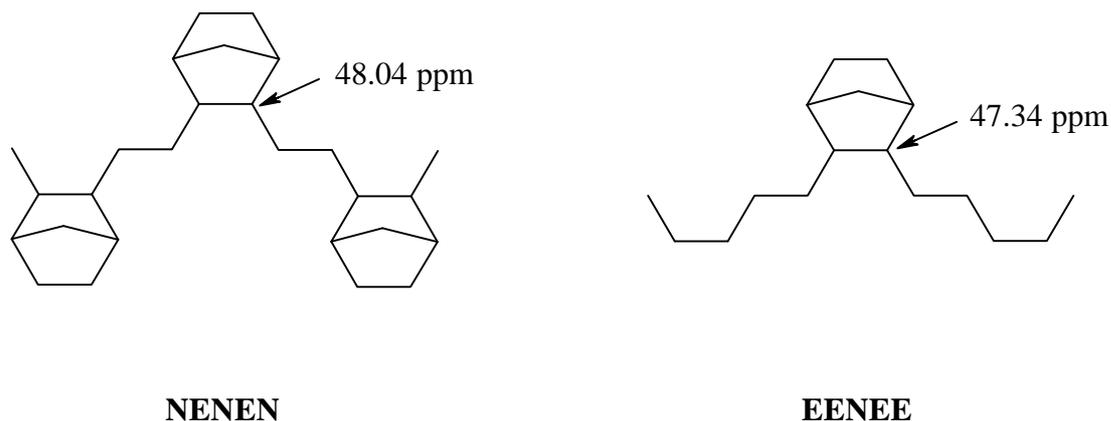


Abbildung 4.4.3: Alternierende und isolierte Norbornensequenz im Ethen/Norbornen-Copolymer mit der chemischen Verschiebung des Kohlenstoffs C1¹⁰¹

Zur Bestimmung der Einbaurate des Comonomers hat sich neben der ¹³C-NMR-Spektroskopie die Differentialkalorimetrie bewährt. Trägt man die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Comonomer auf, dann ergibt sich nach Fox¹⁰⁴ ein linearer Zusammenhang; die Glasübergangstemperatur der Ethen/Norbornen-Copolymere steigt proportional mit dem Norbornengehalt.

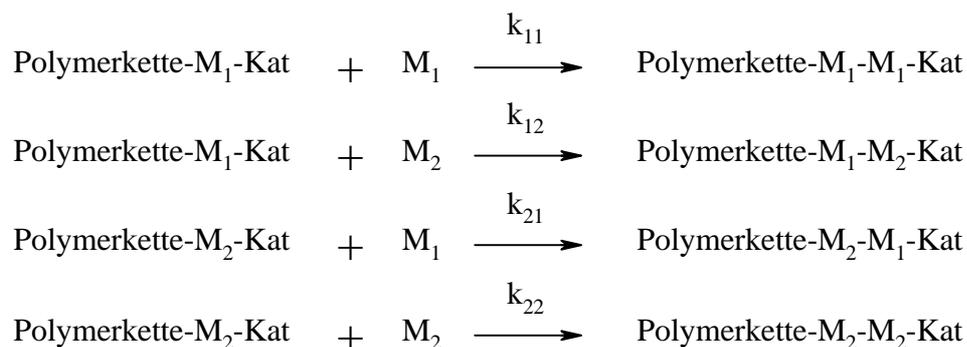
4.4.3 Copolymerisationsmodelle

Anders als bei Homopolymeren hängen mechanische, thermische und optische Eigenschaften von Copolymeren neben der Mikrostruktur - also der Art, wie die Monomere entlang der Kette miteinander verknüpft sind - von der Verteilung und dem Gehalt an Comonomer im Polymer ab.

Unter bestimmten Voraussetzungen können Modelle, die ursprünglich für die Beschreibung von radikalischen Copolymerisationen entwickelt wurden, auf Polymerisationen mit Metallocenen übertragen werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Zusammensetzung der Polymere sowie die Verteilung der Monomere entlang der Kette durch die Monomerkonzentration im Reaktionsansatz und die relativen Insertionsgeschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen bestimmt werden.

Unter der Annahme, daß die Insertion der Monomere M₁ und M₂ unabhängig von der zuletzt

eingebauten Monomereinheit erfolgt, erhält man eine Markov-Statistik 0. Ordnung.¹⁰⁵ Der Einbau hängt nur vom Monomerverhältnis im Ansatz ab. Von Mayo und Lewis^{106, 107} wurde ein Copolymerisationsmodell entwickelt, bei der das zuletzt eingebaute Monomermolekül den jeweils nächsten Wachstumsschritt beeinflusst. Unter Vernachlässigung von Abbruch-, Übertragungs- und Startreaktionen erhält man folgendes Schema,



in dem die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten einer Homoinserion (k_{11} und k_{22}) gegenüber einem Copolymerisationsschritt (k_{12} und k_{21}) wiedergeben ($r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$). Das Produkt der Parameter charakterisiert die Copolymerisation:

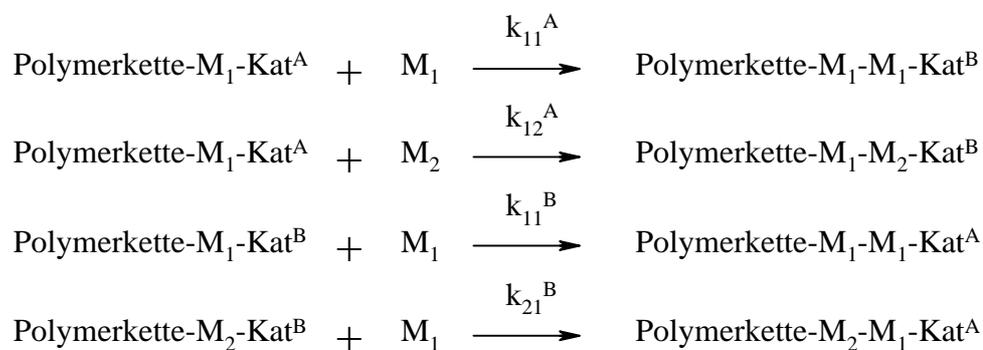
Tabelle 4.4.2: Charakterisierung der Copolymerisation

Produkt der Copolymerisationsparameter $r_1 \cdot r_2$	Charakter der Copolymerisation
0	alternierend
< 1	statistisch
1	ideal
> 1	blockbildend
∞	blendbildend

Es wurden weitere Modelle unterschiedlicher Komplexität für die metallocenkatalysierte Copolymerisation entwickelt: Neben Markov-Modellen zweiter oder höherer Ordnung¹⁰⁸ wurden, da diese Theorien den Einfluß der Metallocengeometrie auf die Copolymerisation vernachlässigen, weitere Modelle spezifisch an C_1 -symmetrische Katalysatoren angepaßt.

Bei Katalysatoren mit diastereotopen Koordinationsstellen (s. Abbildung 4.2.27) sind die Insertionswahrscheinlichkeiten der Monomere auf den unterschiedlichen Metallocenhalbseiten A und B verschieden. Aus diesem Grund berücksichtigen die von Beulich und Arndt-Rosenau entwickelten Modelle neben der Diastereotopie der Halbseiten des Metallocens Insertionen mit bzw. ohne Kettenwanderung sowie den Einfluß der zuletzt insertierten Monomereinheit.

Es gelang ihnen zu zeigen, daß für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation das Modell eines Katalysators mit diastereotopen Koordinationsstellen, welcher Insertion unter strenger Kettenwanderung vollzieht, bei Berücksichtigung des Einflusses der letzten Monomereinheit, die besten Resultate ergibt.^{101, 109} In diesem Modell soll auf der durch die *tert* Butylgruppe sterisch behinderten Seite B kein Norbornen (Monomer M_2), sondern ausschließlich Ethen (Monomer M_1) insertiert werden. Eine Katalysatorspezies der Form Polymerkette- M_2 -Kat^A wird nicht gebildet. Das Reaktionsschema lautet:



mit der Copolymerisationsgleichung:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{2 \cdot k_{11}^A}{k_{12}^A} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1$$

Gleichung 4.4.1

Eine wichtige Konsequenz dieses Modells ist, daß die Insertion auf der Seite A nicht von der letzten Monomereinheit abhängt, da diese immer eine Etheneinheit ist. Der Einbau erfolgt

hier also rein statistisch. Auf der Katalysatorseite B ist die Insertionswahrscheinlichkeit für eine Etheninsertion per Definition eins. Die Copolymerisationsgleichung hängt ausschließlich von der Monomerkonzentration im Reaktionsansatz ab.

Zwischen den Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 des Polymerisationsmodells Markov-1. Ordnung und dem Modell eines Katalysators mit diastereotopen Valenzen besteht nachstehender Zusammenhang:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 2 \cdot r_1^A = 2 \cdot \frac{k_{11}^A}{k_{12}^A}$$

$$\Rightarrow r_1^A = \frac{r_1}{2}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0$$

Gleichung 4.4.2

Die Pentadenverteilung ergibt sich folgendermaßen:^{103, 109}

$$\begin{aligned} (M_1M_1M_1M_1M_1) &= \frac{1}{2} (P_1^3 + P_1^2) & (M_2M_1M_1M_1M_2) &= \frac{1}{2} (P_1 (1-P_1)^2) \\ (M_1M_1M_1M_1M_2) &= P_1^2 (1-P_1) & (M_1M_1M_2M_1M_2) &= P_1 (1-P_1)^2 \\ (M_1M_1M_1M_2M_1) &= P_1 (1-P_1) & (M_2M_1M_2M_1M_2) &= \frac{1}{2} (1-P_1)^3 \\ (M_1M_1M_2M_1M_1) &= \frac{1}{2} (P_1^2 (1-P_1)) & (M_1M_2M_1M_2M_1) &= \frac{1}{2} (1-P_1)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{llll} \text{mit} & P_1^B = 1 & \text{und} & P_1^A + P_2^A = P_1 + P_2 = 1 \\ \text{sowie} & P_1^A = 1 - 2 X_N & \text{und} & P_2^A = 2 X_N \end{array}$$

Bei Annahme einer strengen Kettenwanderung können, da auf der Katalysatorseite B keine Norborneninsertion stattfindet, weder Norbornenblöcke (M_2M_2) beobachtet werden, noch die Pentade ($M_1M_2M_1M_1M_2$) auftreten.

4.4.4 Polymerisationsbedingungen

Alle Polymerisationen wurden diskontinuierlich bei 30 °C in einem 1 l-Glasautoklaven durchgeführt. Tabelle 4.4.3 gibt die Polymerisationsparameter wieder:

Tabelle 4.4.3: Versuchsbedingungen der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen

<i>Experimentelle Parameter</i>	
Polymerisationstemperatur	30 °C
Lösungsmittel	Toluol
Reaktionsvolumen	200 ml
Norbornenkonzentration	0 bis 7.8 mol/l
Ethendruck	2.0 bar (0.237 mol/l)
Katalysatorkonzentration	$1 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l
Cokatalysatormenge	500 mg MAO
Reaktionsdauer	15 min bis 3 d

Da lediglich Ethen während der Polymerisation nachdosiert wurde, veränderte sich im Verlauf der Reaktion kontinuierlich das Monomerverhältnis. Aus diesem Grund wurden alle Copolymerisationen nur bis zu einem sehr kleinen Umsatz (möglichst <5 %) gefahren.

4.4.5 Vergleich der durch NMR-Spektroskopie und die Differentialkalorimetrie bestimmten Einbauraten

Neben den Werten der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde der Einbau des Norbornens mithilfe der Differentialkalorimetrie ermittelt. Grundlage ist die von Fox beschriebene Theorie der Proportionalität der Glasübergangstemperatur eines Copolymers mit dem Gewichtsanteil des Comonomers.¹⁰⁴

Für die Auswertung der Ergebnisse wurde auf die Kalibrationsgerade von Beulich zurückgegriffen (Gleichung 4.4.3).¹⁰¹

$$\left[\begin{array}{c} \text{Glasübergangstemperatur} \\ \\ \text{des} \\ \\ \text{Copolymers} \end{array} \right] = -354.41 \text{ } ^\circ\text{C} * \left[\begin{array}{c} \text{Gewichtsanteil Ethen} \\ \\ \text{im} \\ \\ \text{Copolymer} \end{array} \right] + 216.78 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Gleichung 4.4.3

Tabelle 4.4.4 gibt die Ergebnisse des Vergleichs wieder. In Abbildung 4.4.4 sind die DSC- gegen die NMR-spektroskopischen Werte aufgetragen.

Tabelle 4.4.4: Vergleich der-Norbornen Einbauraten: ¹³C-NMR-spektroskopische und durch die Differentialkalorimetrie bestimmte Ergebnisse

[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂						[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂					
#	x _N	X _N (NMR)	T _g [°C]	X _N (T _g)	X _N (Ø)	#	x _N	X _N (NMR)	T _g [°C]	X _N (T _g)	X _N (Ø)
187	0.00	0.00	n.d.	-	-	260	0.00	0.00	n.d.	-	-
201	0.19	0.06	n.d.	-	0.06	256	0.20	0.05	n.d.	-	0.05
202	0.39	0.12	-1.5	0.16	0.14	255	0.39	0.11	n.d.	-	0.11
198	0.59	0.19	30.3	0.21	0.20	254	0.59	0.19	17.7	0.19	0.19
200	0.80	0.33	90.4	0.35	0.34	257	0.80	0.31	65.7	0.29	0.30
199	0.90	0.39	105.2	0.39	0.39	258	0.90	0.38	n.d.	-	0.38

[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂						[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂					
#	x _N	X _N (NMR)	T _g [°C]	X _N (T _g)	X _N (Ø)	#	x _N	X _N (NMR)	T _g [°C]	X _N (T _g)	X _N (Ø)
248	0.00	0.00	n.d.	-	-	138	0.00	0.00	n.d.	-	-
251	0.19	0.07	n.d.	-	0.07	+	0.20	0.05	n.d.	-	0.05
250	0.39	0.15	4.6	0.17	0.16	+	0.37	0.09	n.d.	-	0.09
249	0.59	0.23	35.9	0.22	0.23	261	0.59	0.18	16.7	0.19	0.18
252	0.80	0.35	82.6	0.33	0.34	265	0.80	0.30	59.3	0.27	0.29
253	0.90	0.42	115.1	0.43	0.42	266	0.90	0.37	90.1	0.35	0.36

n.d. : nicht detektiert

+ : Ergebnisse aus ¹⁰²

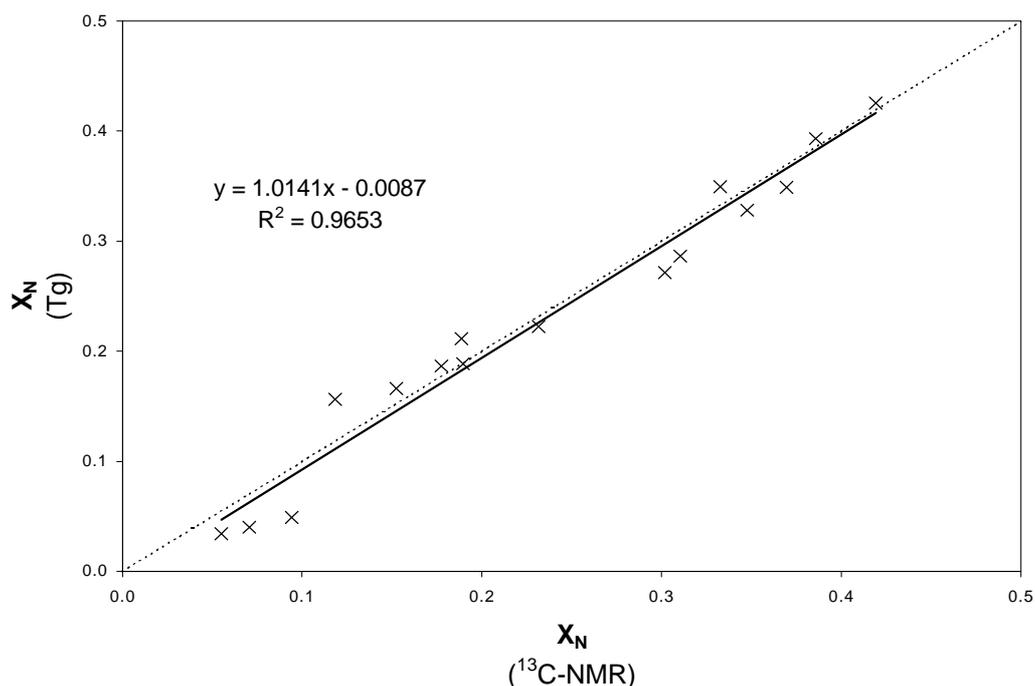


Abbildung 4.4.4: Auftragung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Werte gegen die differentialkalorimetrisch bestimmten Ergebnisse der Einbaurate des Norbornens

Die Resultate stimmen sehr gut überein. Insgesamt liegen die NMR- marginal über den DSC- Ergebnissen: Die den Werten angepaßte Gerade ist im gesamten Bereich parallel zur Winkelhalbierenden verschoben, wobei die Abweichung im Rahmen der Meßgenauigkeit der Methoden liegt. Es werden keine Unterschiede der T_g /NMR-Auswertungen in Abhängigkeit von den verschiedenen Metallocenen oder den Mikrostrukturen der Polymere gefunden.

4.4.6 Strukturanalyse und Einbaucharakteristik

Die Copolymere unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und in ihrer Mikrostruktur. Unter gleichen Polymerisationsbedingungen wird von dem Metallocen $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) der geringste Anteil Norbornen in das Polymer inkorporiert. Das System $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) baut in dem hier gezeigten Beispiel 6 %-Punkte mehr des Cycloolefins ein. Während der Katalysator **3** damit den Wert des C_s -symmetrischen Komplexes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erreicht,¹¹⁰ spiegelt **4** in seinem Einbauverhalten die Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wider.¹⁰¹

Vergleiche mit den Ethen/Norbornen-Copolymerspektren von Beulich¹⁰¹ für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zeigen, daß mit den Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ nur isolierte und alternierende Norbornensequenzen gebildet werden. Die geringe Aufspaltung läßt auf hochtaktische Polymere schließen. Mit den Komplexen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ werden ab einer Einbaurrate von 20 % bzw. 16 % auch über 50 ppm Signale beobachtet; diese sind Indizien für Blöcke des Norbornens. Die Abbildung 4.4.5 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymere, die mit den Metallocenen **1** bis **4** bei einem Stoffmengenanteil von 0.9 im Ansatz erhalten wurden. Für die Polymere der Komplexe **1** und **3** sind die Signale der *meso*- bzw. *rac*- verknüpften Norbornenblöcke markiert.

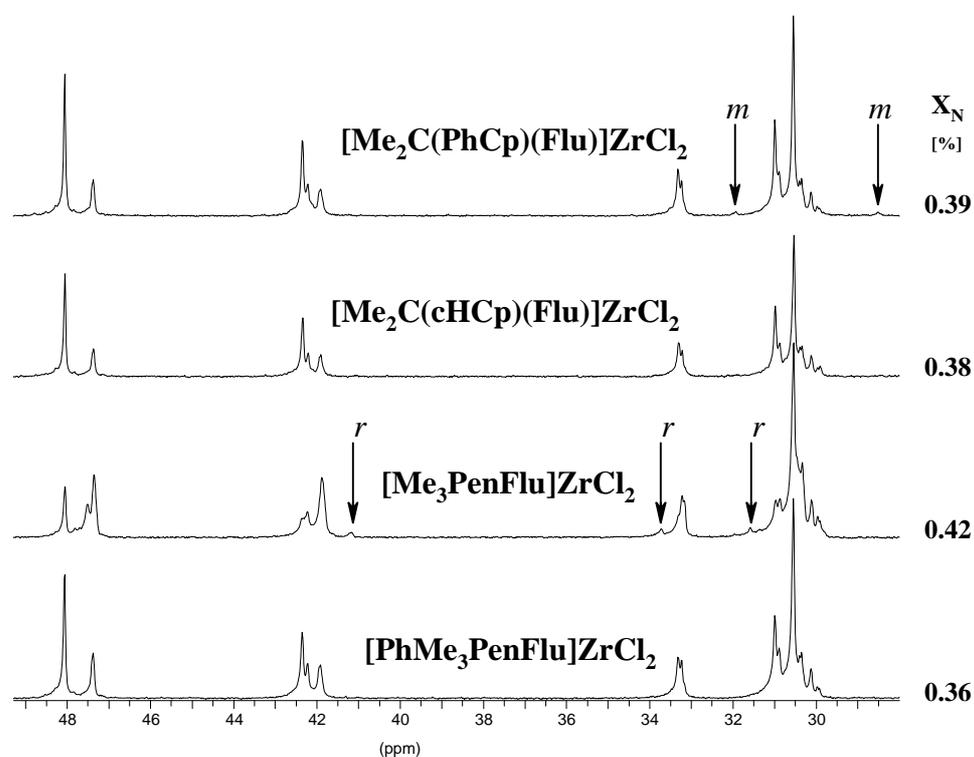


Abbildung 4.4.5: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere die bei einem Norbornen-Molenbruch von 0.90 im Ansatz erhalten wurden
(*m* : *meso*-verknüpfte Norbornenblöcke; *r* : *rac*-verknüpfte Norbornenblöcke)

In Abbildung 4.4.6 sind die experimentell gefundenen Molenbrüche im Copolymer in Abhängigkeit vom Molenbruch im Reaktionsansatz dargestellt. Für die Auswertung wurden die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Tabelle 4.4.4 eingesetzt.

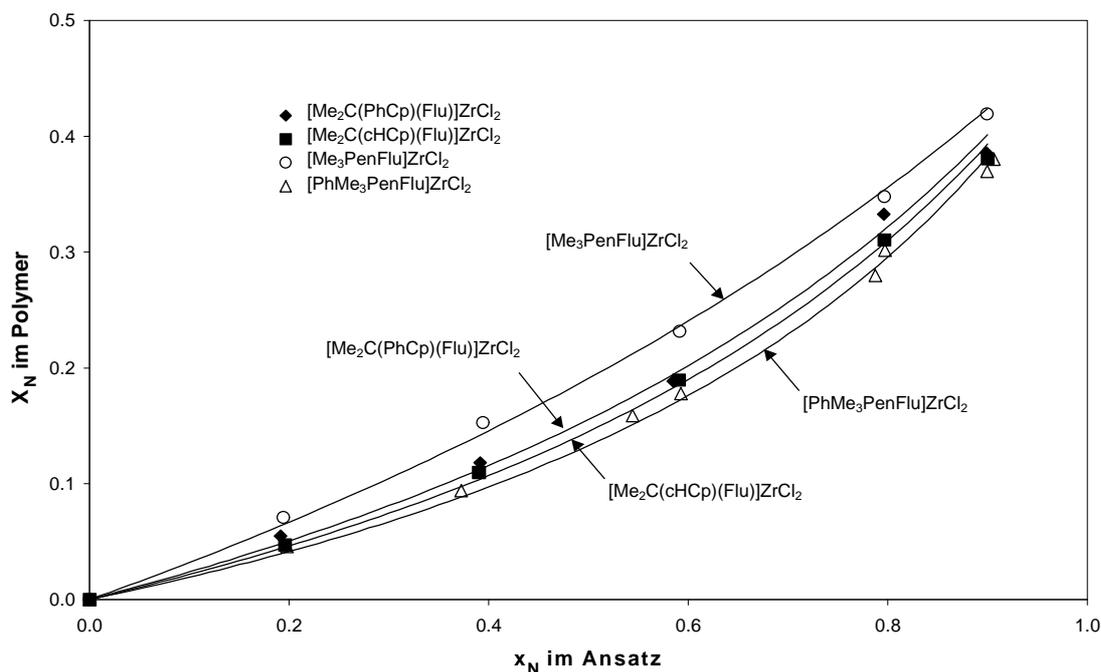


Abbildung 4.4.6: Copolymerisationsdiagramme der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen aller untersuchten Metallocene

Die Kurven geben die jeweils beste Anpassung an die experimentellen Werte wieder. Sie wurden mithilfe eines Computerprogramms unter Annahme einer Markov-Statistik 1. Ordnung berechnet.⁸³ In Tabelle 4.4.5 sind die erhaltenen Copolymerisationsparameter r_1 aufgeführt.

Tabelle 4.4.5: Copolymerisationsparameter der Ethen/Norbornen-Copolymerisation, bestimmt aus den Ergebnissen der ^{13}C -NMR-Auswertung

<i>Metallocen</i>	r_1
<u>1</u> [Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂	4.43
<u>2</u> [Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂	4.89
<u>3</u> [Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂	3.24
<u>4</u> [PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂	5.52

Die Copolymerisationsparameter beschreiben die realen Polymerisationen unvollständig: Alle Metallocene sollen hiernach maximal alternierende Copolymere produzieren ($r_1 \cdot r_2 = 0$). Während Ethen drei- bis sechsmal schneller nach einem Ethen-Molekül als Norbornen eingebaut wird, soll Norbornen bei keinem der Katalysatoren nach einem Norbornen-Molekül inseriert werden. Diese Aussagen sind teilweise falsch: Sowohl mit dem Komplex $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ als auch mit $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ werden ab Einbauraten von 20 bzw. 16 % Norbornenblöcke gefunden. Der Copolymerisationsparameter r_2 muß also einen Wert haben, der größer als null ist. Da aber keine Polymere untersucht wurden, die einen Norborneneinbau von 50 % oder höher haben, das Programm den r_2 Parameter aber ausschließlich in diesem Bereich bestimmt, wird für alle Metallocene der Wert des Parameters zu null bestimmt.

Für die Metallocene **2** und **4** werden bei Norborneneinbauraten bis 38 bzw. 37 % keine Indizien für Norbornenblöcken gefunden. Um Aussagen über den Mechanismus der Polymerisation machen zu können, wurden die experimentellen Pentadenverteilungen der Copolymere ausgewertet. Tabelle 4.4.6 gibt die Ergebnisse wieder. In Abbildung 4.4.7 bis Abbildung 4.4.10 sind die auf die Einbauraten normierten Häufigkeiten der norbornenzentrierten Pentaden als Funktion des Molenbruchs Norbornen im Polymer aufgetragen.

Tabelle 4.4.6: Molanteil Norbornen im Polymer sowie die Meßwerte der norbornenzentrierten Pentaden

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$					$[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$				
#	X_N (\emptyset)	A	B	C	#	X_N (\emptyset)	A	B	C
187	0.00	0.00	0.00	n.d.	260	0.00	0.00	0.00	n.d.
201	0.06	0.01	0.05	n.d.	256	0.05	0.01	0.04	n.d.
202	0.14	0.03	0.10	n.d.	255	0.11	0.02	0.09	n.d.
198	0.20	0.06	0.14	n.d.	254	0.19	0.07	0.12	n.d.
200	0.34	0.19	0.15	0.02	257	0.30	0.17	0.12	n.d.
199	0.39	0.28	0.11	0.02	258	0.38	0.27	0.11	n.d.

[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂					[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂				
#	X _N (∅)	A	B	C	#	X _N (∅)	A	B	C
248	0.00	0.00	0.00	n.d.	138	0.00	0.00	0.00	n.d.
251	0.07	0.00	0.07	n.d.	+	0.05	0.00	0.04	n.d.
250	0.16	0.01	0.13	0.01	+	0.07	0.01	0.06	n.d.
249	0.23	0.03	0.15	0.02	+	0.16	0.04	0.12	n.d.
252	0.34	0.09	0.14	0.06	261	0.18	0.05	0.13	n.d.
253	0.42	0.14	0.11	0.09	+	0.28	0.13	0.15	n.d.
					265	0.30	0.15	0.15	n.d.
					266	0.37	0.26	0.11	n.d.
					+	0.38	0.27	0.11	n.d.

+ : Ergebnisse aus ^a

A : normiertes Integral (NENEN)+1/2 (EENEN) ¹¹¹

B : normiertes Integral (EENEE)+1/2 (EENEN)

C : normiertes Integral (NN)

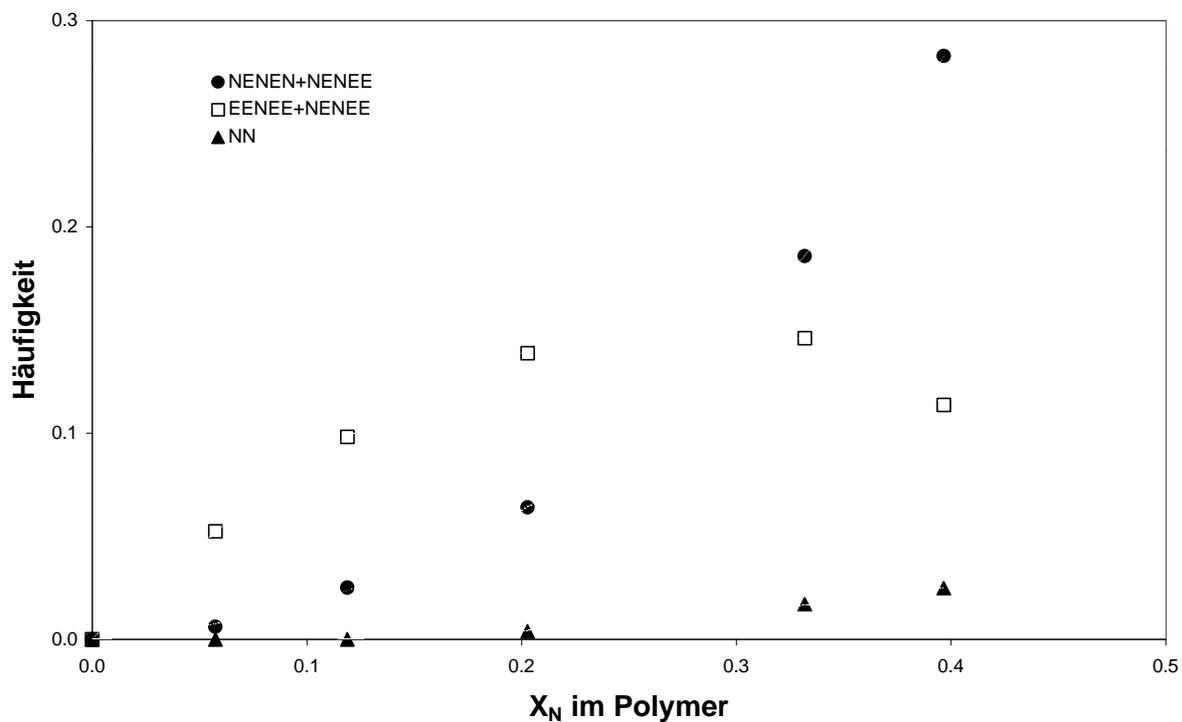


Abbildung 4.4.7: Häufigkeit der norbornenzentrierten Pentaden als Funktion der Einbaurrate:



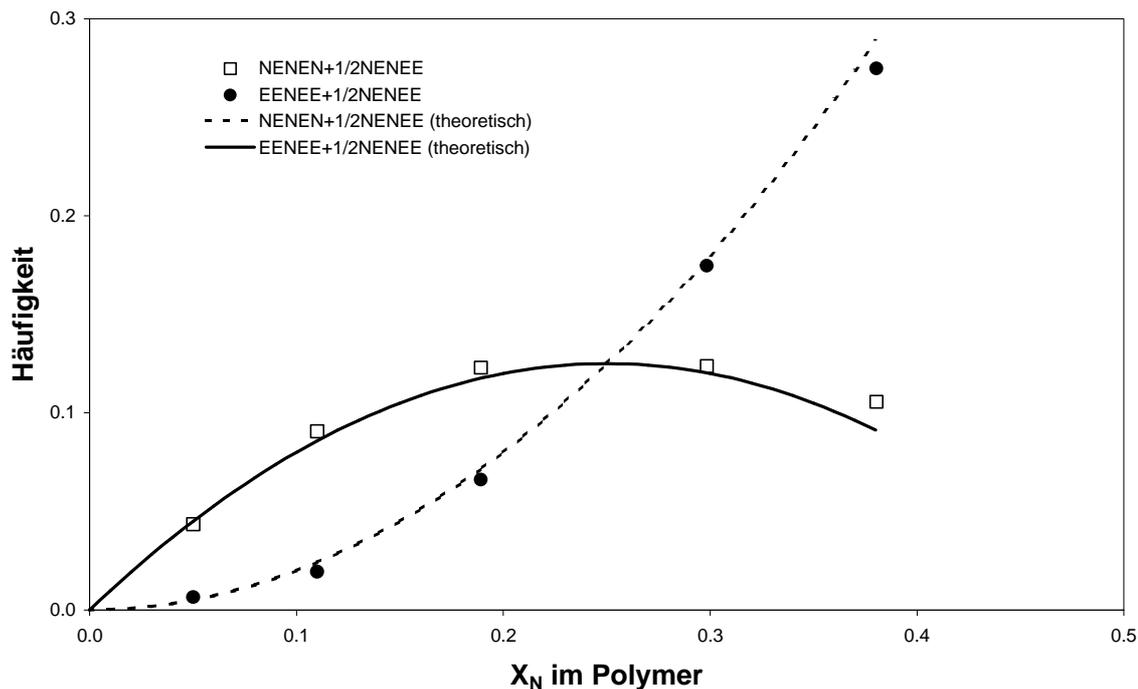


Abbildung 4.4.8: Häufigkeit der norbornenzentrierten Pentaden als Funktion der Einbaurate: $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Kurven entsprechen dem theoretischen Verlauf nach dem Modell eines Katalysators mit diastereotopen Koordinationsstellen)

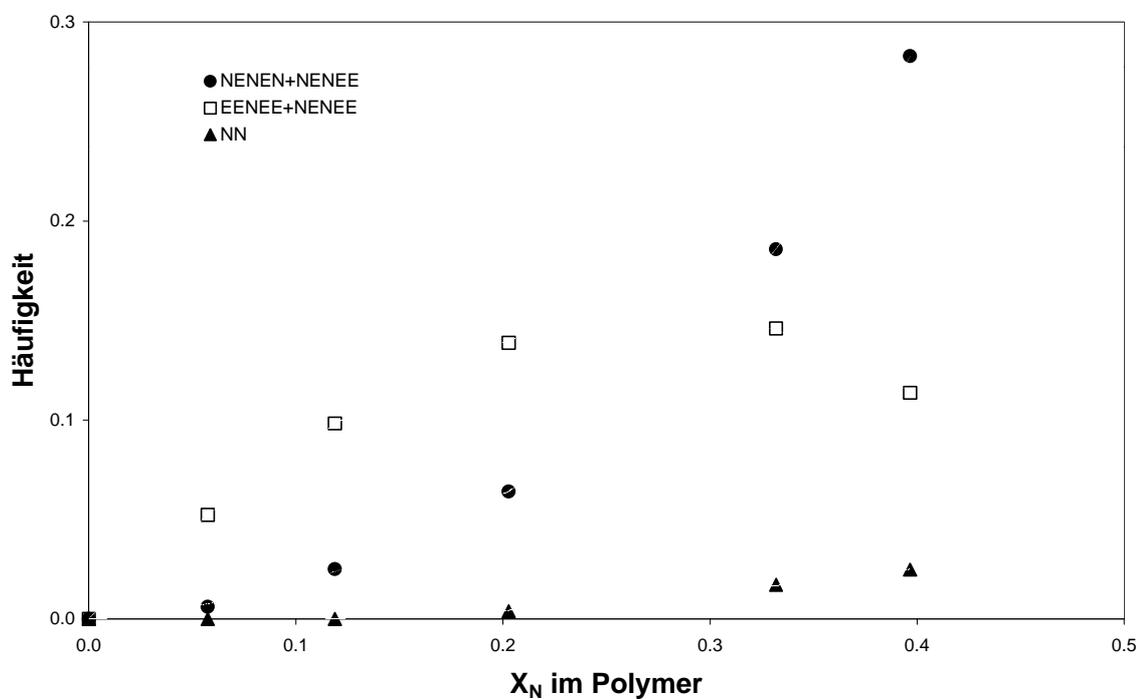


Abbildung 4.4.9: Häufigkeit der norbornenzentrierten Pentaden als Funktion der Einbaurate: $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$

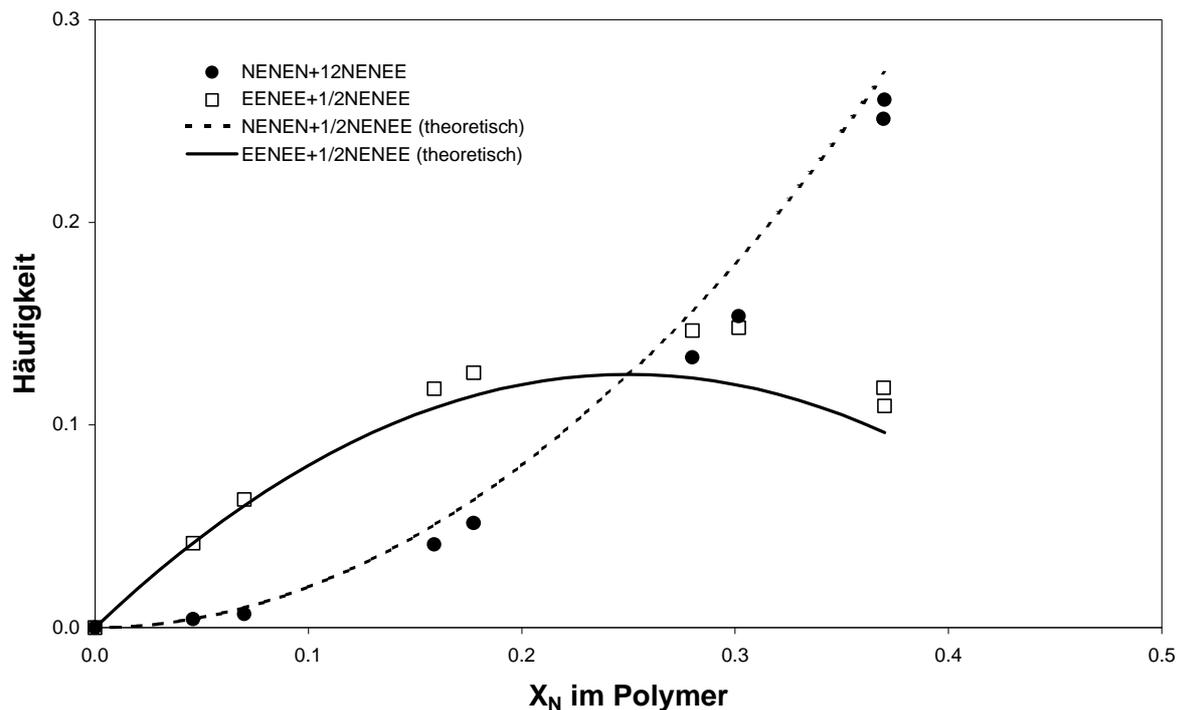


Abbildung 4.4.10: Häufigkeit der norbornenzentrierten Pentaden als Funktion der Einbaurate: $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (Kurven entsprechen dem theoretischen Verlauf nach dem Modell eines Katalysators mit diastereotopen Koordinationsstellen)

Für die Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ sind die Auswertungen mit sehr großen Fehlern behaftet: Eine Zuordnung der NMR-Signale zu den isolierten und alternierenden Pentaden ist auf Grund der auftretenden Norbornenblöcke schwierig. Auf eine mechanistische Deutung der Copolymerisation wird deshalb verzichtet.

Bei den Copolymeren der Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ gelang es, die isolierten und alternierenden Pentaden auszuwerten. In Abbildung 4.4.8 und Abbildung 4.4.10 sind neben den experimentellen Werten die theoretischen Pentadenverteilungen des von Beulich und Arndt-Rosenau erarbeiteten Modells eingetragen (s. S. 130).^{103, 102, 83} Für das cyclohexylsubstituierte Metallocen **2** stimmt das Modell des Reaktionsmechanismus eines Katalysators, der diastereotopie Koordinationsstellen hat und Insertionen unter Kettenwanderung macht, sehr gut mit den experimentellen Resultaten überein. Die Cyclohexylgruppe hat den gleichen Effekt den die *tert*-Butylgruppe bei dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hat. Mit Gleichung 4.4.2 ergibt sich der Copolymerisationsparameter r_1^A damit zu 2.45,¹¹² d.h. auf der Katalysatorseite A ist die Insertion eines Ethens nach einem Ethen etwa zweimal schneller als die eines Norbornens.

Für den Katalysator $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ ist die Übereinstimmung der theoretischen Pentadenverteilung mit den experimentellen Ergebnissen nicht befriedigend; das Zustandekommen der alternierenden Struktur wird mit diesem Modell nicht zur Genüge erklärt. Es ist wahrscheinlich, daß für dieses Metallocen ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt.

4.4.7 Molekulargewichte der Ethen/Norbornen-Copolymere

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mithilfe der Kapillar-Viskosimetrie bei 135 °C in Dekalin (M_v) sowie bei 135 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol mittels der Gelpermeationschromatographie (M_w). Die Molekulargewichte wurden mit den Mark-Houwink-Konstanten für Polyethen berechnet, da für Ethen/Norbornen-Copolymere keine geeigneten Literaturdaten beschrieben sind. In Tabelle 4.4.7 und Abbildung 4.4.11 sind die Meßwerte wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Viskosimetrie und GPC weichen voneinander ab: Während die Molekulargewichte der Copolymere, die viskosimetrisch vermessen wurden, bei steigendem Norbornengehalt deutlich sinken, gehen die GPC-Meßwerte bei den Komplexen **1**, **2** und **3** durch ein Minimum, steigen dann aber signifikant an. Für den Komplex $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ wird eine Zunahme der mit GPC bestimmten Molekulargewichte über den gesamten Bereich gefunden.

Tabelle 4.4.7: Viskosimetrisches Molekulargewicht (M_v) und Gewichtsmittel (M_w) der Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit von der Einbaurate

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$				$[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$			
#	X_N (\emptyset)	M_v [kg/mol]	M_w [kg/mol]	#	X_N (\emptyset)	M_v [kg/mol]	M_w [kg/mol]
187	0.00	530	610	260	0.00	320	340
201	0.06	n.u.	480	256	0.05	n.u.	280
202	0.14	180	200	255	0.11	150	180
198	0.20	180	260	254	0.19	130	190
200	0.34	n.u.	340	257	0.30	150	310
199	0.39	n.u.	460	258	0.38	n.u.	260

[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂				[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂			
#	X _N (Ø)	M _v [kg/mol]	M _w [kg/mol]	#	X _N (Ø)	M _v [kg/mol]	M _w [kg/mol]
248	0.00	490	520	138	0.00	630	660
251	0.07	360	400	+	0.05	660	n.u.
250	0.16	230	340	+	0.09	540	670
249	0.23	160	330	261	0.18	470	690
252	0.34	190	390	265	0.29	280	830
253	0.42	120	370	266	0.36	300	830

n.u. : nicht untersucht

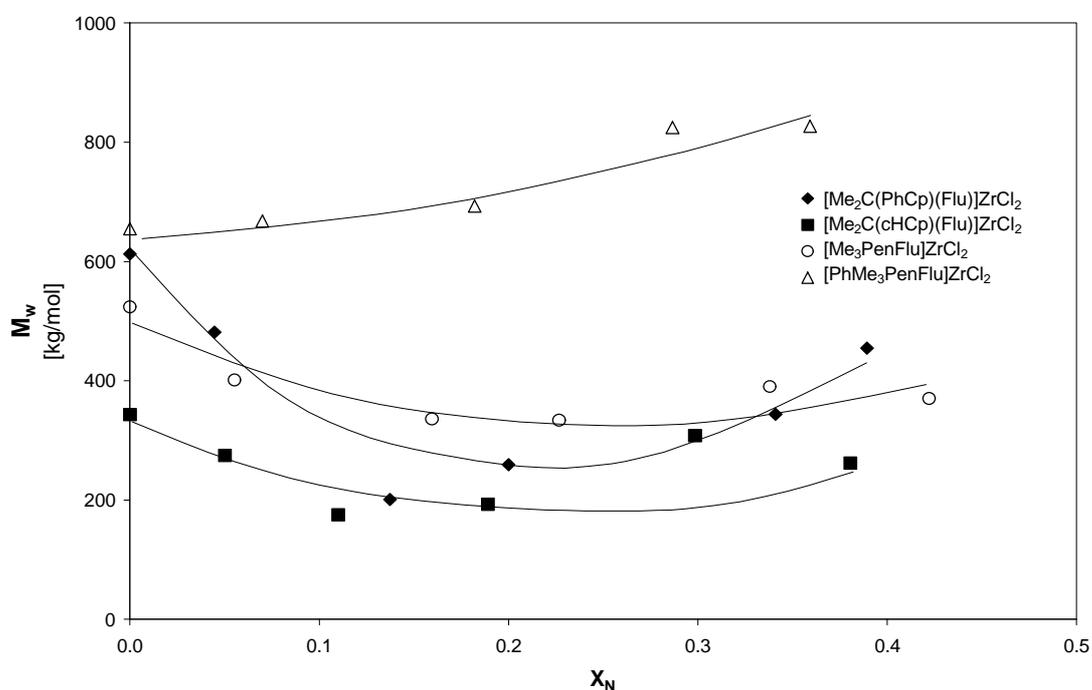
+ : Ergebnisse aus ¹⁰²

Abbildung 4.4.11: Gewichtsmittel (GPC) der Ethen/Norbornen-Copolymere in Abhängigkeit von der Einbaurrate

Die Molekulargewichte der durch das pentalenylartige Metallocen **4** erzeugten Polymere sind außergewöhnlich hoch. Sie liegen um den Faktor zwei bis drei über den Ergebnissen der anderen Katalysatoren. Die zweite arylsubstituierte Verbindung **1** erzeugt im Vergleich zum analogen alkylsubstituierten Komplex Polymere mit ebenfalls höherem Molekulargewicht. Möglicherweise liegt hier ein Effekt der Phenylgruppe vor.

4.4.8 Schmelztemperaturen der Ethen/Norbornen-Copolymere

Während Copolymere mit kleinen Einbauraten noch Schmelzpunkte kristalliner Polyethenbereiche aufweisen, sind Produkte mit höherem Cycloolefingehalt meist amorph. Gleichung 4.4.4 gibt die Beziehung zur Berechnung der Kristallinität wieder:

$$a = \frac{\Delta H_{real}}{\Delta H_{ideal}}$$

Gleichung 4.4.4

Dabei ist ΔH_{real} die gemessene und ΔH_{ideal} die von vollständig kristallinem Polyethen bestimmte Schmelzenthalpie ($T_m = 139 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_{ideal} = 281.1 \text{ J/g}$).^{113, 104} In Tabelle 4.4.8 sind die Meßwerte der Phasenübergangstemperaturen angegeben.

Tabelle 4.4.8: Glasübergangs- und Schmelztemperaturen, sowie Schmelzenthalpie und Kristallinität der Ethen/Norbornen-Copolymere

[Me ₂ C(PhCp)(Flu)]ZrCl ₂							[Me ₂ C(cHCp)(Flu)]ZrCl ₂						
#	x _N	X _N (∅)	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [°C]	a [%]	#	x _N	X _N (∅)	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [°C]	a [%]
187	0.00	0.00	n.d.	137.9	158.4	56	260	0.00	0.00	n.d.	127.1	147.6	53
201	0.19	0.06	n.d.	85.8	98.9	35	256	0.20	0.05	n.d.	96.1	59.0	21
202	0.39	0.14	-1.5	47.5	36.1	13	255	0.39	0.11	n.d.	57.8	43.4	15
198	0.59	0.20	30.3	n.d.	n.d.	0	254	0.59	0.19	17.7	n.d.	n.d.	0
200	0.80	0.34	90.4	n.d.	n.d.	0	257	0.80	0.30	65.7	n.d.	n.d.	0
199	0.90	0.39	105.2	n.d.	n.d.	0	258	0.90	0.38	n.d.	n.d.	n.d.	0

[Me ₃ PenFlu]ZrCl ₂							[PhMe ₃ PenFlu]ZrCl ₂						
#	x _N	X _N (∅)	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [°C]	a [%]	#	x _N	X _N (∅)	T _g [°C]	T _m [°C]	DH _m [°C]	a [%]
248	0.00	0.00	n.d.	134.5	152.1	54	138	0.00	0.00	n.d.	135.4	149.7	53
251	0.19	0.04	n.d.	79.0	45.1	16	+	0.20	0.05	n.d.	98.0	56.3	20
250	0.39	0.16	4.6	n.d.	n.d.	0	+	0.40	0.09	n.d.	57.2	41.0	15
249	0.59	0.23	35.9	n.d.	n.d.	0	261	0.59	0.18	16.7	n.d.	n.d.	0
252	0.80	0.34	82.6	n.d.	n.d.	0	265	0.80	0.29	59.3	n.d.	n.d.	0
253	0.90	0.42	115.1	n.d.	n.d.	0	266	0.90	0.36	90.1	n.d.	n.d.	0

n.d. : nicht detektiert

+ : Ergebnisse aus¹⁰²

Ab einer Einbaurrate von etwa 15 % sind die Copolymere vollständig amorph. Anders als bei dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ werden bei höheren Einbauraten ($> 38\%$) nicht erneut Schmelzpunkte beobachtet.¹⁰¹ Da diese Kristallinität durch eine ausgeprägt alternierende Struktur des Polymers erklärt wurde, liegt bei den hier untersuchten Copolymeren möglicherweise weniger geordnete Polymerstrukturen vor. Dabei muß berücksichtigt werden, daß für den Komplex $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ keine Polymerproben so hohen Einbaus vorliegen und daß es bei $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Probe #258) nicht eindeutig entscheidbar ist, ob ein Schmelzpeak vorhanden ist. Erst Copolymere mit höherem Einbau ließen für diese Katalysatoren eine eindeutige Aussage zu.

4.4.9 Polymerisationsaktivität der Metallocene bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Anders als bei Propen- und Ethen-Homopolymeren ist die Angabe einer lediglich auf die Metallocenkonzentration bezogenen und über die Polymerisationszeit gemittelten Aktivität nicht sinnvoll. Vergleichen würde man ausschließlich die entstandenen Polymermenge, aber nicht berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Copolymere vom Katalysator und den Polymerisationsbedingungen abhängt. Aus diesem Grund sind in Tabelle 4.4.9 die aufgeführten Aktivitäten zusätzlich auf die Konzentration Ethen im Ansatz und den Gewichtsanteil des Ethens im Polymer bezogen („Ethen-Aktivität“). Abbildung 4.4.12 und Abbildung 4.4.13 geben diese Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Norbornenanteil im Ansatz bzw. Polymer wieder.

Tabelle 4.4.9: Polymerisationsaktivität und Norbornen-Umsatz in Abhängigkeit vom Molenbruch

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$					$[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$				
#	x_N	Umsatz an N [%]	Aktivität*	X_N (Ø)	#	x_N	Umsatz an N [%]	Aktivität*	X_N (Ø)
187	0.00	0.0	47700	0.00	260	0.00	0.0	60200	0.00
201	0.19	10.1	41400	0.06	256	0.20	4.2	79600	0.05
202	0.39	6.8	18900	0.14	255	0.39	7.8	70600	0.11
198	0.59	11.3	7500	0.20	254	0.59	6.8	36700	0.19
200	0.80	4.8	2100	0.34	257	0.80	3.8	7200	0.30
199	0.90	2.6	1400	0.39	258	0.90	0.2	60	0.38

[Me₃PenFlu]ZrCl₂					[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂				
#	x_N	Umsatz an N [%]	Aktivität [*]	X_N (Ø)	#	x_N	Umsatz an N [%]	Aktivität [*]	X_N (Ø)
248	0.00	0.0	2700	0.00	138	0.00	0.0	3700	0.00
251	0.19	6.7	3700	0.07	+	0.20	1.7	5780	0.05
250	0.39	4.6	3800	0.16	+	0.40	2.0	7600	0.09
249	0.59	6.3	3500	0.23	261	0.59	5.8	6700	0.18
252	0.80	3.7	3000	0.34	265	0.80	3.4	2500	0.29
253	0.90	1.0	600	0.42	266	0.90	1.0	100	0.36

* : [(kg Ethen im Polymer)/(molZr·h·mol_{Ethen}/l)]

+ : Ergebnisse aus ¹⁰²

Der Norbornen-Umsatz ist bei einer Reihe von Polymerisationen (speziell bei kleinen Norbornen-Ethen-Verhältnissen) größer als der angestrebte 5 %-Wert. Da während der Copolymerisation lediglich Ethen nachdosiert wurde, sind die Monomerverhältnisse innerhalb eines Versuches nicht konstant. Aus diesem Grund wurden die Norbornenkonzentrationen jeweils über die Anfangs- und Endwerte gemittelt.

Für die Metallocene **2**, **3** und **4** wird zunächst ein deutlicher Anstieg und danach ein drastischer Abfall der Aktivität gegenüber der Ethen-Homopolymerisation beobachtet. Die Lage der Maxima ist bei den Verbindungen unterschiedlich. Bei Komplex [Me₂C(PhCp)(Flu)]ZrCl₂ ist bereits die bei der Ethen-Homopolymerisation gefundene Aktivität der Maximalwert - sie fällt danach für hohe Norbornenkonzentrationen.

Wie aus Abbildung 4.4.12 ersichtlich ist, bildet Katalysator [Me₂C(cHCp)(Flu)]ZrCl₂ bis zu einem Molenbruch von etwa 0.8 Norbornen im Ansatz jeweils die größte Menge Polymer. Berücksichtigt man die eingebaute Menge des Norbornens im Polymer, so läßt sich der Abbildung 4.4.13 entnehmen, daß bereits ab einem Einbau von annähernd 0.35 Norbornen im Polymer die anderen Metallocene - und hier besonders [Me₃PenFlu]ZrCl₂ - eine höhere Polymerisationsaktivität zeigen als das alkylsubstituierte Zirkonocen.

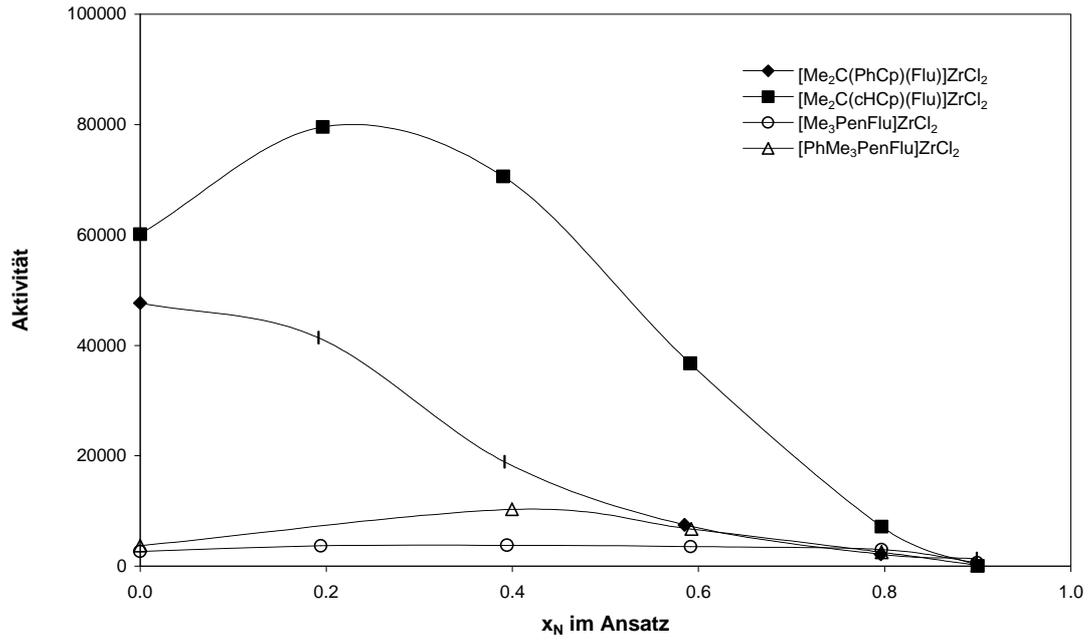


Abbildung 4.4.12: Polymerisationsaktivität [kg Ethen im Polymer/(molZr·h·mol/l Ethen)] in Abhängigkeit vom Molenbruch im Ansatz

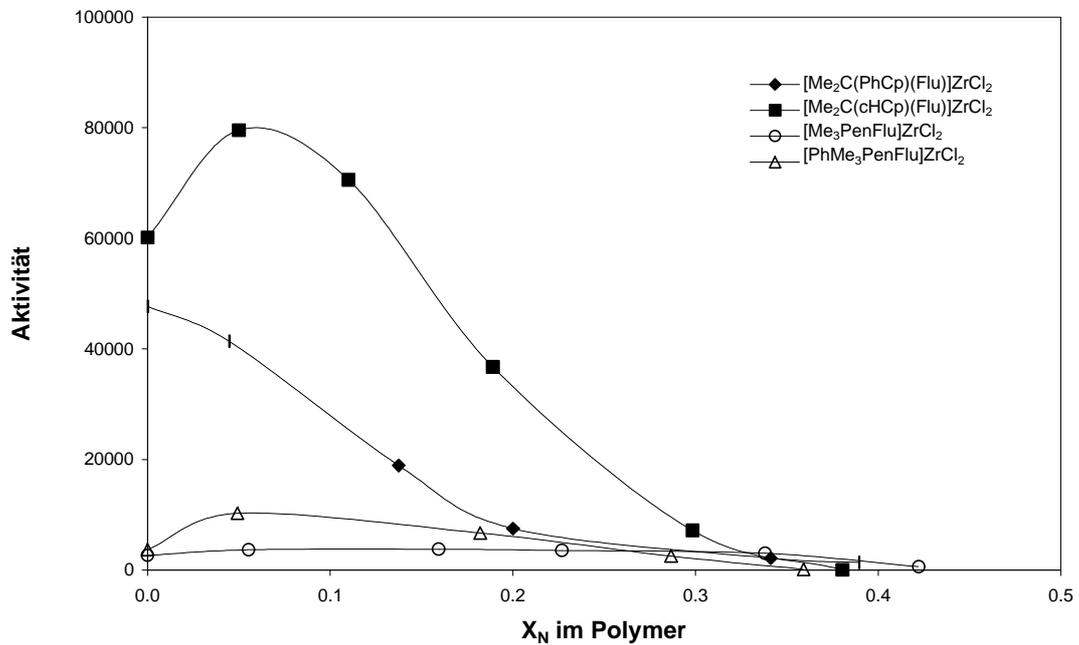


Abbildung 4.4.13: Polymerisationsaktivität [kg Ethen im Polymer/(molZr·h·mol/l Ethen)] in Abhängigkeit vom Molenbruch im Polymer

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Synthese und Charakterisierung neuer C_1 -symmetrischer Metallocene

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Zirkonocene erstmals dargestellt. Die Verbindungen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**3**) und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ (**4**) beinhalten in ihrem Ligandengerüst eine Tetrahydropentalenstruktur. Anders als die bisher dieses Strukturelement enthaltenden Verbindungen wird hier die zweite Ligandenkoordination statt durch eine Cyclopentadienyl- durch eine Fluorenylgruppe gebildet. Dieser Substituent konnte nur deshalb eingeführt werden, weil ein neues Synthesekonzept verwirklicht wurde: Anstelle des direkten Ligandenaufbaus (Abbildung 3.4.1 und Abbildung 3.4.2) wurden hier gezielt Dihydropentalene als Zwischenstufen synthetisiert. Damit wird eine sehr große Variabilität erhalten: Neben der Fluorenylgruppe können auf diese Weise Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder deren substituierte Analoga eingesetzt werden.

Problematisch bei Inden und substituierten Cyclopentadienen - prinzipiell allen nicht symmetrischen Substituenten - ist die Bildung diastereomerer Metallocene; es muß davon ausgegangen werden, daß pseudo-*rac*- und pseudo-*meso*-Strukturen gebildet werden.

Eine andere Möglichkeit, die Metallocenstruktur systematisch zu variieren, besteht in der Modifikation bereits des Dihydropentalens: Neben anderen substituierten Cyclopentadienen sollte sich durch Austausch des Mesityloxids gegen andere konjugierte Ketone die Brücke und damit möglicherweise auch die „Verkippung“ des Metallocens beeinflussen lassen.

Weiterhin gelang es, die phenyl- und cyclohexylsubstituierten Metallocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**1**) und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (**2**) darzustellen. Anders als die Cyclohexyl-Komponente ist die Verbindung 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven nicht nach der von Stone und Little beschriebenen Methode durch pyrrolidinkatalysierte Kondensation synthetisierbar. Wie durch diese Untersuchungen gezeigt werden konnte, reagiert Phenylcyclopentadien unter diesen Bedingungen ausschließlich mit aktivierten Ketonen. Es scheint plausibel, daß die Konjugation des Aromaten zu dieser verminderten Reaktivität führt.

Neben dem Nachweis der Identität der Verbindungen konnte durch die massenspektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, daß carboverbrückte Cp-Flu- und Pen-Flu-Zirkonocene bestimmte Zerfalls- und Reaktionsmöglichkeiten haben. Es gelang mit Hilfe von ein- und zweidimensionalen NMR-Techniken die ^1H - und ^{13}C -Signale eindeutig zuzuordnen.

Durch die UV-VIS- und IR-Spektroskopie ist es gelungen, die Metallocene auf Grund der Bindungsstärke der Liganden zum Zentralatom zu quantifizieren: Während die Zr-Halogen-Bindungen bei den Komplexen **1** und **2** stärker als bei den pentalenylverbrückten Verbindungen sind, scheinen die organischen Liganden bei den Zirkonocenen **3** und **4** signifikant stärker gebunden zu sein. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Resultaten der Polymerisationsuntersuchungen und machen die höhere thermische Stabilität der Katalysatoren $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ gegenüber den sehr schnell deaktivierenden isopropylidenverbrückten Verbindungen, verständlich. Die Ursache wird in der außergewöhnlich rigiden Struktur und der beschriebenen „Verkipfung“ dieser Komplexe und nicht einer besseren Abschirmung des aktiven Zentrums zu suchen sein; beispielsweise hat das Metallocen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ gegenüber der Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ eine weniger abgeschirmte Koordinationshalbseite ist, aber thermisch stabiler.

5.2 Propen-Homopolymerisation

Die neuen Metallocene zeigen mittlere bis hohe Polymerisationsaktivitäten. Vergleicht man die Zirkonocene $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ scheint wie bei den Bisindenyl-Katalysatoren eine Arylsubstitution gegenüber einem Alkylrest eine Aktivitätssteigerung zur Folge zu haben. Die pentalenylverbrückten Verbindungen geben diesen Trend nicht wieder: Bei Komplex **4** bewirkt die Phenylgruppe lediglich eine sterische Hinderung, die zu einer Senkung der Insertionswahrscheinlichkeit führt.

Außergewöhnlich sind die hohen Molekulargewichte der Polymere, die mit den Metallocenen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erhalten werden: Während die Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ polymere Produkte liefern, die in der Größenordnung typisch für fluorenylsubstituierte Zirkonocene sind, wird mit Komplex **3** und **4** unter gleichen Polymerisationsbedingungen Polypropen mit zwei- bis achtmal höherem Molekulargewicht gefunden. Die Ursache läßt sich in der ungewöhnlichen Metallocenstruktur

vermuten: Ähnlich wie bei den 2-alkylsubstituierten Bisindenyl-Systemen könnte die Ausbildung eines β -Hydridkomplexes - wahrscheinlichster Ausgangspunkt einer Kettenabbruchreaktion - behindert sein. Tatsächlich entspricht der an das Cyclopentadienylfragment kondensierte Fünfring des Tetrahydropentalenyls einer Substitution in α -Stellung zur Brücke. Diese Theorie erklärt nicht, warum mit der Verbindung $[\text{Me}_3\text{PenCp}]\text{ZrCl}_2$ ausschließlich oligomere Produkte isoliert werden. Hier bewirkt der stark verkleinerte Zentroid-Zirkonium-Zentroid-Winkel eine Schwächung der Zirkonium-Polymer-Bindung und damit eine erhöhte Kettenabbruchwahrscheinlichkeit. Bei Verbindung **3** und **4** verhindert der Fluorenyl-Substituent die Ausbildung eines derart kleinen Winkels.

Mit den durch die Metallocene hergestellten Polymeren wird ein breiter Bereich polymerer Mikrostrukturen und Morphologien abgedeckt. Abbildung 5.2.1 gibt einen Überblick der mit den neuen Metallocenen synthetisierbaren polymeren Mikrostrukturen. Eingeteilt werden hier die taktischen Polymere über die Stereoselektivität der ungeradzahligen Methylgruppen. Die Zahlen geben idealisierte Werte der relativen Wahrscheinlichkeiten der Orientierung an.

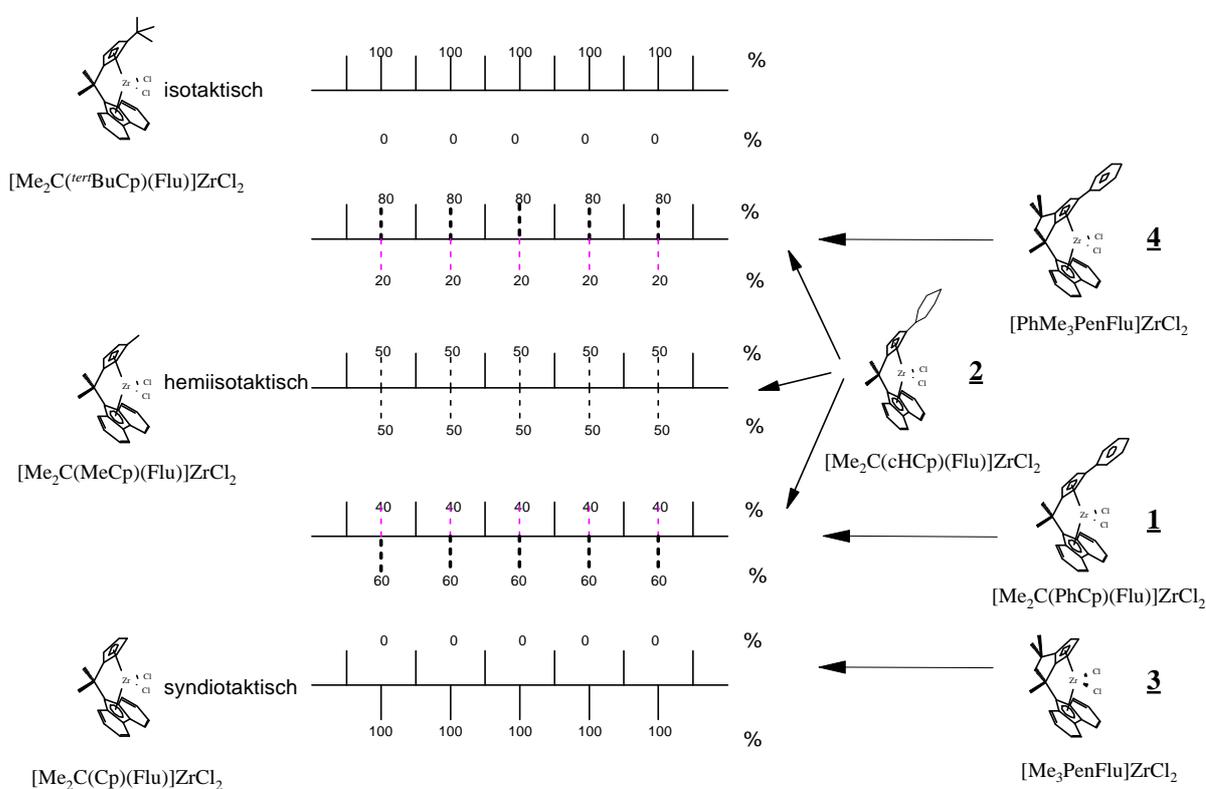


Abbildung 5.2.1: Überblick der mit den neuen Metallocenen darstellbaren Mikrostrukturen

Während die Katalysatoren $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ eine geringe Syndiospezifität aufweisen und die gebildeten niedrigtaktischen Produkte amorph sind, wird mit den Zirkonocen **3** und **4** kristallines syndiotaktisches bzw. isotaktisches Polymer gebildet. Die Pentadenverteilungen der durch **1** und **2** erhaltenen Polypropene weisen Ähnlichkeit mit hemiisotaktischen durch das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erzeugten Produkten auf.

Die Analyse der Mikrostruktur läßt Rückschlüsse auf unterschiedliche Mechanismen der Monomerinsertion bei den untersuchten Metallocenen zu: So scheint für die Katalysatoren **1**, **2** und **3** das Modell einer Insertion unter Kettenwanderung plausibel zu sein. Dabei treten in unterschiedlichem Maße Kettenwechsel ohne Monomerinsertion auf; eine Isomerisierung, die für diese Metallocene die relativ hohen Diadenfehler erklärt.

Speziell bei der cyclohexylsubstituierten Verbindung $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ mag dieser Isomerisierungs-Mechanismus den außergewöhnlichen Wechsel der Taktizität bei niedrigen Monomerkonzentrationen oder hohen Polymerisationstemperaturen erklären; in Kapitel 4.2.3.6 und 4.2.3.7 wurden mögliche Erklärungen diskutiert. Prinzipiell kommt dies einem Wechsel des Polymerisationsmechanismus gleich: Unter extremen Bedingungen läge hiernach ein „retention“-Mechanismus vor.

Bei dem Katalysator $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ lassen sich die Pentadenverteilungen am besten verstehen, wenn von einem ausgeprägten „retention“-Modell ausgegangen wird. Weder durch hohe Temperaturen, noch durch niedrige Monomerkonzentrationen wird hier eine signifikante Änderung der Mikrostruktur beobachtet. Es treten also, um im Modell zu bleiben, auch unter extremeren Bedingungen keine Insertionen unter Kettenwechsel auf; der Monomereinbau erfolgt immer von der gleichen Seite.

Bei keinem der Katalysatoren scheint die Selektivität der Orientierung während der Koordination des Monomers sehr hoch zu sein, weshalb die Katalysatoren keine hochtaktischen Produkte liefert. Wie „molecular modeling“-Berechnungen gezeigt haben, scheint es speziell im Falle des substituierten pentalenylverbrückten Komplexes $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ lohnenswert, den Phenyl-Substituenten gegen eine sterisch anspruchsvollere Gruppe auszutauschen. Bereits eine Methylgruppe würde zu einer deutlichen Erhöhung der Selektivität führen; der entsprechende Katalysator sollte hochisotaktische Produkte erzeugen.

5.3 Ethen-Homopolymerisation

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Polymerisationsaktivität der Propen-Polymerisation lassen sich bei den Ethen-Untersuchungen zwischen den isopropyliden- und pentalenylverbrückten Metallocenen signifikante Unterschiede ausmachen: Mit den Verbindungen **1** und **2** werden Polymerisationsaktivitäten gefunden, die z.T. mehr als eine Größenordnung höher sind als die der Katalysatoren **3** und **4**. Ein Grund, warum bei dem kleineren Monomer Ethen dieser Unterschied so deutlich ausgeprägt ist, kann nicht angegeben werden. Auch die höhere Aktivität des cyclohexylsubstituierten Metallocens **2** gegenüber dem Komplex $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ ist unverständlich. Aus nicht geklärtem Grund wirkt sich hier die Aryl-Substituierung nicht aktivitätssteigernd aus. Dieses Bild setzt sich bei der Ethen/Norbornen-Polymerisation fort; auch dort ist die phenylsubstituierte Verbindung über weite Bereiche des Molenbruchs im Ansatz weniger aktiv als die Verbindung **2**.

Während bei der Propen-Polymerisation die Komplexe **3** und **4** Polymere mit außergewöhnlich hohem Molekulargewicht produzieren, wird bei der Ethen-Polymerisation kein ausgeprägter Unterschied zwischen isopropyliden- und pentalenylverbrückten Metallocenen gefunden.

Vergleicht man die Ethen- mit der Propen-Polymerisation, ist außerdem für den Komplex $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ das deutlich weniger ausgeprägte Verhalten thermisch zu deaktivieren bemerkenswert: Während bei der Propen-Polymerisation mit steigender Polymerisationstemperatur keine Aktivitätssteigerung gemäß einer Arrhenius-Beziehung gefunden wird, findet man bei Ethen einen exponentiellen Anstieg. Da die thermische Deaktivierung wahrscheinlich auf einen unumkehrbaren Inaktivierungsschritt des aktiven Zentrums mit einem Monomermolekül zurückzuführen ist, scheint Ethen diesen Reaktionstyp weit weniger zu begünstigen als Propen.

5.4 Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Mit den neuen Metallocenen konnten Ethen/Norbornen-Copolymere eines breiten Einbaubereichs hergestellt werden. Nicht untersucht wurden Polymerisationsansätze mit extrem großem Molenbruch Norbornen im Ansatz bzw. Norbornen-Homopolymerisationen. Copolymere mit Einbauraten, die größer als 40 % sind, wurden deshalb nicht isoliert. Gerade

für eine mechanistische Interpretation des Polymerisationsverhaltens sind diese Einbauraten aber notwendig. Ziel einer über die Ergebnisse dieser Arbeit hinausgehenden Untersuchung sollten deshalb die Synthese von Copolymeren mit Einbauraten möglichst über 50 % sein.

Speziell für die Komplexe $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ sollte es interessant sein zu untersuchen, ob auch bei einem extrem höheren Norbornen/Ethen-Verhältnis ausschließlich alternierende Norbornen-Einheiten und weiterhin keine Norbornen-Blöcke gebildet werden. Der Einbau wäre dann bei einem vollständig alternierenden Copolymer auf 50 % limitiert. Für hochgradig alternierende Polymere ergeben sich allerdings analytische Probleme: Wie Beulich zeigen konnte, sind derartige Ethen/Norbornen-Copolymere ab einem Norbornen-Einbau von etwa 40 % teilkristallin und extrem schlecht löslich. Obwohl die Einbaurate mithilfe der DSC-Untersuchungen ermittelt werden kann, sind Aussagen über die Pentadenverteilung der Polymere derzeit nicht möglich.

Durch das mittlerweile erheblich verbesserte Verständnis bei der Zuordnung der Mikrostruktur (speziell der Norbornenblöcke) sollte es in Zukunft möglich sein, auch komplexere Copolymerisationsmodelle anhand von experimentellen Ergebnissen zu überprüfen. Gerade die mit den Komplexen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ erhaltenen Polymere lassen sich möglicherweise in absehbarer Zeit so einem Polymerisationsmechanismus zuordnen.

Auch wenn die Meßwerte von Viskosimetrie und GPC nicht den Absolutwerten entsprechen, wird deutlich, daß mit den Verbindungen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ Ethen/Norbornen-Copolymere mit hohen Molekulargewichten erhalten werden. Es bleibt abzuwarten, ob sie für eine technische Nutzung ausreichend sind. Dem gegenüber liefern die Komplexe $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ Produkte, deren Molekulargewicht denen anderer isopropylidenverbrückter Metallocene entsprechen. Während die Pentalenylgruppe also bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation auf der einen Seite einen stark aktivitätshemmenden Einfluß ausübt, bewirkt sie auf der anderen Seite eine geringere Kettenabbruchwahrscheinlichkeit. Der Grund für die höheren Molekulargewichte mag, ähnlich wie bereits bei der Propen-Polymerisation diskutiert, eine Behinderung der für einen Kettenabbruch notwendigen β -Hydridkoordination sein. Für eine genauere wissenschaftliche Betrachtung wäre es wünschenswert, daß in Zukunft die Mark-Houwink-Konstanten der Copolymere ermittelt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Präparative Arbeitstechniken und Chemikalien

6.1.1 Allgemeine metallorganische Arbeitstechniken

Auf Grund der hohen Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit metallorganischer Verbindungen wurden alle Arbeiten unter Inertgasbedingungen mittels Schlenkrohrtechnik in abgeschlossenen Glasapparaturen mit Quecksilber-Überdruckventilen durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Die Glasapparaturen wurden mit Teflon-Schliffett der Firma Merkel abgedichtet. Drehschieberölpumpen der Firma Vacuubrand erzeugten das notwendige Vakuum (1,3 Pa).

Filtrationen erfolgten über zuvor sorgfältig gereinigte und von Feuchtigkeitsspuren vollständig befreite D4-Fritten. Um eine ungehinderte Filtration zu gewährleisten, wurde, wenn erforderlich, ein ausgeheiztes Glaswoll-Vlies zum Zurückhalten von Lithiumchlorid auf den Frittenboden aufgebracht. Bei den Extraktionslösungen der Katalysatorsynthesen wurden zusätzlich kurze, sorgfältig getrocknete Celite[®]-Schichten (ca. 3 cm) auf den Frittenboden aufgebracht.

6.1.2 Gase und gasförmige Monomere

6.1.2.1 Argon

Als Inertgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,996 % verwendet. Die Nachreinigung erfolgte über eine Oxisorbpatrone der Firma Messer-Griesheim.

6.1.2.2 Ethen und Propen

Ethen der Firma Linde und Propen der Firma Gerling Holz wurden mit einem Reinheitsgrad von 99,8 % bezogen. Zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren wurden die Gase bei Raumtemperatur über eine Molekularsieb-Säule (10 Å, 3x300 cm) und über eine mit dem BASF-Cu-Katalysator¹¹⁴ R 3-11 gefüllte Säule zur Entfernung von Kohlenmonoxid-, Schwefel- und Sauerstoffspuren in drucksichere Lecture-Bottles mit 500 ml Inhalt umkondensiert.

6.1.3 Flüssige Monomere

Norboren der Firma Merck wird als hochkonzentrierte toluolische Lösung für 24 h mit Triisobutylaluminium der Firma Witco GmbH gerührt und anschließend unter Argon-Atmosphäre destilliert. Die Norborenkonzentration wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

6.1.4 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel THF, Pentan, Diethylether und Toluol wurden nach Entgasen und Sättigen mit Argon, durch mindestens einwöchiges Kochen in Umlaufdestillen über Natrium-Kalium-Legierung absolutiert. Das für die Polymerisationen eingesetzte Toluol wurde über eine Molekularsieb Säule (7 Å, 10x70 cm) und über eine mit dem BASF-Cu-Katalysator R 3-11 gefüllte Säule gereinigt. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet und zur Entfernung von Sauerstoffspuren über Natrium-Blei-Legierung gekocht.

Tabelle 6.1.1: Sicherheitsdaten der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit	Gef.hrstoff Symb.	R-Sätze	S-Sätze
Benzol	Fluka	99.5 % +	F, T	45-11-23/24/25-48	53-16-29-44
$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	Aldrich	99.5 % +	T+	26/27	2-38-25
CDCl_3	Merck	99.5 % +	Xn	11-15	7/8-24/25-43
Dekalin	Merck	98 % +	Xn	20	24/25
Dichlormethan	Aldrich	99 % +	Xn	40	23.2-24/25/-36/37
Diethylether	Fluka	99 % +	F	12-19	9-16-29-33
Ethanol	Merck	96 %	F	11	7-16
Hexachlorbutadien	Aldrich	98 %	T	45-23/24/25-34	44-26-23-36/37/39
Hexan	Fluka	95 % +	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Methanol	Fluka	99 % +	F, T	11-23/25	2-7-16-24
Pentan	Fluka	95 % +	F	11	9-16-29-33
Petrolether 60/70	Fluka	k.A.	F	11	9-16-29-33
THF	Fluka	99 % +	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Toluol	Merck	99 % +	Xn, F	47-11-20	53-16-25-29-33

6.1.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 6.1.2: Sicherheitsdaten der Verwendeten Chemikalien

Chemikalien	Hersteller	Reinheit	Gefahrstoff Symb.	R-Sätze	S-Sätze
1.3-Cyclopentadien	Merck	99 %	F	11	16-29-33
Brombenzol	Merck	99 % +	Xi	10-38	-
BuLi in Hexan	Aldrich	99 %	C	34	7/8-28
CaH ₂	Aldrich	95 %	F	11-15	7/8-24/25-43
Celite [®]	Aldrich	k. A.	-	20-36/37	26-36-22
Fluoren	Aldrich	98 %	-	10	23-24/25
HCl	-	96 %	C	35-37	7/9-26-44
K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	95 %	N, T	49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61
Kieselgel 60	Merck	k. A.	-	-	22
Lithiumspäne	Merck	99 % +	C,F	14/15-34	8-43.7-45
Magnesiumspäne	Merck	99 % +	F	11-15	7/8-43.6
Methylalumoxan	Witco	10 Gew-%	F,C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Norbornen	Merck	98 % +	F	11	9-16
Na/K	Fluka	98 % +	C, F	14-15-34	5-8-43
Na/Pb	Merck	-	C, F	15-34	8-26-43.3
Na ₂ SO ₄ (wasserfrei)	Fluka	99 % +	-	-	22-24/25
NaOH	Fluka	98 % +	C	35	2-26-37/39
NH ₄ Cl	Fluka	99.5 % +	Xn	22-36	22
Pyrrolidin	Merck	99 % +	F, C	11-20/22-34	16-26-36
Triisobutylaluminium	Witco	96 % +	F, C	11-14-20-34-48	9-16-26-43.6-51
ZrCl ₄	Merck	98 %	C	22-34	8-26-28.1

6.2 Entsorgung

6.2.1 Allgemeines

Im Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen sind Abfälle zu vermeiden bzw. zu minimieren und einer fachgerechten Entsorgung zuzuführen. Die Entsorgung muß im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen (Abfallgesetz¹¹⁵) erfolgen. Bei Unkenntnis über das mögliche Gefahrenpotential müssen Abfallstoffe, für die keine Erfahrungswerte vorliegen, ggf. durch Umsetzung immobilisiert, inertisiert und fachgerecht konditioniert werden. Im Zweifel sind die

verantwortlichen Stellen zu konsultieren („Chemikaliensenssorger“). Über Handhabung, Entsorgung und physiologische Eigenschaften der Gefahrstoffe informieren „Das Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen“ (Chemikaliengesetz, ChemG) sowie die „Verordnung über gefährliche Stoffe“ (Gefahrenstoffverordnung,¹¹⁶ GefStoffV) und die Sicherheitsmerkmale der Hersteller der betroffenen Stoffe. Die Kennzeichnung erfolgt gemäß EU-Richtlinien.¹¹⁷

6.2.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel werden getrennt nach halogenhaltig, halogenfrei und wässrig-schwermetallhaltig in den dafür vorgesehenen, gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt.

6.2.3 Feststoffe

Feststoffe, Filtrerrückstände, Filterhilfsmittel und Glasabfälle werden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Kunststoffbehältern gesammelt.

6.3 Analytik

6.3.1 Metalloccen-¹H- und -¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 25 °C auf einem AC100- oder einem AM400-Gerät der Firma Bruker nach dem Puls-Fourier-Prinzip aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben nach Entgasen durch mehrtägiges Erwärmen über Calciumhydrid getrocknet und nach Umkondensieren über Mol-sieb (4 Å) gelagert. Stark hydrolyseempfindliche Proben wurden in 5 mm NMR-Röhrchen in der „Glovebox“ angesetzt und unter Ar-Atmosphäre abgeschmolzen. Die Auswertung erfolgte mit dem WinNMR-Programm der Firma Bruker. Die Spektren wurden üblicherweise auf das Lösungsmittelsignal referenziert.

6.3.2 Polymer-¹³C-NMR-Spektroskopie

Je nach Molekulargewicht, Taktizität und Löslichkeit wurden 150 - 600 mg Polymer in 1,2,4-Trichlorbenzol/C₂D₂Cl₄ (25/1) oder in Perchlorbutadien/C₆D₆ (25/1) in der Wärme gelöst. Die Messungen erfolgten unter Protonenbreitbandentkopplung (BB) bei 100 °C. Die Auswertung erfolgte mit dem WinNMR-Programm der Firma Bruker.

Tabelle 6.3.1: ^{13}C -NMR-Geräteparameter

Gerät	MSL300 (Bruker)
Meßtemperatur	100 °C
Referenzieren	
1,2,4-Trichlorbenzol/ $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	74.2 ppm
Perchlorbutadien/ C_6D_6	128.0 ppm
Meßfrequenz	75.47 MHz
„Sweepweite“	14286 Hz
„Timedomaine“	16384
Zahl der Scans	> 1000
Aquisitionszeit	1,29 s
Relaxationsdelay	6 s
Pulswinkel	60 °

6.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Messung, Auswertung und Ergebnisarchivierung der Verbindungen $[\text{Me}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{PhMe}_3\text{PenFlu}]\text{ZrCl}_2$ wurden dankenswerterweise von Herrn J. Kopf durchgeführt. Sie erfolgte an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius nach der $\theta/2\theta$ Scantechnik mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 154.051$ pm). Die Kristalle wurden nach Dekantieren des Lösungsmittels in einem Uhrglas mit Mineralöl überschichtet. Ein geeigneter Kristall wurde unter dem Mikroskop ausgewählt und durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff auf einem Glasfaden fixiert. Im -100 °C kalten Stickstoffstrom war der auf diese Weise mit Mineralöl überzogene Kristall vor Sauerstoff- und Feuchtigkeitszutritt geschützt (Mineralölmethode¹¹⁸). Der Glasfaden wurde auf einem Goniometer-Messinghalter befestigt und in der Apparatur fixiert.

Die Verfeinerung der Struktur bzw. die Auswertung der Bindungsabstände und Winkel erfolgte mit den Programmen SHELXL-97 bzw. Platon. Alle „Nicht-Wasserstoffatome“ wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden errechnet, mit einem Abstand von 96 pm zu den Kohlenstoffen fixiert und mit einem kollektiven Temperaturfaktor isotrop verfeinert.

6.3.4 FT-Infrarot-Spektroskopie

Die kristallinen Metallocen-Proben wurden als KBr-Preßlinge, flüssige oder sirupöse Substanzen als Filme zwischen KBr-Platten im Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} Wellenzahlen mit einem FT-IR Spektrometer der Firma Nicolet (FT-IR 20 SXB) aufgenommen.

6.3.5 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektren der Zirkonocene wurden in 1 cm Quarz-Küvetten als toluolische Lösungen (etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) bzw. als gesättigte Hexan-Lösung in 1 mm Quarz-Küvetten mit einem Cary 5E-Gerät der Firma Varian im Bereich von 200 - 1000 nm aufgenommen.

6.3.6 Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten über den Direkteinlaß eines VG 70VSE Spektrometers; es wird mit einem Opus 2000 Datensystem ausgewertet. Die Ionisierung der Moleküle erfolgte mittels Elektronenstoßionisation bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV und einer Beschleunigerspannung von 8 kV. Es wurde ein Massenbereich von 35 - 700 Einheiten abgedeckt.

6.3.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Schmelzpunkte, Glasübergangstemperaturen und Kristallinitäten der Polymer-Proben wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer bestimmt (DSC-4). Das Gerät wurde mit elementarem Indium kalibriert (Schmelzpunkt: 156.61 °C).¹¹⁹ In kleinen Aluminiumbehältern wurden etwa 4 bis 10 mg Substanz im Temperaturintervall von -100 bis 250 °C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min gegen einen leeren Referenzbehälter erwärmt und nach dem Abkühlen erneut aufgeheizt. Der Schmelzpunkt wurde durch die Temperatur im Maximum des Schmelzpeaks der zweiten Aufheizkurve bestimmt.¹²⁰ Die Schmelzenthalpien wurden aus dem Integral des Schmelzpeaks ermittelt und auf die Einwaage bezogen.

6.3.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Polydispersität und die Molekulargewichtsmittel der Polymerproben wurden mit einem GPC-Gerät der Firma Waters (150-C ALC/GPC) bei 135 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol bestimmt. Der Säulensatz wurde mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma Waters

kalibriert. Mit Hilfe der Methode der minimalen Kalibrierung¹²¹ konnten die Molekulargewichte der Proben bestimmt werden. Für die Auswertung wurden die von Scholte angegebenen Konstanten eingesetzt.¹²²

Tabelle 6.3.2: Übersicht der GPC-Parameter

Probenpräparation	
Einwaage	2 - 6 mg in 4.5 ml 1,2,4-Trichlorbenzol
Probenvolumen	0.1 - 0.3 ml
Lösezeit	12 h
Stabilisator	2,6-Di-(^{tert} butyl)-4-methylphenol
Geräteparameter	
Durchfluß	1 ml/min
Temperatur	135 °C
Flüssige Phase	1,2,4-Trichlorbenzol
Feste Phase	Divinylbenzol vernetztes Polystyrol
Säulen	Makroporöses Gel der Porengröße 10 ⁶ Å, 10 ⁵ Å, 10 ⁴ Å, 10 ³ Å, 500 Å
Detektor	Lichtstredetektor PLEMD 960 (Polymer Laboratories)
Mark-Houwink-Konstanten ¹²²	
Polypropen in 1,2,4-Trichlorbenzol (135 °C)	$K = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ ml/g}$ $a = 0.725$
Polyethen in 1,2,4-Trichlorbenzol (135 °C)	$K = 4.06 \cdot 10^{-4} \text{ ml/g}$ $a = 0.725$

6.3.9 Viskosimetrie

Die viskosimetrische Molmasse M_v der Proben wurde in einem auf 135 °C thermostatisierten Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, $K = 0.005$) in Decalin bestimmt. Etwa 50 mg der Polymerprobe wurden in 50 ml Decalin (Decahydronaphthalin; cis/trans-Gemisch, von der Firma Merck) über Nacht in einem auf 135 °C thermostatisierten Trockenschrank gelöst. Dem Decalin wurden 1 g/l 2,6-Di-^{tert}butyl-4-methylphenol zur Thermostabilisierung zugesetzt. Zur

Messung der Durchlaufzeit wurde die Kapillare mit der heißfiltrierten Probenlösung gespült, erneut gefüllt und mit einem Viskoboy der Firma Laude bis zur Reproduzierbarkeit der Meßwerte gemessen.

Geht man davon aus, daß die Probenlösung und das reine Lösungsmittel die gleiche spezifische Dichte haben, dann gilt für die spezifische Viskosität η_{spez} :

$$h_{spez} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1$$

mit: t = Durchlaufzeit der Polymerlösung
 t_0 = Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels

Die Durchlaufzeiten müssen auf Grund von Randströmungseffekten nach Hagenbach korrigiert werden.

Definiert man nun die reduzierte Viskosität η_{red}

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

mit: c = Konzentration in g pro 100 ml,
dann läßt sich für hochgradig lineare Polymere nach Schulz-Blaschke eine empirische Formel angeben, mit der sich der Staudingerindex (intrinsische Viskosität) berechnen läßt:

$$[h] = \frac{h_{red}}{1 + k_{SB} \cdot h_{sp}}$$

Mit Hilfe der Mark-Houwink-Staudinger-Beziehung¹²³ läßt sich die Molmasse mit dem Staudingerindex korrelieren:

$$[h] = K \cdot M_v^a$$

Die Konstanten K und a wurden empirisch ermittelt und sind von den Meßbedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel und dem zu vermessenden Polymer abhängig.

Mark-Houwink-Konstanten:¹²²

Polypropen in Dekalin (135 °C)

$$K = 2.38 \cdot 10^{-4} \text{ ml/g}$$

$$a = 0.725$$

Polyethen in Dekalin (135 °C)

$$K = 4.75 \cdot 10^{-4} \text{ ml/g}$$

$$a = 0.725$$

6.4 Synthese

6.4.1 Darstellung substituierter Cyclopentadiene

6.4.1.1 Phenylcyclopentadien

Das für die Umsetzung benötigte 2-Cyclopenten-1-on wurde nach der Vorschrift von Adler und Flock hergestellt.³³

3-Chlorcyclopenten: In einen 2 l-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Abgasableitung¹²⁴ werden 700 ml (8.5 mol) frisch gecracktes Cyclopentadien gegeben und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0 °C gekühlt. Beim Einleiten eines kräftigen HCl-Gasstroms aus einer Druckgasflasche erwärmt sich die Lösung. Die Temperatur sollte nicht über 5 °C steigen, da sonst große Mengen an Cyclopentadien ausgetragen werden. Wird keine weitere Erwärmung beobachtet, so ist die Reaktion abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wird sofort destilliert (Wasserstrahlvakuum). Es werden 547 g (5.4 mol) 3-Chlorcyclopenten erhalten (Ausbeute: 64 % bezogen auf Cyclopentadien).

2-Cyclopenten-1-on: In einen 4 l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, 1l-Tropftrichter, Innenthermometer und N₂-Einlaß werden 640 g Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O in 2 l destilliertem Wasser gelöst und auf -4 °C gekühlt. Das 3-Chlorcyclopenten wird innerhalb von sechs Stunden zu der stark gerührten Chromat-Lösung getropft. Nach weiterem 40 minütigem Rühren wird innerhalb von 1.5 h ein Liter 50 %ige H₂SO₄-Lösung zu der Reaktionsmischung getropft. Die Temperatur soll hierbei nicht über 40 °C steigen. Der Reaktionsansatz wird mit insgesamt 2.5 l Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Es werden bei einer Destillationstemperatur von 30 - 40 °C 270 g (3.3 mol) einer blaßgelben Flüssigkeit isoliert (Ausbeute: 61 % bezogen auf das 3-Chlorcyclopenten).

Phenylcyclopentadien: In einem 3 l-Dreihalskolben werden zu einer Mischung aus 2.3 mol Phenyllithium¹²⁵ in 1000 ml Diethylether bei -5 °C 100 ml (1.2 mol) 2-Cyclopenten-1-on in 400 ml Diethylether innerhalb von 6 h zugetropft. Nach zwei weiteren Stunden wird die Reaktionslösung auf eine Mischung aus 1000 ml Eis, 175 ml konzentriertem Ammoniak und 175 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung gegeben. Es wird mit insgesamt 800 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 205 g Rohprodukt erhalten. In einem 500 ml

Dreihalskolben mit luftgekühltem Destillationsaufsatz, Argoneinlaß und Gaseinleitungsrohr wird das Produkt für drei Stunden in kräftigem Argonstrom auf eine Temperatur von 180 °C erwärmt. Es destillieren 18 g Wasser über. Bei einer Ölbadtemperatur von 160 - 180 °C werden im vollen Ölpumpenvakuum bei einer Destillationstemperatur von 105 °C zwei Fraktionen erhalten: Fraktion 1: 74.4 g blassgelber, im Tiefkühlschrank erstarrender Feststoff. Fraktion 2: 71.0 g intensiv gelber Feststoff. Beide Fraktionen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum wenig Unterschiede, sind aber deutlich mit Dimeren verunreinigt (Ausbeute: 86 % bezogen auf 2-Cyclopenten-1-on).¹²⁷

6.4.1.2 ^{tert}Butylcyclopentadien

Die Synthese erfolgt analog einer Vorschrift von Riemschneider.²⁸ In einem 2l-N₂-Kolben mit Claisenaufsatz, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 30 g (1.23 mol) Magnesium-Späne mit einer Spartelspitze elementarem Iod und 110 ml Diethylether versetzt.¹²⁶ Innerhalb von sechs Stunden werden 100 ml (1.36 mol) Ethylbromid in 320 ml Diethylether zugetropft. Es wird anschließend für eine Stunde zum Sieden erhitzt. 100 ml (1.21 mol) frisch gecracktes Cyclopentadien werden bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde zugetropft, die Lösung erwärmt sich und beginnt unter heftiger Gasentwicklung zu sieden. Es wird für weitere fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit fallen große Mengen Niederschlag aus. Nach beendeter Gasentwicklung werden 150 ml (1.38 mol) frisch destilliertes ^{tert}Butylchlorid unter Eisbadkühlung innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Es wird anschließend für 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur vorsichtig auf eine Mischung aus 1000 ml Eis und 100 g NH₄Cl gegossen (sehr heftige Reaktion). Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Bei 27 mbar werden bei einer Destillationstemperatur von 43 - 45 °C 74 g ^{tert}Butylcyclopentadien erhalten (50 % Ausbeute bezogen auf Cyclopentadien).¹²⁷

6.4.2 Darstellung substituierter Fulvene

6.4.2.1 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven

Zu einer Mischung aus 10.3 g (72 mmol) frisch destilliertem Phenylcyclopentadien in 150 ml Toluol werden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50 ml einer 1.6 molaren (80 mmol) Lösung Butyllithiums in Hexan innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Filtrieren der Lösung wird der Niederschlag in 100 ml Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 10 ml (136 mmol) Aceton in 50 ml Toluol versetzt. Es wird wäßrig mit 10 %-iger $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgearbeitet. Nach Extrahieren der wäßrigen Phase mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels werden 5.6 g (31 mmol, 43 % bezogen auf Phenylcyclopentadien) eines gelben, im Kühlschrank erstarrenden Produktes erhalten, welches ohne Reinigung für die weitere Synthese eingesetzt wurde.

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3057, 3030, 2956, 2927, 2906, 1639, 1444, 1355, 759, 692

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ [ppm]	7.65 - 7.08 (5 H, m, arom. Protonen)
	6.89 - 6.59 (3 H, m, olefin. Protonen)
	2.15 (6 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum $m/z = 182$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Molpeak)

6.4.2.2 2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven

In einen 250 ml Kolben werden zu 70 ml Methanol, 10 ml Diethylether, 10 g (67 mmol) Cyclohexylcyclopentadien und 5 ml (67 mmol) Aceton nach Temperieren auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 8.3 ml frisch destillierten Pyrrolidins gegeben. Die intensiv gelb-grün gefärbte Lösung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 6.3 ml Eisessig und 70 ml Diethylether wird die wäßrige Phase insgesamt mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 30 ml gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt über eine verspiegelte 25 cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert. Bei einer Ölbad-

temperatur von 170 °C werden im vollen Ölpumpenvakuum bei einer Destillationstemperatur von 95 bis 100 °C 8.2 g (43 mmol; 64 % Ausbeute) 2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven erhalten.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	6.6 - 6.1 (3 H, m, olefin. Protonen)
	2.35 (1 H, m, Methinproton am Cyclohexylring)
	2.12 (6 H, s, Methylprotonen)
	2.0 - 1.2 (10 H, m, Methylenprotonen am Cyclohexylring)

6.4.2.3 1,3,3-Trimethyl-2,3-dihdropentalen

In einem 1-l-N₂-Kolben werden 600 ml Methanol, 50 ml (0.61 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien und 75 ml (0.61 mol) Diacetonalkohol unter Argon gesetzt. Nach Temperieren der Mischung auf 0 °C werden 80 ml frisch destilliertes Pyrrolidin zugesetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird für 18 Stunden gerührt. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wird auf 200 ml eingengt und über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 130 bis 160 °C werden im Ölpumpenvakuum 16.9 g eines gelb-orangen, viskosen Öls (Destillationstemperatur 64 bis 70 °C) isoliert. Diese Fraktion wird über eine verspiegelte 25 cm Spaltrohrkolonne destilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C werden bei 11 mbar und einer Destillationstemperatur von 66 bis 69 °C 2.1 g (14 mmol) des gewünschten Produkts erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein Produkt- zu 6,6-Dimethylfulven-Verhältnis von 5 zu 1 auf.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, J [Hz], TMS):

δ [ppm]:	6.72 (1 H, d, ³ J = 5.0, Cp-Proton)
	6.06 (2 H, dd, ³ J = 5.0, ⁴ J = 0.8, Cp-Protonen)
	2.82 (2 H, s, Methylenprotonen)
	2.14 (3 H, s, Methylprotonen)
	1.26 (6 H, s, Methylprotonen)

6.4.2.4 1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydropentalen

Eine Mischung aus 10.7 ml (0.15 mol) Aceton und 10.8 ml Pyrrolidin in 100 ml Methanol werden eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dazu werden 11.5 g (0.08 mol) frisch destilliertes Phenylcyclopentadien in 20 ml Diethylether gegeben und 40 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum kondensiert. Zurück bleiben 8.0 g eines rotbraunen Öls (Rohfulven). Der Versuch einer destillativen Reinigung scheiterte. Er führte zu einer vollständigen Zersetzung des Produktes; aus diesem Grund wurde direkt zum Liganden [(PhMe₃PenH)(FluH)] umgesetzt.

6.4.2.5 2-^{tert}Butyl-6,6-dimethylfulven

In einem 2 l-N₂-Kolben werden 600 ml Methanol und 34.4 g (0.61 mol) Aceton unter Argon gesetzt. Es werden 74.5 g (0.61 mol) frisch destilliertes ^{tert}Butylcyclopentadien zugefügt und die Mischung auf 0 °C temperiert. Nach Zugabe von 91 g frisch destillierten Pyrrolidins färbt sich die Lösung nach Erwärmung auf Raumtemperatur intensiv gelb. Es wird 18 h gerührt. Anschließend werden 70 ml Eisessig, 300 ml Wasser und 300 ml Diethylether zugesetzt. Nach Phasenseparation wird die untere, wäßrige Phase mit insgesamt 600 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 300 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Es werden bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C und einem Druck von 13 bis 17 mbar 72 g (0.44 mol, Ausbeute:73 %) des bei 92 bis 95 °C siedenden Produkts isoliert.¹²⁷

6.4.2.6 3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten

In einem 1 l-N₂-Kolben werden zu 600 ml Methanol, 59.5 g (0.61 mol) Mesityloxid und 40 g (0.61 mol) Cyclopentadien 100 ml Pyrrolidin zugesetzt. Die sich deutlich erwärmende und schnell rot-orange färbende Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nachdem 74 g Eisessig sowie 1 l Wasser zugesetzt und die Lösung mit NaCl gesättigt wurden, wird mit insgesamt 700 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 57 g Rohprodukt an der Spalt-

rohrkolonne fraktioniert. Bei einer Destillationstemperatur von 63 °C werden im vollen Ölpumpenvakuum 16.5 g (0.11 mol; Ausbeute: 18 %) des Produkts isoliert.

6.4.3 Darstellung fluorenylsubstituierter Liganden

6.4.3.1 2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

In einem 250 ml N₂-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu einer Mischung von 3.7 g (22 mmol) Fluoren in 70 ml THF bei -50 °C innerhalb von 30 min 13.8 ml (22 mmol) einer 1.6 n Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Lösung wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur für weitere 8 h gerührt und danach kurz zum Sieden erwärmt. Es werden 4.0 g (22 mmol) 2-Phenyl-6,6-dimethylfulven in 15 ml THF bei -50 °C in 30 min zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Aufkochen werden 40 ml Wasser zugesetzt und die Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Die untere, wäßrige Phase wird mit NaCl gesättigt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 25 ml gesättigter NaHCO₃- und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und dreimaligem Umkristallisieren aus Ethanol werden 2.7 g (7.8 mmol, 36 % Ausbeute) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3036, 2965, 2931, 2873, 1446, 745.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	7.75 - 7.06 (13 H, m, arom. Protonen)
	6.90 - 5.90 (2 H, m, olefin. Cp-Protonen)
	4.21 (1 H, s, aliph. Fluoren-Proton)
	3.59 - 3.38 (2 H, m, aliph. Cp-Protonen)
	1.09 (6 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: m/z = 348 (C₂₇H₂₄, Molpeak)

6.4.3.2 2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

In einem 500 ml-N₂-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 7.2 g (43 mmol) Fluoren in 140 ml THF gelöst. Bei -50 °C werden innerhalb von 40 min 27 ml (43 mmol) einer 1.6 n Lösung Butyllithiums in Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für 8 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend kurz zum Sieden erwärmt und wieder auf -50 °C abgekühlt. Eine Mischung aus 8.2 g (43 mmol) 2-Cyclohexyl-6,6-dimethylfulven in 30 ml THF wird innerhalb einer Stunde zugetropft. Es wird weitere 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Aufkochen wird wäßrig aufgearbeitet: Der auf 0 °C abgekühlten Lösung werden 80 ml Wasser und eine zum Ansäuern ausreichende Menge Salzsäure zugesetzt. Nach Sättigen der wäßrigen, unteren Phase mit NaCl wird diese mit insgesamt 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 25 ml gesättigter NaHCO₃- und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleiben 14.0 g (39 mmol; 91 % Ausbeute) des Rohprodukts als gelbes, zähflüssiges Öl zurück. Es gelang nicht, daß Produkt durch Umkristallisieren zu reinigen. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden deutliche Anteile an Fluoren detektiert (Ligand : Fluoren = 8 : 1). Es gelang nicht, diese aus dem Produkt zu entfernen. Die Umsetzung des Liganden zum Metallocen erfolgte deshalb mit diesem Rohprodukt.

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3063, 2961, 2878, 2850, 1447, 1378, 1362, 1168, 899, 756, 739.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	7.72 - 7.08 (8 H, m, arom. Protonen)
	6.50 - 5.66 (2 H, m, olefin. Protonen Cp-Protonen)
	4.16, 4.05 (1 H, s, aliph. Fluoren-Proton, 2 Isomere)
	3.10 - 2.96 (2 H, m, aliph. Cp-Protonen)
	2.12 - 1.14 (11 H, m, aliph. Cyclohexyl-Protonen)
	1.03 (6 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: : m/z = 354 (C₂₇H₃₀, Molpeak)

6.4.3.3 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen

In einem 250 ml-N₂-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird zu einer Mischung von 2.54 g (15.3 mmol) Fluoren in 50 ml THF bei -50 °C innerhalb von 30 Minuten 9.56 ml (15.3 mmol) einer 1.6 n Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Lösung wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur für weitere acht Stunden gerührt und danach kurz zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen auf -50 °C werden 1.68 g (11.5 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydropentalen in 20 ml THF in zwei Stunden zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Aufkochen werden 20 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt. Die untere, wäßrige Phase wird mit NaCl gesättigt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 5.0 g Rohprodukt als orange-gelbes, viskoses Öl erhalten¹²⁸ und durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60; Korngröße 0.015-0.040 mm; Petrolether 60/70) gereinigt.¹²⁹ Ausbeute: 1.10 g (3.5 mmol; 30 % bezogen auf das 1,3,3-Trimethyl-2,3-dihydropentalen)

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):¹³⁰

δ [ppm]	7.83 - 6.97 (8 H, m, arom. Protonen)
	6.65 - 6.32 (2 H, m, olefin. Cp-Proton)
	4.05 (1 H, s, aliph. Fluoren-Proton)
	3.40, 3.02, 2.72 (2 H, m, aliph. Cp-Protonen)
	1.73, 1.69 (3 H, s, Methylprotonen, 2 Isomere)
	1.34 - 1.18 (2 H, m, Methylenprotonen)
	0.98 (3 H, s, Methylprotonen)
	0.30 (3 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: m/z = 312 (C₂₄H₂₄, Molpeak)

6.4.3.4 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen

In einem 250 ml-N₂-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Mischung aus 4.6 g (28 mmol) Fluoren in 90 ml THF bei -50 °C innerhalb von 20 min mit 17.2 ml (28 mmol) einer 1.6 n Lösung n-Butyllithiums in Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für weitere acht Stunden gerührt, anschließend kurz zum Sieden erwärmt. Es werden 7.0 g (28 mmol) 1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydropentalen in 25 ml THF bei -50 °C binnen 20 min zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Aufkochen werden 70 ml Wasser zugesetzt und die Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Die untere, wäßrige Phase wird mit NaCl gesättigt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 25 ml gesättigter NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol werden 2.1 g (5.4 mmol; 19 % Ausbeute) Produkt als blaßgelber Feststoff erhalten.

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3058, 3033, 2949, 2925, 2860, 1446, 1168, 746, 693.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	7.82 - 7.01 (13 H, m, arom. Protonen)
	6.73 - 6.63 (1 H, m, olefin. Cp-Proton)
	4.10, 4.08 (1 H, s, aliph. Fluoren-Proton, 2 Isomere)
	3.50, 3.17 (2 H, m, aliph. Cp-Protonen)
	1.79, 1.74 (3 H, s, Methylprotonen, 2 Isomere)
	1.29 - 1.20 (2 H, m, Methylenprotonen)
	1.03 (3 H, s, Methylprotonen)
	0.35 (3 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: m/z = 388 (C₃₀H₂₈, Molpeak)

6.4.3.5 2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenypropan und 1,3-Bis-(9-fluorenyl-isopropyliden)cyclopentadien

In einem 500 ml N₂-Kolben werden 12.4 g (75 mmol) Fluoren in 200 ml THF bei -60 °C mit 46.6 ml (75 mmol) einer 1.6 n Lösung Butyllithiums in Hexan umgesetzt. Die orange-rote Lösung wird über Nacht gerührt und danach kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 10.4 (70 mmol) g 3,5-Bisisopropylidenylcyclopenten in 60 ml THF bei -60 °C innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Die Lösung wird über Nacht gerührt und danach kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 ml verdünnter HCl zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels wird aus Diethylether, Methanol und erneut aus Diethylether umkristallisiert. Es werden 3.3 g 1,3-Bis-(9-fluorenylisopropyliden)cyclopentadien (Abbildung 4.1.21) als weißer, bei 177 °C schmelzender Feststoff erhalten. Durch erneutes Umkristallisieren des Restprodukts aus Methanol werden 1.5 g des intensiv gelben Fulvens 2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenypropan (Abbildung 4.1.20) isoliert.

1,3-Bis-(9-fluorenylisopropyliden)cyclopentadien (Abbildung 4.1.21):

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	7.75 - 7.03 (16 H, m, arom. Protonen)
	6.41, 5.86 (2 H, s, olefin. Cp-Proton)
	4.17, 4.10 (2 H, s, aliph. Fluoren-Proton)
	3.44 (2 H, s, aliph. Cp-Protonen)
	1.20, 1.07 (12 H, s, Methylprotonen)

2-(3-Isopropylidenylcyclopentadienyl)-2-fluorenypropan (Abbildung 4.1.20):

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm]	7.34 - 7.14 (8 H, m, arom. Protonen)
	6.87 - 6.67, 6.08 (3 H, m, olefin. Cp-Proton)
	4.18 (1 H, s, aliph. Fluoren-Proton)
	2.24, 2.17 (6 H, s, Methylprotonen)
	1.07 (6 H, s, Methylprotonen)
	0.35 (3 H, s, Methylprotonen)

6.4.3.6 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan

31 g Fluoren (0.19 mol) werden in 400 ml THF gelöst. Bei etwa -60 °C werden innerhalb von einer Stunde 75 ml (0.10 mol) einer 2.5 n Lösung Butyllithiums in Hexan zugetropft. Die orange-rote Lösung wird über Nacht gerührt und danach kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 20 g (0.19 mol) 6,6-Dimethylfulven in 175 ml THF bei -60 °C innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf Eis gegossen. Nach Ansäuern der Mischung mit HCl und Sättigen mit NaCl wird die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert, bis eine DC-Probe nur noch geringe UV-Aktivität zeigt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter NaHCO₃- und 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Es werden 32.4 g (0.12 mol; 63 % Ausbeute, Schmelzpunkt: 92 °C) Reinsubstanz isoliert.¹²⁷

6.4.3.7 2-(3-^{tert}Butylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan

In einem 2 l-N₂-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 51.3 g (0.31 mol) Fluoren unter Argon gesetzt und in 1000 ml THF gelöst. Bei -50 °C werden 195 ml (0.31 mol) einer 1.6 n Lösung Butyllithiums in Hexan innerhalb von 1 h zugetropft. Die Mischung wird nach vollständiger Zugabe für 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird kurz zum Sieden erhitzt. Eine Mischung aus 50 g (0.31 mol) 2-^{tert}Butyl-6,6-dimethylfulven in 190 ml THF wird bei -50 °C innerhalb von 2.5 h zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 8 h gerührt. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 1.5 l Eis gegossen. Nach Ansäuern mit HCl und Sättigen mit NaCl wird die wäßrige Phase mit insgesamt 600 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter NaHCO₃- und 150 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Kondensieren des Lösungsmittels werden 101 g Rohprodukt als blaßgelber Feststoff erhalten. Nach Umkristallisieren aus Diethylether werden 37.8 g (0.12 mol; 37 % Ausbeute) Substanz isoliert.^{127, 131}

6.4.4 Darstellung von ansa-Zirconocenen

6.4.4.1 [Isopropyliden-(3-phenyl-*h*⁵-cyclopentadienyl)-9-*h*⁵-fluorenyl]zirkoniumdichlorid

Zu einer Mischung von 1.1 g (3.2 mmol) 2-(3-Phenylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur 4.2 ml (6.7 mmol) einer 1.6 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Mischung wird nach 12 Stunden Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels wird der entstandene Niederschlag mit 20 ml Pentan gewaschen.¹³² Nach Dekantieren des Pentans werden 0.74 g (3.2 mmol) Zirkoniumtetrachlorid sowie 100 ml Pentan zugefügt. Die Suspension wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren des Pentans wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels werden 530 mg (1.0 mmol, 31 % bezogen auf Zirkoniumtetrachlorid) des Produktes (**1**) als kristalliner, roter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse Gehalt [%] (**berechnet**/gefunden)

C (**59.94**/60.11, 61.08), H (**4.21**/4.31, 4.41)

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3026, 2981, 1241, 1155, 824, 746, 470

¹³C-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ [ppm] 28.94, 29.02, 40.82, 79.49, 99.89, 103.71, 115.04, 115.78,
122.87, 123.20-123.35, 123.72, 123.77, 125.20, 125.28, 125.42,
125.96, 12.62-128.61, 129.45, 129.54, 133.88

¹H-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ [ppm] 8.09 - 7.20 (13 H, m, arom. Protonen)
6.40, 5.77 (3 H, m, Cp-Protonen)
2.34 (6 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: $m/z = 508$ (C₂₇H₂₂ZrCl₂, Molpeak)

6.4.4.2 [Isopropyliden-(3-cyclohexyl-*h*⁵-cyclopentadienyl)-9-*h*⁵-fluorenyl]-zirkoniumdichlorid

In einem 500 ml-N₂-Kolben werden zu einer Mischung von 6.9 g (19 mmol) 2-(3-Cyclohexylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan in 220 ml THF bei Raumtemperatur 31 ml (50 mmol) einer 1.6 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird nach 12 Stunden Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels wird der entstandene Niederschlag mit insgesamt 150 ml Pentan gewaschen.¹³² Nach Dekantieren des Pentans und Trocknen im Ölpumpenvakuum werden 4.6 g (19 mmol) Zirkoniumtetrachlorid sowie 300 ml Pentan zugefügt. Die Suspension wird vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren des Pentans wird der Rückstand mit etwa 300 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels werden 2.6 g (5.1 mmol, 27 % bezogen auf Zirkoniumtetrachlorid) des Produktes (**2**) als mikrokristalliner, orange-roter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse Gehalt [%] (**berechnet**/gefunden)

C (**59.29**/61.73, 61.49), H (**5.25**/5.79, 5.83)

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3062, 3014, 2924, 2849, 1442, 1430, 826, 745, 481

¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] 28.89, 28.94, 31.38-36.01, 38.37, 40.83, 79.45, 102.61, 103.22, 114.23, 115.54, 122.92, 123.22-123.85, 123.83, 123.95, 124.97, 125.09, 125.12, 125.16, 129.12, 129.16

¹H-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ [ppm] 8.07 - 7.11 (8 H, m, arom. Protonen)
5.60. 5.35 (3 H, m, Cp-Protonen)
2.28, 2.26 (6 H, s, Methylproton)
1.9-0.6 (11 H, m, Cyclohexylringproton)

Massenspektrum: m/z = 514 (C₂₇H₂₈ZrCl₂, Molpeak)

6.4.4.3 [1-(*h*⁵-Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-*h*⁵-tetrahydropentalenyl]zirkoniumdichlorid

Zu einer Mischung von 1.1 g (3.2 mmol) 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen in 25 ml THF werden bei Raumtemperatur 4.4 ml (8.0 mmol) einer 1.8 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird nach vier Tagen Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren der Lösungsmittel wird der entstandene Niederschlag zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen.¹³² Nach Dekantieren des Pentans werden 0.75 g (3.2 mmol) Zirkoniumtetrachlorid sowie bei -60 °C 35 ml Pentan zugefügt. Die Suspension wird dreieinhalb Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren des Pentans wird der Rückstand mit insgesamt 60 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der Lösung werden 1.94 g Rohprodukt erhalten. Nach erneutem Umkristallisieren aus Dichlormethan werden 150 mg (0.3 mmol, 10 % bezogen auf Zirkoniumtetrachlorid) des Produktes (**3**) als kristalliner, roter Feststoff erhalten.¹³³

Elementaranalyse Gehalt [%] (**berechnet**/gefunden)

C (**57.14**/57.24, 57.14), H (**4.50**/4.88, 4.95)

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3060, 2995, 2963, 2928, 1449, 807, 753, 744, 462

¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS):

δ [ppm] 27.59, 27.78, 39.63, 39.8, 49.71, 56.13, 80.09, 99.56, 112.74, 118.22, 120.67, 121.71, 121.98-127.54, 124.52, 124.54, 124.8, 125, 125.19, 125.71, 127.54, 129.01

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂):

δ [ppm] 8.09 - 7.29 (8 H, m, arom. Protonen)
6.49 dd, 6.12 dd, 6.04 t (3 H, ³J_{3,4}=³J_{4,5}=3.7 Hz, ⁴J_{3,5}=1.6 Hz, Cp-Protonen)
4.03, 2.70 (2 H, 2 d, J = 15.3 Hz, Methylenproton)
2.37, 1.40, 1.34 (9 H, s, Methylprotonen)

Massenspektrum: m/z = 472 (C₂₄H₂₂ZrCl₂, Molpeak)

6.4.4.4 [1-(h⁵-Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-h⁵-tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid

Zu einer Mischung von 1.5 g (3.9 mmol) 1-Fluorenyl-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur 7.0 ml (11 mmol) einer 1.6 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird nach 12 Stunden Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels wird der entstandene Niederschlag zweimal mit 50 ml Pentan gewaschen. Nach Dekantieren des Pentans werden 1.0 g (4.3 mmol) Zirkoniumtetrachlorid sowie 50 ml Pentan zugefügt. Die Suspension wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Kondensieren des Pentans wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels werden 350 mg (0.6 mmol, 15 % bezogen auf Zirkoniumtetrachlorid) des Produktes (**4**) als kristalliner, roter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse Gehalt [%] (**berechnet**/gefunden)

C (**61.97**/61.07, 60.59), H (**4.60**/5.13, 4.92)

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3009, 2959, 2925, 1600, 1448, 845, 770, 750, 462

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS):

δ [ppm] 27.63, 27.83, 40.01, 40.21, 49.8, 55.83, 79.13, 96.35, 109.34, 117.61, 121.42, 122.03, 124.61, 124.78, 124.86, 125.25, 125.77, 126.4, 126.83-134.38, 127.64-127.91, 128.58, 129.01, 134.89

¹H-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ [ppm] 8.06 - 7.15 (13 H, m, arom. Protonen)
6.31, 5.50 (2 H, 2 dd, ⁴J_{3,5}=1.7 Hz, Cp-Protonen)
3.97, 2.62 (2 H, 2 d, J = 14.9 Hz, Methylenproton)
2.35, 1.40, 1.33 (9 H, 3 s, Methylprotonen)

Massenspektrum: m/z = 548 (C₃₀H₂₆ZrCl₂, Molpeak)

6.4.4.5 [Isopropyliden-(3-^{tert}butyl-*h*⁵-cyclopentadienyl)-9-*h*⁵-fluorenyl]zirkoniumdichlorid

Zu einer Mischung von 20 g (0.61 mol) 2-(^{tert}Butylcyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan in 400 ml THF werden bei Raumtemperatur 100 ml (0.16 mol) einer 1.6 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren der Lösungsmittel wird der entstandene orange-rote Niederschlag mit etwa 100 ml Pentan gewaschen. Nach Dekantieren des Pentans und Trocknen im Ölpumpenvakuum werden 14.7 g (0.61 mol) Zirkoniumtetrachlorid sowie 400 ml Pentan zugefügt. Die Suspension wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren des Pentans wird der Rückstand mit 500 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels werden 9.2 g (19 mmol) des Produktes (**5**) als kristalliner, roter Feststoff erhalten.¹²⁷

6.4.4.6 [Isopropyliden-(cyclopentadienyl)-9-*h*⁵-fluorenyl]zirkoniumdichlorid

Zu einer Mischung von 16 g (0.59 mol) 2-(Cyclopentadienyl)-2-fluorenylpropan in 470 ml THF werden bei Raumtemperatur 60 ml (0.15 mol) einer 2.5 molaren Lösung Butyllithiums in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach vollständigem Kondensieren des Lösungsmittels wird der entstandene orange-rote Niederschlag mit etwa 300 ml Pentan gewaschen. Nach Dekantieren des Pentans und Trocknen im Ölpumpenvakuum werden zu den 17.5 g (0.37 mol) des Dianions 9.3 g (0.4 mol) frisch sublimiertes Zirkoniumtetrachlorid sowie 100 ml Pentan zugefügt. Die Suspebsion wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren des Pentans wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels werden 4.9 g (11 mmol) des Produktes (**6**) als kristalliner, roter Feststoff erhalten.¹²⁷

6.5 Polymerisation

6.5.1 Beschreibung der Polymerisationsapparatur

Sämtliche Polymerisationen wurden diskontinuierlich in einem 1l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Abbildung 9-1 zeigt Details der verwendeten Anlage.

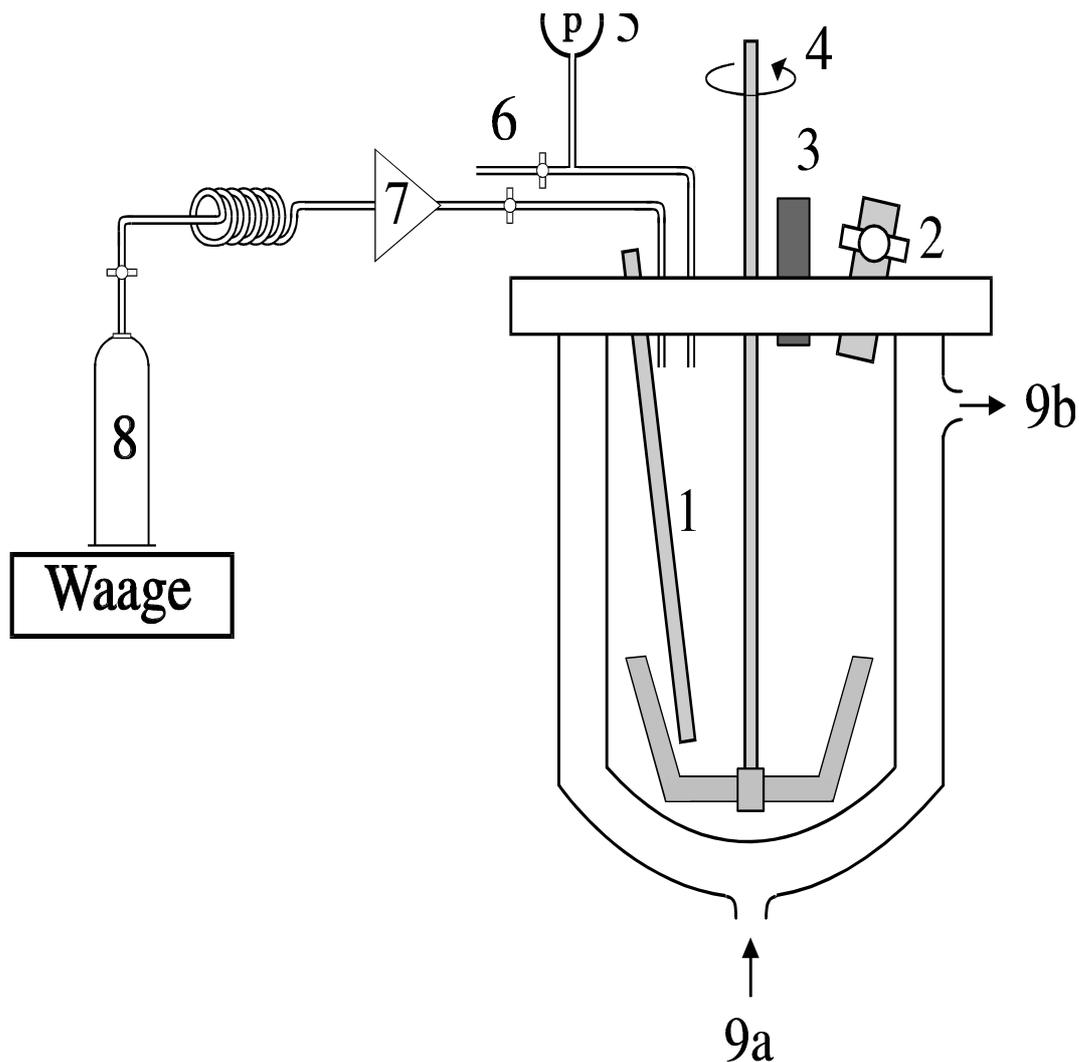


Abbildung 6.5.1: Glasautoklav zur Durchführung der Polymerisationen

- | | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 1 Thermometerhülse | 2 Kugelventil mit Septum | 3 Einfüllöffnung |
| 4 Rührer | 5 Manometer | 6 Argon-/Vakuumschluß |
| 7 Druckminderer | 8 Monomer-Druckflasche | 9 Kühlungseinlaß [a] und -auslaß [b] |

Zu dem Reaktor gehören ein Thermostatisierungsmantel, mehrere Ein- und Auslaßventile sowie eine Thermometerhülse. Der Druck im System wird mit einem Manometer angezeigt und über ein Reduzierventil der Firma Dräger eingestellt. Der Monomerverbrauch pro Zeiteinheit wird über einen Durchflußmesser der Firma Brooks (500 ml/min bezogen auf Ethen) gemessen und über eine RS 232 Schnittstelle auf einem Computer gespeichert. Zur Homogenisierung der Reaktionsmasse wird ein durch eine Magnetkopplung angetriebener Anker-Rührer eingesetzt. Ein Einschraubbolzen sowie ein durch ein Septum abgedichtetes Kugelventil dienen der Befüllung des Reaktors mit Lösungsmittel beziehungsweise mit Katalysatorlösung.

Die Temperatur im Autoklaven wird mit einem Widerstandsthermometer (Pt 100; Anzeigegerät R 40/20 der Firma Lauda) gemessen. Mit einem Thermostaten (Lauda C6) wird Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch den Thermostatisierungsmantel des Reaktors gegeben. Auf diese Weise kann die Temperatur auf ± 1 °C konstant gehalten werden.

6.5.2 Durchführung der Homopolymerisationen

Vor jeder Polymerisation wird der Autoklav im Ölpumpenvakuum bei 95 °C mindestens 90 Minuten ausgeheizt und während dieser Zeit mehrfach mit Argon gespült. Nach Temperieren auf Polymerisationstemperatur wird im Argongegenstrom Toluol und die entsprechenden Mengen festen MAOs vorgelegt. Die gerührte Mischung wird durch Aufpressen des gasförmigen Monomers des gewünschten Polymerisationsdrucks gesättigt. Ein Reduzierventil hält die Monomerkonzentration für die Polymerisationsdauer konstant. Durch Einspritzen einer toluolischen Metallocenlösung mit einer gasdichten Hamilton-Spritze wird die Polymerisation gestartet. Die Polymerisationsdauer (üblicherweise 30 Minuten) wird der Aktivität der Katalysatoren angepaßt. Durch Ablassen des Ethens und Einspritzen von etwa 10 ml Ethanol wird die Polymerisation beendet.

6.5.3 Durchführung der Copolymerisationen

Die Durchführung der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen entspricht in weiten Teilen der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 6.5.2. Abweichend dazu werden alle Polymerisationen aber bei einem konstanten Ethendruck von 2 bar durchgeführt. Das gewünschte Monomerverhältnis von Ethen zu Norbornen wird durch Vorlage berechneter Mengen toluolischer Norbornenlösung eingestellt und anschließend das Reaktionsvolumen jeweils mit Toluol auf 200 ml aufgefüllt.

6.5.4 Aufarbeitung der Polymere

Um Reste des Katalysatorsystems aus dem Polymer zu entfernen, wird der Ansatz, nachdem er aus dem Reaktor in ein Becherglas überführt worden ist, über Nacht mit einer 10 %-igen ethanolischen Salzsäurelösung gerührt. Anschließend wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung sowie zweimal mit etwa 100 ml Wasser gewaschen. In Toluol lösliche Polymere werden durch Eintropfen in Ethanol oder durch Einengen am Rotationsverdampfer und Einspritzen von wenig Ethanol gefällt. Das isolierte Polymer wird bei 60 °C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend ausgewogen.

7 Anhang

7.1 Anhang A: Koordinaten der Einkristallröntgenstrukturanalyse

Tabelle 7.1.1: Orthogonale Koordinaten der Atompositionen
und isotrope Temperaturfaktoren von [Me₃PenFlu]ZrCl₂

#	Atom	X	Y	Z	U _{eq}
1	Zr	0.34207(3)	0.42846(3)	0.361143(10)	0.01520(10)
2	Cl(1)	0.30907(8)	0.34501(9)	0.45148(3)	0.02600(18)
3	Cl(2)	0.43454(8)	0.20460(8)	0.32468(3)	0.02499(18)
4	C(1)	0.4155(3)	0.6723(3)	0.33613(11)	0.0179(6)
5	C(2)	0.4449(3)	0.6690(3)	0.39254(11)	0.0188(6)
6	C(3)	0.5540(3)	0.5667(3)	0.40541(11)	0.0203(6)
7	C(4)	0.5930(3)	0.5074(4)	0.35658(12)	0.0227(7)
8	C(5)	0.5083(3)	0.5712(3)	0.31342(12)	0.0203(6)
9	C(6)	0.2701(3)	0.7416(3)	0.32171(11)	0.0192(6)
10	C(7)	0.2539(3)	0.8370(3)	0.27153(12)	0.0251(7)
11	C(8)	0.2555(3)	0.8375(3)	0.37281(12)	0.0239(7)
12	C(9)	0.1790(3)	0.6020(3)	0.31803(11)	0.0180(6)
13	C(10)	0.0887(3)	0.5383(3)	0.35653(11)	0.0181(6)
14	C(11)	0.0219(3)	0.5924(4)	0.40187(11)	0.0216(6)
15	C(12)	-0.0602(3)	0.5021(4)	0.42951(13)	0.0284(7)
16	C(13)	-0.0828(4)	0.3541(4)	0.41545(13)	0.0316(8)
17	C(14)	-0.0248(3)	0.2971(4)	0.37166(13)	0.0278(7)
18	C(15)	0.0596(3)	0.3885(3)	0.34161(11)	0.0187(6)
19	C(16)	0.1218(3)	0.3601(3)	0.29201(11)	0.0195(6)
20	C(17)	0.1162(3)	0.2338(4)	0.25936(13)	0.0259(7)
21	C(18)	0.1809(3)	0.2382(4)	0.21218(13)	0.0291(8)
22	C(19)	0.2525(3)	0.3641(4)	0.19729(12)	0.0286(7)
23	C(20)	0.2605(3)	0.4878(4)	0.22813(11)	0.0226(7)
24	C(21)	0.1911(3)	0.4909(3)	0.27708(11)	0.0185(6)
25	C(22)	0.3656(3)	0.7878(3)	0.41979(12)	0.0232(7)
26	C(23)	0.3032(4)	0.7395(4)	0.47205(12)	0.0279(7)
27	C(24)	0.4706(4)	0.9125(4)	0.43336(13)	0.0300(7)

Tabelle 7.1.2: Anisotrope Temperaturfaktoren von [Me₃PenFlu]ZrCl₂

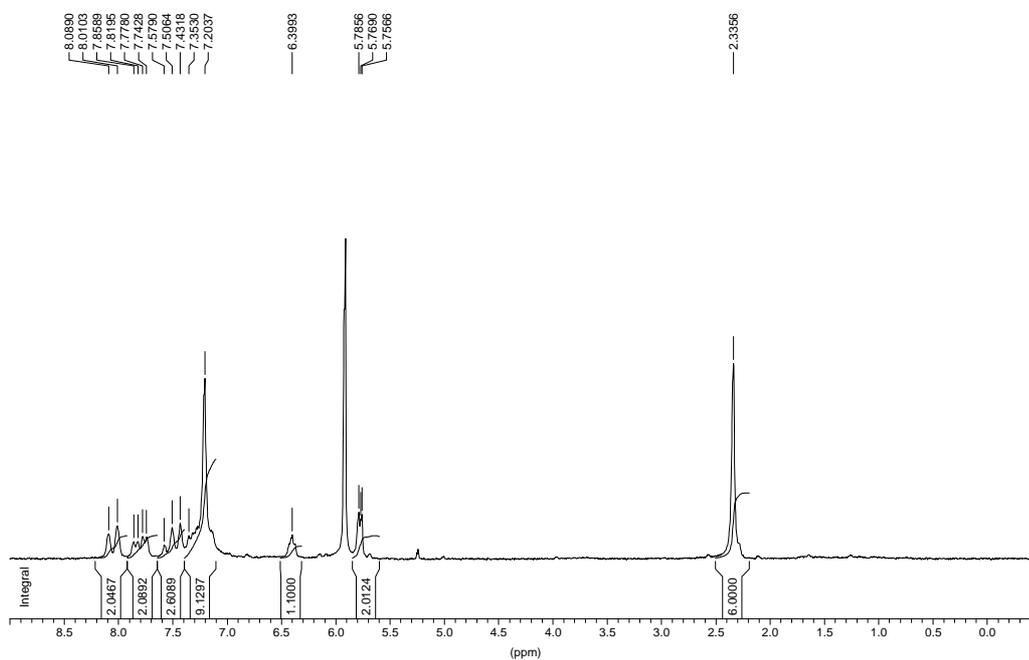
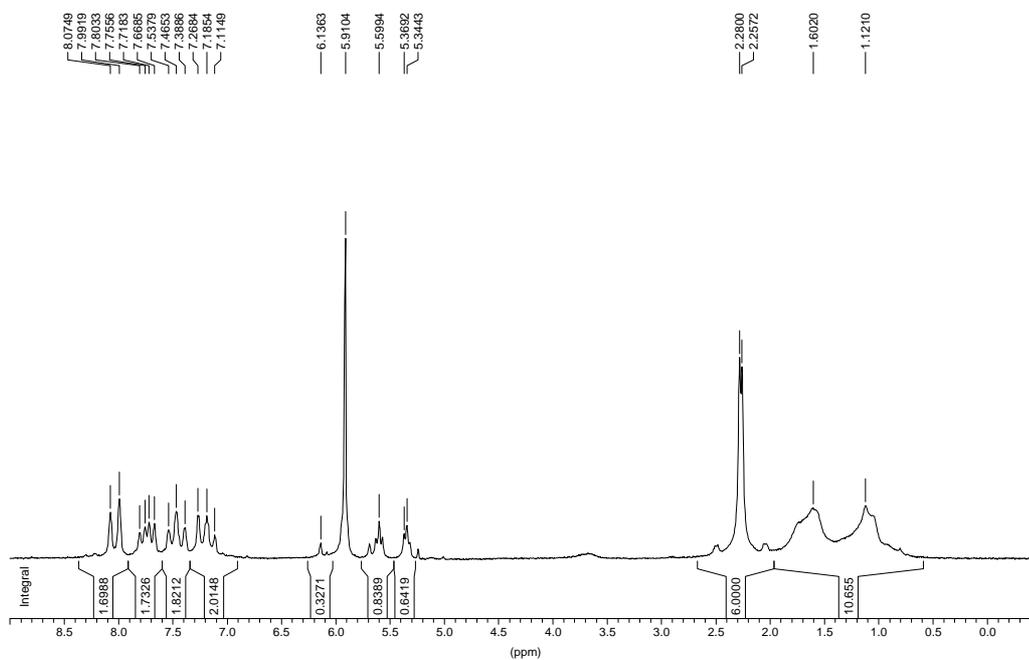
#	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
1	Zr	0.01470(15)	0.01513(15)	0.01583(15)	0.00042(12)	0.00141(10)	0.00137(13)
2	Cl(1)	0.0272(4)	0.0312(4)	0.0197(4)	0.0062(3)	0.0024(3)	0.0018(4)
3	Cl(2)	0.0249(4)	0.0197(4)	0.0304(4)	-0.0045(3)	0.0023(3)	0.0050(3)
4	C(1)	0.0202(15)	0.0145(14)	0.0191(14)	0.0006(12)	0.0027(12)	-0.0046(13)
5	C(2)	0.0206(15)	0.0157(14)	0.0202(14)	-0.0001(12)	0.0017(12)	-0.0039(13)
6	C(3)	0.0168(14)	0.0222(15)	0.0213(14)	-0.0015(13)	-0.0022(11)	-0.0022(14)
7	C(4)	0.0130(14)	0.0261(16)	0.0292(16)	-0.0011(14)	0.0025(12)	-0.0008(14)
8	C(5)	0.0186(14)	0.0217(15)	0.0214(14)	-0.0015(13)	0.0069(11)	-0.0022(14)
9	C(6)	0.0199(15)	0.0183(15)	0.0198(14)	0.0014(12)	0.0044(12)	0.0007(13)
10	C(7)	0.0288(17)	0.0199(16)	0.0266(16)	0.0056(13)	0.0014(13)	-0.0025(14)
11	C(8)	0.0276(17)	0.0178(15)	0.0266(16)	-0.0018(13)	0.0032(13)	0.0032(14)
12	C(9)	0.0157(14)	0.0180(15)	0.0202(14)	-0.0001(12)	0.0013(11)	0.0023(12)
13	C(10)	0.0133(13)	0.0200(15)	0.0208(14)	0.0024(12)	0.0002(11)	0.0034(12)
14	C(11)	0.0186(14)	0.0263(17)	0.0201(14)	-0.0024(13)	0.0020(12)	0.0062(14)
15	C(12)	0.0198(16)	0.043(2)	0.0226(15)	0.0059(15)	0.0049(12)	0.0062(16)
16	C(13)	0.0247(17)	0.039(2)	0.0322(17)	0.0106(16)	0.0082(14)	-0.0026(16)
17	C(14)	0.0210(15)	0.0242(17)	0.0381(18)	0.0046(15)	0.0017(14)	-0.0016(15)
18	C(15)	0.0149(14)	0.0192(15)	0.0217(14)	0.0030(12)	-0.0002(11)	0.0007(12)
19	C(16)	0.0134(14)	0.0219(15)	0.0230(15)	0.0008(12)	0.0006(12)	-0.0001(13)
20	C(17)	0.0171(15)	0.0255(17)	0.0345(17)	-0.0059(14)	-0.0029(13)	-0.0007(14)
21	C(18)	0.0201(16)	0.0325(19)	0.0337(18)	-0.0148(15)	-0.0045(13)	0.0026(15)
22	C(19)	0.0233(16)	0.043(2)	0.0195(15)	-0.0072(14)	0.0027(13)	0.0013(16)
23	C(20)	0.0200(15)	0.0302(17)	0.0175(14)	-0.0005(13)	0.0011(12)	0.0018(14)
24	C(21)	0.0158(14)	0.0214(15)	0.0177(14)	0.0001(12)	-0.0035(11)	0.0027(13)
25	C(22)	0.0266(16)	0.0215(15)	0.0216(15)	-0.0025(13)	0.0028(13)	0.0007(14)
26	C(23)	0.0321(18)	0.0304(18)	0.0220(15)	-0.0020(14)	0.0072(14)	0.0035(16)
27	C(24)	0.0356(18)	0.0223(16)	0.0317(17)	-0.0093(14)	0.0005(15)	-0.0043(16)

**Tabelle 7.1.3: Orthogonale Koordinaten der Atompositionen
und isotrope Temperaturfaktoren von [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂**

#	Atom	X	Y	Z	U _{eq}
1	Zr	0.240814(14)	0.153684(15)	0.108581(5)	0.01263(5)
2	Cl(1)	0.01346(4)	0.24998(4)	0.089600(16)	0.02280(9)
3	Cl(2)	0.17544(4)	-0.07349(4)	0.126747(14)	0.01887(8)
4	C(1)	0.44337(15)	0.26410(16)	0.15228(6)	0.0154(3)
5	C(2)	0.33439(16)	0.34987(16)	0.16098(6)	0.0169(3)
6	C(3)	0.25061(16)	0.28444(17)	0.19391(6)	0.0175(3)
7	C(4)	0.31011(16)	0.15742(16)	0.20694(6)	0.0164(3)
8	C(5)	0.42863(15)	0.14281(16)	0.17983(6)	0.0158(3)
9	C(6)	0.50816(15)	0.31175(16)	0.10488(6)	0.0155(3)
10	C(7)	0.66374(16)	0.29808(18)	0.10552(7)	0.0217(3)
11	C(8)	0.46879(16)	0.46421(16)	0.10496(6)	0.0185(3)
12	C(9)	0.42515(15)	0.22751(15)	0.06259(6)	0.0149(3)
13	C(10)	0.31010(16)	0.26423(16)	0.02469(6)	0.0158(3)
14	C(11)	0.25811(17)	0.38771(17)	0.00275(6)	0.0205(3)
15	C(12)	0.14382(19)	0.38763(19)	-0.03333(7)	0.0264(4)
16	C(13)	0.07565(19)	0.2680(2)	-0.04985(7)	0.0276(4)
17	C(14)	0.12421(17)	0.14634(18)	-0.03145(6)	0.0217(3)
18	C(15)	0.24221(16)	0.14293(16)	0.00535(6)	0.0162(3)
19	C(16)	0.32042(16)	0.03057(16)	0.02661(6)	0.0161(3)
20	C(17)	0.30377(18)	-0.10802(17)	0.01643(6)	0.0207(3)
21	C(18)	0.40026(19)	-0.19441(17)	0.04029(7)	0.0234(4)
22	C(19)	0.51011(18)	-0.14710(18)	0.07552(7)	0.0223(3)
23	C(20)	0.52721(16)	-0.01309(17)	0.08658(6)	0.0190(3)
24	C(21)	0.43384(15)	0.08175(16)	0.06069(6)	0.0154(3)
25	C(22)	0.34787(17)	0.48844(16)	0.13848(6)	0.0191(3)
26	C(23)	0.21527(18)	0.54703(18)	0.11043(7)	0.0235(4)
27	C(24)	0.3989(2)	0.58409(19)	0.18302(8)	0.0306(4)
28	C(25)	0.26530(15)	0.06091(17)	0.24429(6)	0.0165(3)
29	C(26)	0.31557(17)	-0.07071(17)	0.24768(6)	0.0192(3)
30	C(27)	0.27779(18)	-0.15868(18)	0.28479(6)	0.0236(3)
31	C(28)	0.18760(19)	-0.1176(2)	0.31873(7)	0.0260(4)
32	C(29)	0.13638(19)	0.0123(2)	0.31575(7)	0.0274(4)
33	C(30)	0.17559(17)	0.10128(18)	0.27926(6)	0.0219(3)

Tabelle 7.1.4: Anisotrope Temperaturfaktoren von [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂

#	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
1	Zr	0.00984(7)	0.01267(7)	0.01533(7)	-0.00018(5)	0.00127(5)	0.00022(5)
2	Cl(1)	0.01252(16)	0.0252(2)	0.0305(2)	0.00259(16)	0.00176(14)	0.00439(15)
3	Cl(2)	0.02075(18)	0.01526(17)	0.02089(18)	-0.00065(14)	0.00362(14)	-0.00371(14)
4	C(1)	0.0131(7)	0.0155(7)	0.0167(7)	-0.0013(6)	-0.0016(5)	-0.0016(6)
5	C(2)	0.0175(7)	0.0154(7)	0.0176(7)	-0.0022(6)	0.0005(6)	-0.0005(6)
6	C(3)	0.0177(7)	0.0178(8)	0.0170(7)	-0.0038(6)	0.0021(6)	0.0008(6)
7	C(4)	0.0153(7)	0.0188(8)	0.0146(7)	-0.0024(6)	-0.0008(5)	-0.0003(6)
8	C(5)	0.0128(7)	0.0162(7)	0.0178(7)	0.0000(6)	-0.0006(5)	0.0011(6)
9	C(6)	0.0125(7)	0.0141(7)	0.0196(7)	0.0024(6)	0.0002(6)	-0.0012(6)
10	C(7)	0.0117(7)	0.0243(8)	0.0289(8)	0.0042(7)	0.0013(6)	-0.0020(6)
11	C(8)	0.0163(7)	0.0140(7)	0.0244(8)	0.0005(6)	-0.0002(6)	-0.0022(6)
12	C(9)	0.0125(6)	0.0142(7)	0.0182(7)	0.0015(6)	0.0029(6)	0.0011(6)
13	C(10)	0.0152(7)	0.0167(7)	0.0159(7)	0.0011(6)	0.0030(6)	0.0004(6)
14	C(11)	0.0214(8)	0.0169(8)	0.0222(8)	0.0022(6)	-0.0009(6)	0.0007(6)
15	C(12)	0.0274(9)	0.0219(8)	0.0279(9)	0.0059(7)	-0.0046(7)	0.0056(7)
16	C(13)	0.0245(8)	0.0301(10)	0.0254(9)	0.0002(7)	-0.0085(7)	0.0020(8)
17	C(14)	0.0211(8)	0.0230(8)	0.0201(7)	-0.0017(7)	-0.0013(6)	-0.0020(7)
18	C(15)	0.0174(7)	0.0164(7)	0.0154(7)	-0.0009(6)	0.0039(6)	-0.0007(6)
19	C(16)	0.0172(7)	0.0160(7)	0.0158(7)	-0.0010(6)	0.0054(6)	0.0001(6)
20	C(17)	0.0253(8)	0.0181(8)	0.0199(8)	-0.0019(6)	0.0081(6)	-0.0025(7)
21	C(18)	0.0330(9)	0.0133(7)	0.0263(8)	-0.0005(6)	0.0134(7)	0.0007(7)
22	C(19)	0.0247(8)	0.0187(8)	0.0253(8)	0.0063(7)	0.0099(7)	0.0074(7)
23	C(20)	0.0165(7)	0.0200(8)	0.0214(8)	0.0034(6)	0.0060(6)	0.0035(6)
24	C(21)	0.0137(7)	0.0158(7)	0.0176(7)	0.0006(6)	0.0061(6)	0.0009(6)
25	C(22)	0.0214(8)	0.0126(7)	0.0230(8)	-0.0007(6)	0.0022(6)	0.0007(6)
26	C(23)	0.0238(8)	0.0185(8)	0.0288(9)	0.0036(7)	0.0057(7)	0.0053(7)
27	C(24)	0.0394(11)	0.0205(9)	0.0319(10)	-0.0076(7)	0.0041(8)	-0.0062(8)
28	C(25)	0.0149(7)	0.0198(8)	0.0144(7)	-0.0019(6)	0.0000(5)	-0.0035(6)
29	C(26)	0.0180(7)	0.0211(8)	0.0186(7)	-0.0008(6)	0.0024(6)	-0.0012(6)
30	C(27)	0.0267(8)	0.0208(8)	0.0227(8)	0.0024(7)	0.0003(7)	-0.0026(7)
31	C(28)	0.0300(9)	0.0287(9)	0.0197(8)	0.0024(7)	0.0049(7)	-0.0090(8)
32	C(29)	0.0265(9)	0.0339(10)	0.0236(8)	-0.0035(7)	0.0100(7)	-0.0049(8)
33	C(30)	0.0210(8)	0.0231(8)	0.0222(8)	-0.0031(7)	0.0050(6)	-0.0007(7)

7.2 Anhang B: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der MetalloceneAbbildung 7.2.1: $[\text{Me}_2\text{C}(\text{PhCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, 100 MHz in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ Abbildung 7.2.2: $[\text{Me}_2\text{C}(\text{cHCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, 100 MHz in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

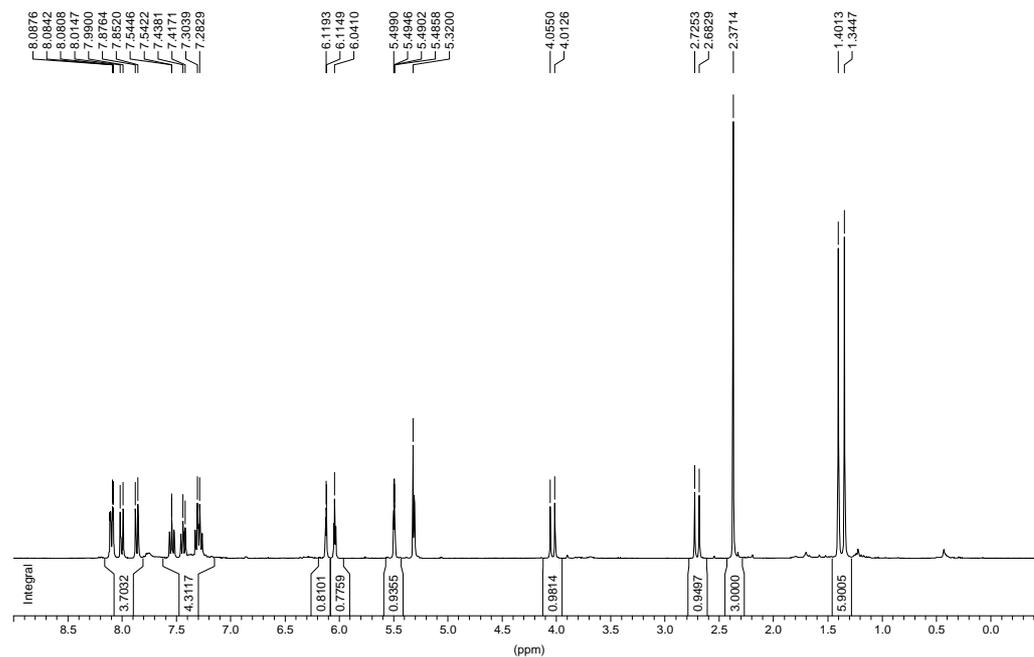


Abbildung 7.2.3: [Me₃PenFlu]ZrCl₂, 250 MHz in CD₂Cl₂

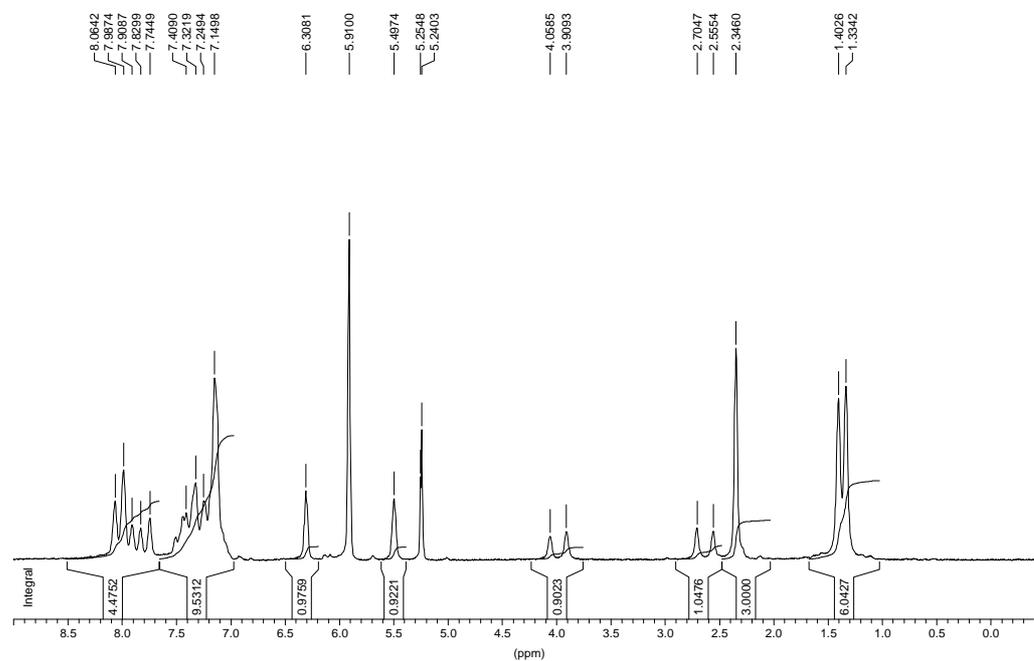
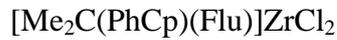


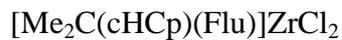
Abbildung 7.2.4: [PhMe₃PenFlu]ZrCl₂, 100 MHz in C₂D₂Cl₄

7.3 Angang C: Zielfunktionen der durch die statistische Versuchsauswertung erhaltenen Wirkungsflächen

7.3.1 Polymerisationsaktivität



$$z = -7692.8 + 2231.78 * c_{\text{Propen}} + 1617.2 * c_{\text{Propen}}^2 + 601.97 * T - 11.049 * T^2 + 87.150 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = -2609.2 - 2023.6 * c_{\text{Propen}} + 904.49 * c_{\text{Propen}}^2 + 258.89 * T - 4.7536 * T^2 + 81.888 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 2368.0 - 5012.7 * c_{\text{Propen}} + 970.15 * c_{\text{Propen}}^2 - 113.91 * T + 1.2427 * T^2 + 230.08 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 4630.4 - 1002.4 * c_{\text{Propen}} + 223.06 * c_{\text{Propen}}^2 - 316.80 * T + 5.3389 * T^2 + 42.102 * c_{\text{Propen}} * T$$

7.3.2 Molekulargewicht



$$z = 46044 + 3192.7 * c_{\text{Propen}} + 208.37 * c_{\text{Propen}}^2 - 104.71 * T - 7.6539 * T^2 - 2.7747 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 58627 + 42932 * c_{\text{Propen}} - 8688.2 * c_{\text{Propen}}^2 - 1298.5 * T + 5.3595 * T^2 - 26.738 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 268838 + 279986 * c_{\text{Propen}} - 48053 * c_{\text{Propen}}^2 - 3407.7 * T - 20.607 * T^2 - 1143.2 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 192744 + 254525 * c_{\text{Propen}} - 36593 * c_{\text{Propen}}^2 - 5922.9 * T + 48.466 * T^2 - 1476.1 * c_{\text{Propen}} * T$$

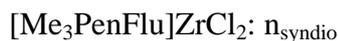
7.3.3 Mikrostruktur



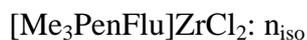
$$z = 2.8221 + 1.5774 * c_{\text{Propen}} - 0.1346 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.0593 * T - 0.0005 * T^2 - 0.0305 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 5.0946 + 1.1951 * c_{\text{Propen}} - 0.3708 * c_{\text{Propen}}^2 - 0.0644 * T + 0.0001 * T^2 - 0.0089 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = -5.8090 + 8.7906 * c_{\text{Propen}} - 0.3314 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.8114 * T - 0.0079 * T^2 - 0.1949 * c_{\text{Propen}} * T$$



$$z = 8.3062 - 1.1097 * c_{\text{Propen}} - 0.1314 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.0676 * T - 0.002 * T^2 + 0.0578 * c_{\text{Propen}} * T$$

7.3.4 Schmelzpunkt und -enthalpie und Glasübergangstemperatur

[Me₃PenFlu]ZrCl₂: T_g

$$z = 3.1958 + 2.9366 * c_{\text{Propen}} - 0.7487 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.1576 * T - 0.0036 * T^2 + 0.0397 * c_{\text{Propen}} * T$$

[Me₃PenFlu]ZrCl₂: T_m

$$z = 121.79 + 16.640 * c_{\text{Propen}} - 3.5879 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.0098 * T - 0.0042 * T^2 - 0.0405 * c_{\text{Propen}} * T$$

[Me₃PenFlu]ZrCl₂: ΔH_m

$$z = 20.590 + 12.767 * c_{\text{Propen}} - 2.8204 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.1819 * T - 0.0053 * T^2 - 0.0377 * c_{\text{Propen}} * T$$

[PhMe₃PenFlu]ZrCl₂: T_g

$$z = -9.4784 + 4.3031 * c_{\text{Propen}} - 0.4338 * c_{\text{Propen}}^2 + 0.0927 * T - 0.0001 * T^2 - 0.0450 * c_{\text{Propen}} * T$$

7.4 Anhang D: Patentanmeldungen

11.Mai 1998

Hoechst AG/BASF AG

EP 19719103.7

Stereorigide Metallocenverbindungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle stereorigide Metallocenverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen in Gegenwart dieser speziellen stereorigiden Metallocenverbindungen.
- 10 Aus der Literatur ist die Herstellung von Polyolefinen mit löslichen Metallocenverbindungen in Kombination mit Aluminoxanen oder anderen Cokatalysatoren, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und stabilisieren
- 15 können, bekannt (EP 129 368, EP 351 392).
- Im Tagungsband der 1st Journal of Organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic Chemistry, Seite 136 werden
- 20 Metallocene beschrieben, welche einen substituierten tricyclischen Kohlenwasserstoff als Ligandsystem aufweisen.
- Bei Einsatz löslicher Metallocenverbindungen auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkon-dialkyl bzw. -dihalogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen erhält man ataktische Polymere,
- 25 die wegen ihrer unausgewogenen und ungenügenden Produkteigenschaften technisch nur von geringer Bedeutung sind. Außerdem sind bestimmte Olefinopolymere nicht zugänglich.
- 30 Derivate des Zirkonocendichlorids, in denen die beiden substituierten Cyclopentadienylgruppen über eine Methylen-, Ethylen- oder eine Dimethylsilylenbrücke miteinander verbunden sind, können aufgrund ihrer konformativen Starrheit als Katalysatoren zur isospezifischen Polymerisation von Olefinen benutzt werden
- 35 (Chem. Lett. 1989, S. 1853 bis 1856 oder EP A 0 316 155). Besondere Bedeutung besitzen Metallocene mit (substituierten) Indenylresten als Liganden zur Herstellung hochisotaktischer Polymere mit hoher Kristallinität und hohem Schmelzpunkt (EP 485 823, EP 530 647).
- 40 Von großem Interesse sind auch Polyolefine, die in ihrem Eigenschaftsprofil zwischen diesen beiden Extremen liegen.
- Es bestand die Aufgabe, eine Metallocenverbindung zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und sich zur Herstellung von Polyolefinen eignet.
- 45

05-NOV-1998 Bayer AG Leverkusen Q18

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von EP(D)M

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Ethylen-Propylen-Copolymeren und Ethylen-Propylen-nicht-konjugiertes Dien-Terpolymeren, sowie die Verwendung der so erhältlichen Polymere zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

10 Aufgrund ihrer gesättigten Hauptkette sind Ethylen-Propylen-Copolymere (EPM) und Ethylen-Propylen-nicht-konjugiertes Dien-Terpolymere (EPDM) wichtige Ein-satzstoffe für die Industrie. Um ihre endgültigen Eigenschaften zu erhalten, müssen die Polymere mit Peroxiden, Strahlung oder Schwefel/Schwefelagentien vernetzt werden. Gerade bei der Schwefelvernetzung kommt es auf den Gehalt an ungesättigten Bindungen im EPDM an, der über den Gehalt an nicht-
15 konjugiertem Dien eingestellt wird. Viele Katalysatoren wurden entwickelt, um die Zusammensetzung und Mikrostruktur von EPM und EPDM maßzuschneidern.

20 Es ist Stand der Technik, EPM und EPDM mit Katalysatoren auf Basis Ziegler-Natta-Systemen herzustellen. Zumeist werden hierfür Vanadium-haltige Katalysatoren eingesetzt. Die Verfahren werden in Lösung, Suspension oder der Gasphase durchgeführt.

25 Es ist Stand der Technik, Ethylen-Propylen-Copolymere mit Bis-cyclopentadienyl-Zirkonverbindungen herzustellen (EP-B-129 368), jedoch ist die Einbaurrate des nicht-konjugierten Diens zumeist ungenügend.

30 Aus US-A-4.892.851 ist eine Verbindung bekannt, bei der ein Cyclopentadienyl-Ligand (cp) mit einem Fluorenyl-Ligand (flu) über eine Dimethylmethan-Brücke verknüpft ist.

8 Literaturverzeichnis und Endbemerkungen

- ¹ A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, J. Mottweiler, H. Pein, H. J. Sinn, H. Vollmer; *Angew. Chem.* 88 (1976) 689
- ² H. J. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt; *Angew. Chem.* 92 (1980) 396
- ³ F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger; *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233
- ⁴ W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, R. R. W. P. Wild; *Angew. Chem.* 97 (1985) 507
- ⁵ A. H. Hoveyda, J. P. Morken; *Angew. Chem.* 108 (1996) 1378
- ⁶ W. Spaleck, W. A. Hermann, J. Rohrmann, E. Hertweck; *Angew. Chem.* 101 (1989) 1536
- ⁷ W. Spaleck, W. A. Hermann, J. Rohrmann, E. Hertweck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 29 (1989) 1511
- ⁸ W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohemann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann; *Angew. Chem.* 104 (1992) 1373
- ⁹ W. Spaleck, F. Küber, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus; *Organomet.* 13 (1994) 954
- ¹⁰ M.-J. Breckner; *Proceedings of Metallocenes 1996*, 153, Düsseldorf Deutschland
- ¹¹ H.-H. Brintzinger in H.-J. Sinn, W. Kaminsky (Hrsg.) "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization" Springer Verlag Berlin (1988) 249
- ¹² H.-H. Brintzinger in K. H. Dötz (Hrsg.) "Organic Synthesis via Organometallics" F. Vieweg und Sohn Verlags. mbH Braunschweig (1991) 1
- ¹³ W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, F. Freidanck; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 37
- ¹⁴ H. R. Winkelbach; *Dissertation*, Hamburg 1997
- ¹⁵ J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255

-
- ¹⁶ J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): "Catalytic Olefin Polymerization", Kodansha Ltd. Tokyo 1991, S. 439
- ¹⁷ J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 48/49 (1991) 253
- ¹⁸ W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter; *New J. Chem.* 14 (1990) 499
- ¹⁹ M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): "Catalytic Olefin Polymerization", Kodansha Ltd. Tokyo 1991, S. 501
- ²⁰ M. Farina, G. di Silvestro, P. Sozzani; *Macromolecules* 15 (1982) 1451
- ²¹ J. A. Ewen, M. J. Elder (Fina Technology), EP 0,537,130 A1, CA 119 (1993) 250726z
- ²² G. Erker, C. Psiorz, C. Krüger, M. Nolte; *Chem. Ber.* 127 (1994) 1551
- ²³ T. Bürgi, H. Berke, D. Wingbermühle, C. Psiorz, R. Noe, T. Fox, M. Knickmeier, M. Berlekamp, R. Fröhlich, G. Erker; *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 149
- ²⁴ G. Erker, C. Psiorz, R. Fröhlich, M. Grehl, C. Krüger, R. Noe, M. Nolte; *Tetrahedron* 51 (1995) 4347
- ²⁵ K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* Vol. 49 11 (1984) 1849
- ²⁶ F. Küber, Hoechst AG, *Metalocenes Europe 1997*, Konferenzbeitrag
- ²⁷ P. Kronig, M. Slongo, M. Neuenschwander; *Makromol. Chem.* 183 (1982) 359
- ²⁸ R. Riemschneider, R. Nehring, *Mh. Chem.* 90 (1959) 568
- ²⁹ R. Riemschneider, R. Nehring, *Mh. Chem.* 91 (1960) 829
- ³⁰ J. Thiele, *Chem. Ber.* 33 (1900) 666
- ³¹ D. B. Knight, J. C. Burnette, R. W. Hall, G. H. Lambeth, *J. Chem. Eng.. Data* 25 (1980) 184
- ³² J. Gräper, *Dissertation*, Hamburg 1993

- ³³ K. Alder, F. H. Flock, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1732
- ³⁴ T. A. Nile, T. J. Clark, *Synlett Letters* (1990) 589
- ³⁵ A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock; „Organische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 464
- ³⁶ 6,6-Dimethylfulven entsteht aus Cyclopentadien und dem durch Retroaldolreaktion aus Diacetonalkohol freigesetzten Aceton (vergleiche Rückreaktion Abbildung 4.1.11)
- ³⁷ U. Weingarten; *Dissertation*, Hamburg (in Vorbereitung)
- ³⁸ J. J. Gajewski, C. J. Cavernder; *Tetrahedron Letters* 16 (1971) 1057
- ³⁹ R. Kaiser, K. Hafner; *Angew. Chem.* 82 (1970) 877
- ⁴⁰ R. Kaiser, K. Hafner; *Angew. Chem.* 85 (1973) 361
- ⁴¹ K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser; *Angew. Chem.* 85 (1973) 362
- ⁴² G. M. Sheldrick; SHELXL-97; „A Program for the Refinement of Crystal Structures“, Göttingen 1997
- ⁴³ A. Razavi, J. L. Atwood; *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 115
- ⁴⁴ A. Razavi, J. Ferrara; *J. Organomet. Chem.* 435 (1992) 299
- ⁴⁵ H.-H. Brintzinger, L.S. Bartell; *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1105
- ⁴⁶ J. W. Lauher, R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729
- ⁴⁷ T. Bürgi, H. Berke, D. Wingbermhühle, C. Psiorz, R. Noe, T. Fox, M. Knickmeier, M. Berlekamp, R. Fröhlich, G. Erker, G. Erker; *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 149
- ⁴⁸ Die Numerierung der NMR-Zuordnung stimmt nicht mit der für die Nomenklatur überein.
- ⁴⁹ A. Razavi, J. L. Atwood; *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 105
- ⁵⁰ A. Razavi, J. L. Atwood; *J. Am. Soc.* 115 (1993) 7529

-
- ⁵¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991
- ⁵² W. Röhl, H.-H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk; *Angew. Chem.* 102 (1990) 339
- ⁵³ J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 66 (1993) 109.
- ⁵⁴ S. Lenk, *Dissertation*, Hamburg 1994
- ⁵⁵ K. Zoumis; *Dissertation*, Hamburg 1994
- ⁵⁶ Landoldt-Börnstein IV Technik, 4. Teil Wärmetechnik, C1, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1976) 126
- ⁵⁷ Landoldt-Börnstein II, 1. Teil Zahlenwerke und Funktionen, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1971) 641
- ⁵⁸ A. M. Schauwienold; *Diplomarbeit*, Hamburg 1994
- ⁵⁹ Neuere Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß die Polymerisationsaktivitäten der Verbindungen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, *rac*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ und *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ deutlich höher sind, als die hier angegebenen Werte. Auf einen Vergleich mit den Resultaten der neuen Metallocene wird deshalb verzichtet.
- ⁶⁰ Zur Einstellung einer konstanten Monomerkonzentration (1.31 mol/l in Toluol) bei unterschiedlichen Temperaturen wurde der Propendruck angepaßt: 15 °C (1.41 bar); 30 °C (2 bar); 45 °C (2.8 bar); 60 °C (4 bar); 75 °C (5.1 bar)
- ⁶¹ Zur Einstellung der Monomerkonzentration wurde der Propendruck angepaßt: 2.16 mol/l (41 °C/4.0 bar; 19 °C/2.4 bar); 0.46 mol/l (41 °C/1.0bar; 19 °C/0.6 bar)
- ⁶² Über die durch Statistica[®] vorgegebenen Experimente hinaus wurden in den Auswertungen die außerhalb des Versuchsplans liegenden Versuche bei 60 °C/1.31 mol/l und 30 °C/3.10 mol/l einbezogen. Demzufolge ist der statistische Fehler im Betrachtungsbereich nicht gleichverteilt.
- ⁶³ J. C. Chien, R. Sugitomo; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 29 (1991) 459

- ⁶⁴ G. Schupfner; *Dissertation*, Hamburg 1995
- ⁶⁵ Das hier angenommene Modell beschreibt die Zusammenhänge bei Metallocenen mit diastereotopen Koordinationsstellen stark vereinfacht: Ein allgemeineres Modell sollte die unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Halbseiten des Metallocens berücksichtigen.
- ⁶⁶ N. Herfert; *Dissertation*, Düsseldorf 1992
- ⁶⁷ A.-M. Schauwienold; *Dissertation*, Hamburg (in Vorbereitung)
- ⁶⁸ Diese Vermutung wird plausibel, berücksichtigt man die gegenüber den anderen Experimenten sehr viel längere Polymerisationsdauer bei den Versuchen mit niedrigen Monomerkonzentrationen. Bei lang dauernden Polymerisationen wird auch bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C die Deaktivierung eine signifikante Rolle spielen.
- ⁶⁹ H. J. Sinn, W. Kaminsky; *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99
- ⁷⁰ W. Kaminsky; in Kricheldorf H.R. (Hrsg.) „Handbook of Polymer Sciences Part A“, Marcel Dekker Inc., New York 1992
- ⁷¹ U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H.-H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mühlhaupt, F. Langhauser; *Organometallics* 13 (1994) 964
- ⁷² A. Zambelli, P. Locatelli; *Macromolecules* 8 (1975) 687
- ⁷³ R. A. Sheldon, T. Fueno, T. Tsunotsugu, J. Kurukawa, *J. Polym. Sci.* 3 (1965) 23
- ⁷⁴ P. Pino, U. W. Suter; *Polymer* 17 (1976) 977
- ⁷⁵ P. Pino, U. W. Suter; *Polymer* 18 (1977) 412
- ⁷⁶ H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8687
- ⁷⁷ N. Koga, S. Obara, K. Kitanra, K. Morokuma; *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 71
- ⁷⁸ N. Koga, K. Morokuma; *Chem. Rev.* 91 (1991) 823
- ⁷⁹ K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky; *Makromol. Chemie, Rapid Commun.* 8 (1987) 305

- ⁸⁰ B. Rieger, X. Mu, D. T. Mullin, M. D. Rausch, J. C. Chien; *Macromolecules* 23 (1990) 3559
- ⁸¹ F. P. Price; "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", Editor G. G. Lowry, Marcel Dekker, New York 1970
- ⁸² J. A. Ewen; „Stud. Surf. Sci. Catal.“ Vol. 25, ed. by T. Keii and K. Soga Elsevier Tokyo 1986, 25, S. 271
- ⁸³ M. Arndt-Rosenau; *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg (in Vorbereitung)
- ⁸⁴ A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi; *Macromolecules* 21 (1988) 617
- ⁸⁵ H. N. Cheng, D. A. Smith; *Macromolecules* 19 (1986) 2065
- ⁸⁶ Diese Annahme ist nicht unumstritten: Beim Modell des Trigger-Mechanismus schiebt während des eigentlichen Insertionsschritts das jeweils nächste Monomermolekül den „Vorgänger“ in die Metall-Polymerketten-Bindung. Hier wäre die Insertion von der Monomerkonzentration abhängig.
- ⁸⁷ Das relativ niedrige Molekulargewicht ($M_w = 25 \text{ kg/mol}$) dieser Probe wirkt sich möglicherweise ebenfalls auf die Glasübergangstemperatur aus.
- ⁸⁸ R. Engehausen; *Dissertation*, Hamburg 1994
- ⁸⁹ R. Werner; *Diplomarbeit*, Hamburg 1994
- ⁹⁰ Erneute Untersuchungen dieses Katalysators durch A.-M. Schauwienold [A.-M. Schauwienold; *Dissertation*, Hamburg (in Vorbereitung)] haben ergeben, daß die Aktivität bei gründlicherer Reinigung des Monomers bedeutend höher ist, als der hier angegebene Wert.
- ⁹¹ Zur Einstellung einer konstanten Monomerkonzentration (0.296 mol/l in Toluol) bei unterschiedlichen Temperaturen wurde der Ethendruck angepaßt: 0 °C (1.5 bar); 15 °C (2.0 bar); 30 °C (2.5 bar); 45 °C (3.1 bar); 60 °C (3.6 bar)
- ⁹² W. Kaminsky, A. Bark; R. Steiger; *J. Molecular Catalysis* 74 (1992) 109
- ⁹³ W. Kaminsky; *Angew. Makromol. Chem.* 223 (1994) 101

- ⁹⁴ H. Cherdron, M.J. Brekner, F. Osan; *Angew. Makromol. Chem.* 223 (1994) 121
- ⁹⁵ W. Kaminsky, A. Noll; *Polymer Bulletin* 31 (1993) 175
- ⁹⁶ W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt; *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Symp.* 47 (1991) 83
- ⁹⁷ G. M. Benedict, B. L. Goodall, N. S. Marchant, L. F. Rhodes; *New. J. Chem.* 18 (1994) 105
- ⁹⁸ M. J. Brekner, F. Osan, J. Rohrmann, M. Amtberg; *EP 50342211* (1992) Hoechst AG
- ⁹⁹ H.-T. Lang, D. Niedernberg; *Kunststoffe* 85 (1995) 1048
- ¹⁰⁰ A. Bark; *Dissertation*, Hamburg 1990
- ¹⁰¹ I. Beulich; *Diplomarbeit*, Hamburg 1996
- ¹⁰² I. Beulich; *Dissertation*, Hamburg (in Vorbereitung)
- ¹⁰³ M. Arndt-Rosenau, I. Beulich; *Macromolecules* (eingereicht)
- ¹⁰⁴ T. G. Fox, P. L. Flory; *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581
- ¹⁰⁵ F. T. Wall; *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1862
- ¹⁰⁶ F. R. Mayo, F. M. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1594
- ¹⁰⁷ G. Ham (Ed.) "Copolymerization" Interscience Publishers, New York 1964
- ¹⁰⁸ E. Metz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* 1 (1946) 75
- ¹⁰⁹ M. Arndt, I. Beulich; *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1221
- ¹¹⁰ A. Noll, *Dissertation*, Hamburg 1993
- ¹¹¹ Die Summe über alle Pentaden wurde auf 1 gesetzt.
- ¹¹² Für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{tert}\text{-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wurde ein Wert für $r_0^A = 3.2$ ermittelt.
- ¹¹³ L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science" John Wiley & Sons, New York 1992

- ¹¹⁴ Technisches Merkblatt BASF AG M5076d 4/1971
- ¹¹⁵ Abfallgesetz vom 27.8.1976, BGBI; I, S. 1410, ber. S. 1501
- ¹¹⁶ Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste, Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH, 1991
- ¹¹⁷ EG-Richtlinien 88/379/EWG
- ¹¹⁸ H. Hoppe; *Acta Cryst.* B44 (1988) 22
- ¹¹⁹ R. C. Weast, (Hrsg); "Handbook of Chemistry and Physics", 63. Auflage, C. R. C. Press, Inc., Boca Raton/USA (1983).
- ¹²⁰ M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn; "Polymeranalytik"; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- ¹²¹ H. Coll, D. K. Gilding; *J. Polym. Sci*, A-Z 8 (1970) 89.
- ¹²² T. G. Scholte, N. L. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands: *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3763
- ¹²³ J. Bohdanecjy, J. Kovar; „Viscosity of Polymer Solutions“, Amsterdam (1982).
- ¹²⁴ Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Ableitungsrohr auf einen Intensivkühler zu stecken, da ansonsten Cyclopentadien ausgetragen wird.
- ¹²⁵ Hergestellt aus 31.8 g (4.6 mol) Lithiumspänen in 1000 ml Diethylether mit 250 ml (2.4 mol) Brombenzol
- ¹²⁶ Es ist sinnvoll, den Ansatz auf 20 g Magnesium bei gleicher Kolbengröße zu dimensionieren, da es sonst zu Problemen bei der Reaktionsführung kommt.
- ¹²⁷ Die analytischen Ergebnisse entsprechen den Literaturangaben.
- ¹²⁸ Es wurde erfolglos versucht, das Produkt durch Kristallisation aus Ethanol, Methanol oder Diethylether zu isolieren. Auch Kochen mit Aktivkohle brachte keine Lösung.
- ¹²⁹ Das Produkt enthielt kleine Mengen an Fluoren und 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan im Verhältnis 9 : 4 : 1

- ¹³⁰ Das Produkt lag als Isomergemisch vor.
- ¹³¹ In einer zweiten, nur unwesentlich weniger reinen Fraktion konnten weitere 52 g des Produkts isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute bei 88 % lag.
- ¹³² Es gab Probleme, den Niederschlag nach der ersten Pentanzugabe wieder zu suspendieren. Erst nach zweistündigem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 50 °C ließen sich die Wandbeläge zu einem feinpulvrigen Niederschlag „zerreiben“.
- ¹³³ Die Verbindung ist lichtempfindlich und färbt sich nach einiger Zeit im Sonnenlicht schwarz.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ralf Werner
Geburtsdatum: 07.05.1966
Geburtsort: Hamburg

Schulbildung

1972 – 1976 Grundschule Rothestraße, Hamburg
1976 – 1986 Gymnasium Allee Altona, Hamburg
10.06.86 Erlangung der allgemeinen Hochschulreife

Wehrersatzdienst

01.10.1986 - 31.05.1988 Offene Altenhilfe, Sozialamt Hamburg-Mitte

Akademische Ausbildung

10/1988 - 02/1991 Grundstudium der Chemie, Universität Hamburg
26.02.1991 Diplomvorprüfung für Studierende der Chemie
03/1991 - 12/1993 Hauptstudium der Chemie, Universität Hamburg
10/1991 - 03/1992 Auslandssemester an der University of Southampton, England
12/1993 Diplomhauptprüfung
01/1994 - 09/1994 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky, Universität Hamburg, Thema: "Polymerisationen von Ethen mit homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren-Standardisierung und Lösungsmittelleffekte verschiedener Zirkonocen/MAO-Systeme in Toluol und Methylcyclohexan"
26.10.1994 Zuerkennung des Diploms
10/1994 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky, Universität Hamburg, Thema: "Neue C1-symmetrische Metallocene: Synthese, Struktur und Polymerisationsverhalten"

Studienbegleitende Tätigkeiten

06/1994 - 12/1994 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg:
01/1995 - 12/1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg:
Assistententätigkeit im "Anorganischen Grundpraktikum für Technische Chemiker"
07.07.1997 - 29.08.97 Industriepraktikum; Werksstudent der Bayer AG, Werk Dormagen, Geschäftsbereich KA-FE-Klebstoffrohstoffe
3/1998 Mitglied des Institutsrats im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
2/1999 Angestellter der Bayer AG

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

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

Hamburg, den 14. Januar 1999

Ralf Werner