

## Neue C<sub>1</sub>-symmetrische Metallocene:

### Synthese, Charakterisierung und Polymerisationsverhalten

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer homogener, C<sub>1</sub>-symmetrischer Zirkonocene, ihrer spektroskopischen Charakterisierung und der Untersuchung ihres Polymerisationsverhaltens.

Neben der erstmaligen Synthese des arylsubstituierten Komplexes [Isopropyliden(3-phenylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]zirkoniumdichlorid ([Me<sub>2</sub>C(PhCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, **1**) und der strukturanalogen, aliphatischsubstituierten Verbindung [Isopropyliden(3-cyclohexylcyclopentadienyl-9-fluorenyl)]zirkoniumdichlorid ([Me<sub>2</sub>C(cHCp)(Flu)]ZrCl<sub>2</sub>, **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<sub>3</sub>PenFlu]ZrCl<sub>2</sub>, **3**) und [1-(Fluorenyl)-1,3,3-trimethyl-5-phenyl-tetrahydropentalenyl]-zirkoniumdichlorid ([PhMe<sub>3</sub>PenFlu]ZrCl<sub>2</sub>, **4**) (Abbildung 1).

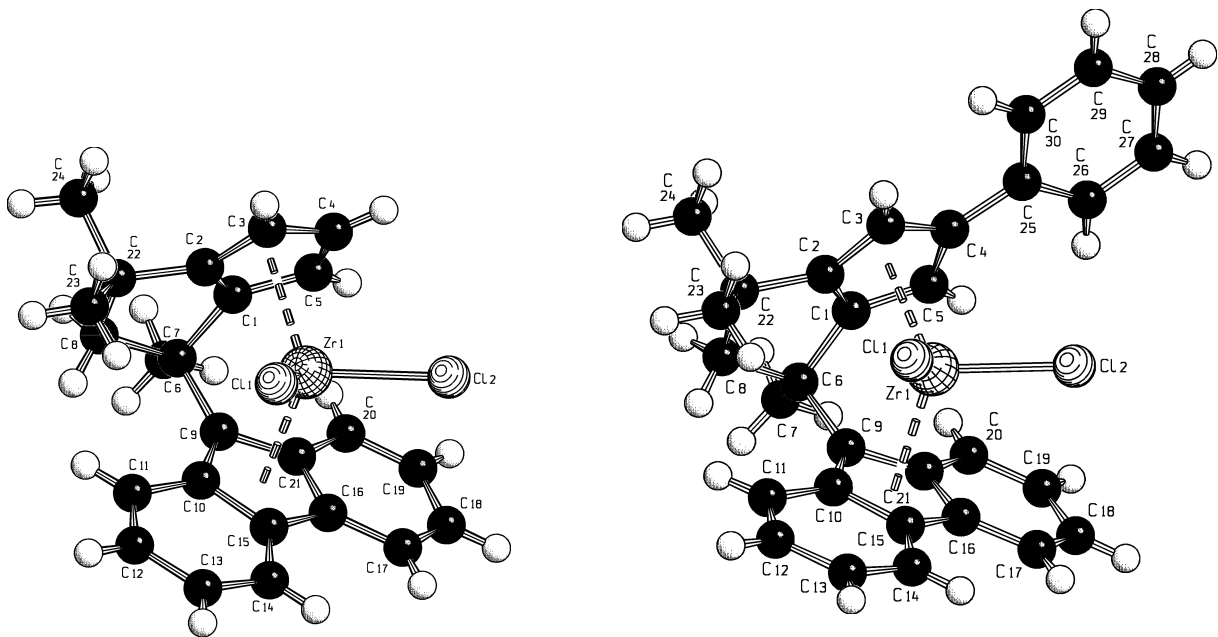


Abbildung 1: Molekülstruktur von [Me<sub>3</sub>PenFlu]ZrCl<sub>2</sub> (links) und [PhMe<sub>3</sub>PenFlu]ZrCl<sub>2</sub> (rechts)

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 1: Ergebnisse der Propenpolymerisation unter Vergleichsbedingungen**

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

Polymerisationsbedingungen: Temperatur: 30 °C; Monomerkonzentration: 1.29 mol/l (Propen); Lösungsvolumen: 200 ml Toluol; Cokatalysator: MAO; <sup>a</sup>: [kgPP/(molZr·h·C<sub>Propen</sub>)]; <sup>b</sup>: Viskosimetrisches Molekulargewicht [kg/mol]; <sup>c</sup>: Glasübergangstemperatur [°C]; <sup>d</sup>: Schmelztemperatur [°C]; <sup>e</sup>: Mittlere isotaktische Kettenlänge [1]; <sup>f</sup>: 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.