

**Syndiospezifische Polymerisation von Styrol mit
arylsubstituierten Indenylhalbsandwichtitanocenen/MAO
und Untersuchungen zur *in situ*-Fluorierung von
Halbsandwichverbindungen für die Styrolpolymerisation**

Dissertation

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

Vorgelegt von

Olivera Stojković

aus Hamburg

Hamburg 2004

1. Gutachter

Prof. Dr. W. Kaminsky

2. Gutachter

Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Meiner Mutter

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von August 2000 bis Oktober 2004 unter der Leitung von Prof. W. Kaminsky am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer Herrn Prof. W. Kaminsky danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, die fördernde Unterstützung und die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung der Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. W. Kaminsky sei für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die stete Diskussionsbereitschaft und die tatkräftige Unterstützung gedankt.

Ganz besonders möchte ich mich hierbei bei meinen Laborkollegen André Laban, Fabian Müller und Katharina Wiemann für das hervorragende Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen bedanken. Außerdem möchte ich mich herzlich bei Katharina Wiemann und Jens Kiesewetter für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie für ihr hilfreiches und zügiges Korrekturlesen bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Isabel Albers, Björn Heuer, Jens Kiesewetter, Katharina Wiemann, Christoph Wutz und Inge Schult für die gute Zusammenarbeit am NMR, sowie Mercia Fernandez, Matthias Hoff, Fabian Müller und Phu-Dennis Tran für die DSC-Messungen, als auch Christian Piel, Sascha Rulhoff, Tanja Seraidaris und Oliver Sperber für die Durchführung der GPC-Messungen.

Ebenso möchte ich mich bei Sascha Rulhoff bedanken für seine hilfreiche Schwerpunktarbeit.

Aus dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie schulde ich Peter Harry Dank für die Fertigung und Bereitstellung der Glasreaktoren. Außerdem möchte ich mich bei Kathleen Pruntsch und Klaus Röhr für das unkomplizierte und zügige Bestellwesen herzlich bedanken.

1. Inhaltsverzeichnis

1. INHALTSVERZEICHNIS	1
2. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	3
3. SUMMARY.....	6
4. ZUSAMMENFASSUNG	12
5. EINLEITUNG	18
5.1. ALLGEMEINES	18
5.2. ZIEGLER-NATTA-KATALYSE	18
5.3. MECHANISMUS DER ZIEGLER-NATTA-KATALYSE	21
5.4. REGIO- UND STEREOSPEZIFITÄT DER METALLOCENKATALYSE	23
5.5. COKATALYSATOREN	24
5.6. POLYSTYROL	26
5.7. KATALYSATOREN FÜR DIE SYNDIOSPEZIFISCHE POLYMERISATION VON STYROL	27
5.8. MECHANISMUS DER SYNDIOSPEZIFISCHEN STYROLPOLYMERISATION	28
5.9. EINFLUSS DES STATIONÄREN LIGANDEN AUF DIE STYROLPOLYMERISATION.....	32
5.10. EINFLUSS DES MOBILEN LIGANDEN AUF DIE STYROLPOLYMERISATION	33
5.11. KRISTALLMODIFIKATIONEN VON SPS.....	34
6. AUFGABENSTELLUNG.....	36
7. SYNTHESE DER HALBSANDWICHVERBINDUNGEN	38
7.1. ALLGEMEINES	38
7.2. DARSTELLUNG DER LIGANDEN	39
7.3. DARSTELLUNG DER HALBSANDWICHVERBINDUNGEN	41
8. SYNDIOSPEZIFISCHE STYROLPOLYMERISATION	43
8.1. ALLGEMEINES	43
8.2. AKTIVITÄTEN	43
8.3. VARIATION DES AL:Ti-VERHÄLTNISSES	45
8.3.1. <i>Variation des Al:Ti-Verhältnisses bei 30 °C</i>	46
8.3.2. <i>Variation des Al:Ti-Verhältnisses bei 50 °C</i>	47
8.4. KINETIKEN	49
8.4.1. <i>Kinetiken 30 °C</i>	51
8.4.2. <i>Kinetiken 50 °C</i>	54
8.5. POLYMERANALYTIK	55
8.5.1. <i>Thermisches Verhalten</i>	55
8.5.2. <i>Molmassen</i>	57
8.5.3. <i>Mikrostruktur</i>	60
8.6. IN SITU-FLUORIERUNG	61
8.6.1. <i>Allgemeines</i>	61
8.6.2. <i>Styrolpolymerisation mit CpTiCl₃/MAO/Bortrifluorid</i>	62
8.6.3. <i>Styrolpolymerisation mit CpTiCl₃/MAO/Aluminiumtrifluorid</i>	65
8.6.4. <i>Styrolpolymerisation mit CpTiCl₃/MAO/Diisobutylaluminiumfluorid</i>	68
8.6.5. <i>Styrolpolymerisation mit Indenylhalbsandwichtitanocenene/MAO/DIBALF</i>	77

9. DISKUSSION UND AUSBLICK.....	85
10. EXPERIMENTELLER TEIL.....	88
10.1. ALLGEMEINES	88
10.2. VERWENDETE CHEMIKALIEN	88
10.2.1. Chemikalien.....	88
10.2.2. Inertgas.....	90
10.2.3. Lösungsmittel	91
10.2.4. Styrol	91
10.2.5. Methylaluminoxan (MAO).....	91
10.2.6. Katalysatoren	92
10.2.7. Entsorgung	92
10.3. SYNTHESE	93
10.3.1. Darstellung von 3-Phenylinden (1a)	93
10.3.2. Darstellung von 3-Phenyl-1-(trimethylsilyl)inden (1b).....	94
10.3.3. Darstellung von (1-Phenylindenyl)titantrichlorid (1).....	94
10.3.4. Darstellung von 2-Phenylinden (2a)	95
10.3.5. Darstellung von 2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)inden (2b).....	95
10.3.6. Darstellung von (2-Phenylindenyl)titantrichlorid (2).....	96
10.3.7. Darstellung von 3-(α -Naphthyl)inden (3a)	96
10.3.8. Darstellung von 3-(α -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (3b)	97
10.3.9. Darstellung von [1-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (3)	98
10.3.10. Darstellung von 3-(β -Naphthyl)inden (4a).....	98
10.3.11. Darstellung von 3-(β -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (4b)	99
10.3.12. Darstellung von [1-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (4)	99
10.3.13. Darstellung von 2-(α -Naphthyl)inden (5a)	100
10.3.14. Darstellung von 2-(α -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (5b).....	100
10.3.15. Darstellung von [2-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (5).....	100
10.3.16. Darstellung von 2-(β -Naphthyl)inden (6a).....	101
10.3.17. Darstellung von 2-(β -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (6b)	101
10.3.18. Darstellung von [2-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (6).....	101
10.4. POLYMERISATIONEN	102
10.4.1. Durchführung der Polymerisationen	102
10.4.2. Polymeraufarbeitung.....	103
10.5. ANALYTIK.....	103
10.5.1. NMR-Spektroskopie.....	103
10.5.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	104
10.5.3. GPC-Analytik	105
10.5.4. Redox titrationen	106
11. LITERATURVERZEICHNIS	108
12. ANHANG	114

2. Abkürzungsverzeichnis

1-(α -Naph)IndTiCl ₃	[1-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid
2-(α -Naph)IndTiCl ₃	[2-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid
1-(β -Naph)IndTiCl ₃	[1-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid
2-(β -Naph)IndTiCl ₃	[2-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid
1-PhIndTiCl ₃	(1-Phenylindenyl)titantrichlorid
2-PhIndTiCl ₃	(2-Phenylindenyl)titantrichlorid
A	Aktivität
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer
AIBN	Azodiisobutyronitril
Al:Ti	Aluminium:Titan-Verhältnis
aPS	ataktisches Polystyrol
c	Konzentration
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe
CpTiCl ₃	Cyclopentadienyltitantrichlorid
CpTiF ₃	Cyclopentadienyltitantrifluorid
δ	Chemische Verschiebung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DIBALF	Diisobutylaluminiumfluorid
EPS	Expandiertes Polystyrol
[Et(Ind) ₂]ZrCl ₂	Ethylidenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
GPC	Gelpermeationschromatographie
η^5	Pentahapto-Koordination

h	Stunde
HDPE	High Density Polyethylene
HSAB	(Principle of) hard and soft acids and bases
Ind	Indenyl-Gruppe
IndTiCl ₃	Indenyltitantrichlorid
iPP	Isotaktisches Polypropen
iPS	isotaktisches Polystyrol
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
m	Masse
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Gruppe
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	Isopropyliden(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
min	Minuten
M	Molarität
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse
n	Stoffmenge
Naph	Naphthyl-Gruppe
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
P	Polymerkette
Ph	Phenyl-Gruppe
sPS	syndiotaktisches Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
r _p	Polymerisationsgeschwindigkeit
SBR	Styrene-Butadiene Rubber
T _g	Glasübergangstemperatur

TIBA	Triisobutylaluminium
T _m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
T _p	Polymerisationstemperatur
V	Volumen
VE	Valenzelektronen

3. Summary

Half sandwich compounds such as $\text{Cp}'\text{TiX}_3$ (Cp' = cyclopentadienyl-, X = halogen-, alkoxy-, phenoxy-) in combination with methylaluminoxane are known for their ability to polymerize styrene syndiospecifically.

In this work, a number of phenyl and naphthyl substituted indenyl titanium trichlorides were synthesized and characterized. The four different naphthyl substituted half sandwich titanocenes were prepared for the first time. These complexes were used with MAO for the syndiospecific polymerization of styrene and their polymerization properties were compared to those of CpTiCl_3 and IndTiCl_3 . In Figure 3-1 an graphical overview of the tested titanium complexes is given.

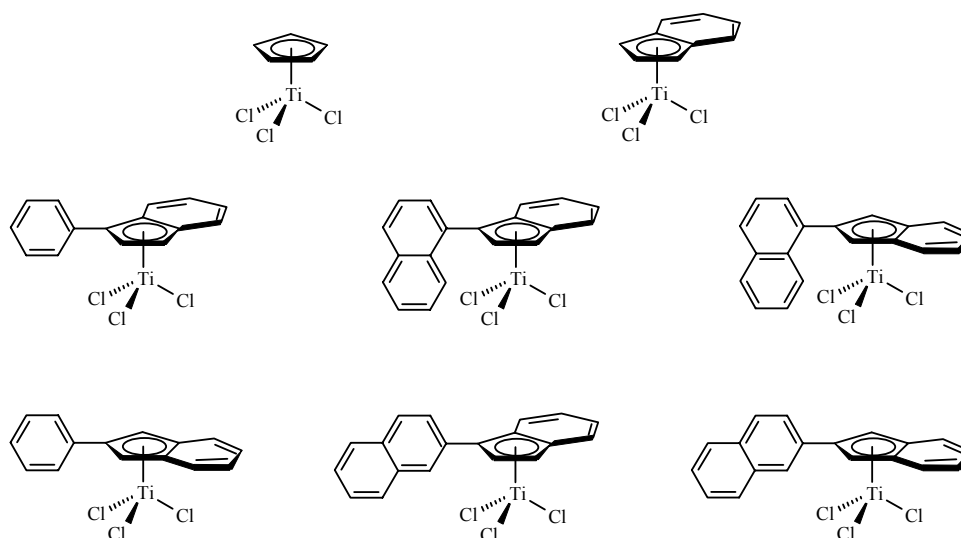


Figure 3-1 Overview of the Halfsandwich titanocenes investigated in this work

The polymerization activity of the catalysts depend critically on the sterical and electronic influence of the substitution pattern of the indenyl ligand. These were modified. It was shown that the complexes with substituents in 2-position of the indenyl ligand show very high polymerization activities. However, a decrease of activity was observed with increasing sterical hindrance of the aromatic substituents. The highest polymerization activity was achieved using 2-PhIndTiCl₃, which was going up to approximately 7000 kg sPS/[mol(Ti)·h].

Special attention was given to the dependence of the polymerization activity on the Al:Ti-ratio, which is an important parameter for the optimization of the polymerization costs. At 30 °C polymerization temperature the investigated half sandwich compounds showed their highest catalytic activities at an Al:Ti-ratio of about 500-1500. The indenyl substituted titanium complexes reached the activity maximum at lower Al:Ti-ratios compared to $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ (Figure 3-2). A similar behavior was also observed at 50 °C polymerization temperature, but here the maximal polymerization activities were reached at higher Al:Ti-ratios than at 30 °C. The optimal activities at 50 °C were observed at Al:Ti-ratios of about 1000-2000 for the indenyl substituted half sandwich titanocenes and above 5000 for CpTiCl_3 .

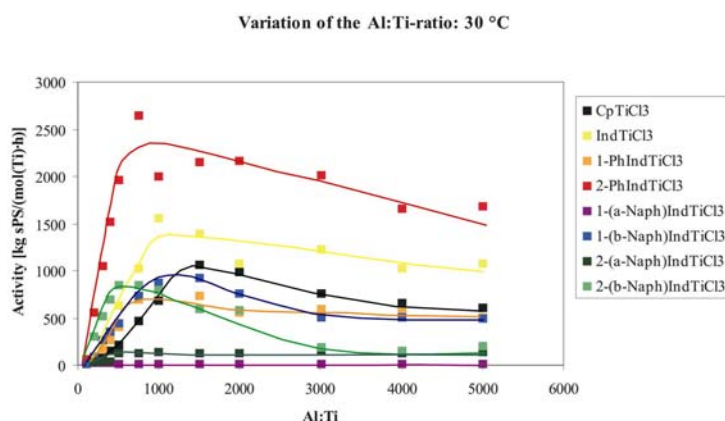


Figure 3-2 Influence of the Al:Ti-ratio on the polymerization activity, $T_p = 30\text{ °C}$

Another investigated aspect was the kinetic behavior of the catalysts. The reaction rate was not steady during the polymerization, but reached a maximum within the first five minutes and decreased thereafter due to competing termination and chain transfer reactions until the rate reached an equilibrium state (Figure 3-3). The indenyl substituted titanium complexes were generating much more stable catalysts in contrast to CpTiCl_3 , which led therefore to an enhanced long term stability of the active sites. Especially the compound $[2-(\beta\text{-Naph})\text{Ind}]\text{TiCl}_3$ showed a very good long term stability in these investigations, which even persisted at 50 °C.

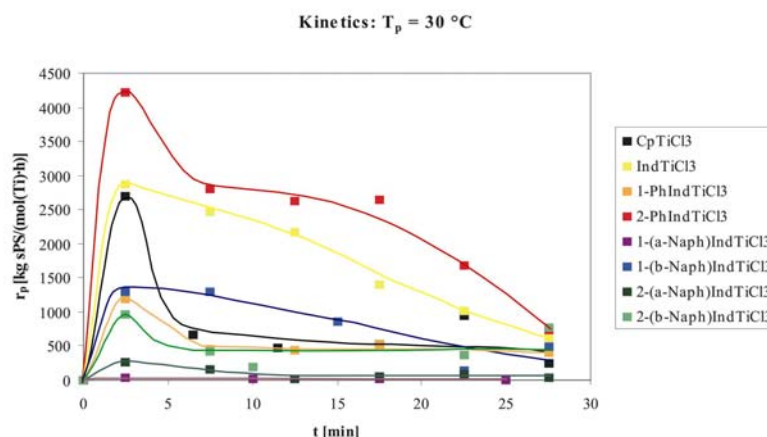


Figure 3-3 **Dependence of the reaction rate on the polymerization time**

The polystyrenes that had been obtained with these catalysts have melting points of 259-272 °C in dependence of the substitution pattern and the polymerization temperature. The polymers obtained with the indenyl substituted titanocenes have melting points which were 6-10 °C higher compared to those synthesized with CpTiCl₃/MAO.

The syndiotacticities of the polystyrenes were very high. They were generally higher than 95 %.

The molar masses of the polymers obtained were between 58 000 g/mol and 1 060 000 g/mol, the indenyl substituted catalysts led to polymers with much higher molar masses compared to CpTiCl₃ (Table 1). In addition the catalysts with 2-aryl substituted indenyl ligands enlarged the polymer's molar mass, more than the corresponding 1-aryl substituted complexes.

Table 1 **Overview of the polymer properties**

Catalyst	T _p [°C]	T _m [°C]	M _w [g/mol]	Syndiotacticity [%]
CpTiCl₃	30	261	133 000	96
	50	258	58 000	93
IndTiCl₃	30	267	487 000	97
	50	268	299 000	96
(1-PhInd)TiCl₃	30	268	807 000	98
	50	269	330 000	96
(2-PhInd)TiCl₃	30	272	988 000	98
	50	272	521 000	97
[1-(α-NaphInd)]TiCl₃	30	272	269 000	98
	50	270	148 000	97
[1-(β-NaphInd)]TiCl₃	30	272	516 000	98
	50	272	298 000	97
[2-(α-NaphInd)]TiCl₃	30	271	595 000	97
	50	270	277 000	95
[2-(β-NaphInd)]TiCl₃	30	270	1 060 000	98
	50	269	555 000	96

In the second part of the dissertation experiments were performed concerning the *in situ* fluorination of the half sandwich titanocenes. Three different compounds were tested as a potential fluorinating agent for CpTiCl₃: BF₃·Et₂O, AlF₃ and Diisobutyl aluminum fluoride (DIBALF). Of these substances DIBALF was the most suitable compound for the enhancement of the polymerization activity of CpTiCl₃/MAO, while AlF₃ showed little positive effect on the activity because of its low solubility in organic solvents. BF₃·Et₂O led to a decrease of the activity due to strong coordination at the active sites (Figure 3-4).

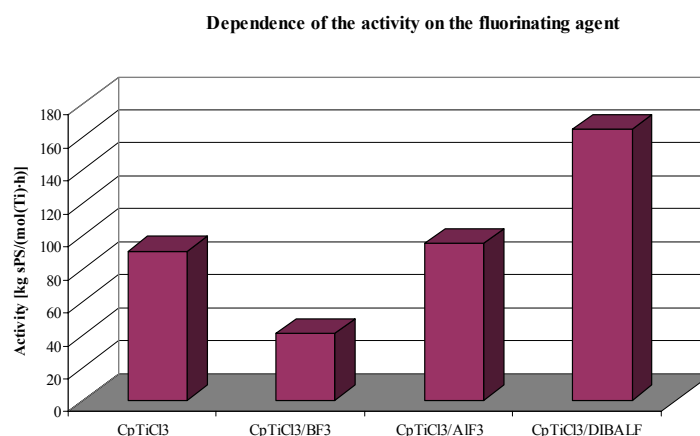


Figure 3-4

Comparison of the tested fluorinating agents

Polymerization conditions:

$T_p = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_p = 30\text{ min}$;
 $\text{Al}:\text{Ti} = 300$; $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$;
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$; $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$;
 $\text{BF}_3:\text{Ti} = 3$; $n(\text{AlF}_3) = 0,5\text{ mmol}$;
 $n(\text{DIBALF}) = 0,5\text{ mmol}$

The experiments showed a strong dependence of the polymerization activity on the amount of DIBALF. Small amounts of DIBALF up to 0,5 mmol led to an increase of the activity up to 70% while a further increase of the DIBALF concentration resulted in a decrease of the activity due to substitution reactions at the active site.

The polymer properties of the polystyrenes after *in situ* fluorination varied strongly. While the addition of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and AlF_3 had only little influence on the physical properties of the polystyrenes, the addition of DIBALF led to a decrease of the molar masses and the melting temperatures depending on the DIBALF concentration. This effect was due to an enhanced tendency to chain transfer reactions.

Further experiments were performed for the *in situ* fluorination of IndTiCl_3 and a couple of naphthyl substituted indenyl titanium trichlorides, which showed a completely different activity behavior than $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$.

For $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ it was shown that the addition of even small amounts of DIBALF resulted in a decrease of the polymerization activity. This could be due to a stronger coordination of the alkyl aluminum fluoride to the indenyl complex, which would inhibit the activation reaction of the catalyst precursor.

The analysis of the oxidation states of the titanium species showed for all investigated catalysts an enhanced reduction of titanium to Ti(III) and Ti(II) after addition of DIBALF. There was no explicit connection between the concentration of the different titanium species and the polymerization activities, so the reason for this contrary behavior of the catalysts has to be found in the differing electronic properties of the complexes and the special interactions of the ligand sphere with the titanium centers.

4. Zusammenfassung

Halbsandwichtitanocene der Form $\text{Cp}'\text{TiX}_3$ (Cp' = Cyclopentadienylring, X = Halogenid-, Alkoxy-, Phenoxy-) in Verbindung mit MAO sind bekannt für ihre Fähigkeit, Styrol syndiospezifisch zu polymerisieren.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von arylsubstituierten Indenylhalbsandwichtitanatrichloriden synthetisiert und charakterisiert, darunter vier verschiedene naphthylsubstituierte Halbsandwichtitanocene, welche erstmalig dargestellt wurden. Diese Komplexe wurden mit MAO für die syndiospezifische Polymerisation von Styrol eingesetzt und mit den Polymerisationseigenschaften von CpTiCl_3 und IndTiCl_3 verglichen. Eine graphische Übersicht der eingesetzten Verbindungen ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

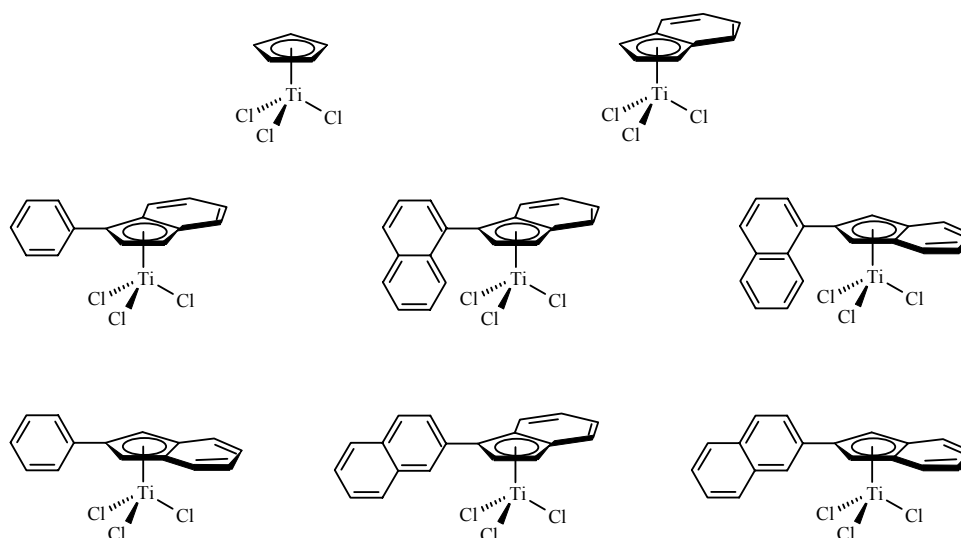


Abbildung 4-1 **Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Halbsandwichtitanocene**

Die Polymerisationsaktivität der Katalysatoren ist abhängig vom sterischen und elektronischen Einfluss des Substitutionsmusters am Indenylliganden, welcher variiert wurde. Es zeigten sich dabei die an 2-Position des Indenylliganden substituierten Katalysatoren als besonders polymerisationsaktiv. Mit zunehmenden sterischen Anspruch der aromatischen Substituenten war aber ein Absinken der Aktivität zu beobachten. Die höchste Polymerisationsaktivität wurde unter Verwendung von $(2\text{-PhInd})\text{TiCl}_3$ mit bis zu etwa 6900 kg sPS/[mol(Ti)·h] erreicht.

Es wurde zudem ein besonderes Augenmerk auf das Verhalten der Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit vom Al:Ti-Verhältnis gelegt, welches einen wichtigen Parameter zur Kostenoptimierung der Polymerisation darstellt. Es zeigte sich bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C, dass für die behandelten Halbsandwichverbindungen bei einem Al:Ti-Verhältnis von etwa 500-1500 eine maximale Katalysatoraktivität erreicht wurde. Die indenylsubstituierten Titankomplexe zeichneten sich dabei dadurch aus, dass sie das Aktivitätsmaximum bei etwas niedrigeren Al:Ti-Verhältnissen erreichten als das Vergleichssystem $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ (Abbildung 4-2). Ein ähnlicher Effekt war ebenfalls bei 50 °C zu beobachten, mit dem Unterschied, dass die Aktivitätsmaxima zu höheren Al:Ti-Verhältnissen verschoben waren. Sie lagen im Bereich von 1000-2000 für die indenylsubstituierten Halbsandwichtitanocene und oberhalb 5000 für CpTiCl_3 .

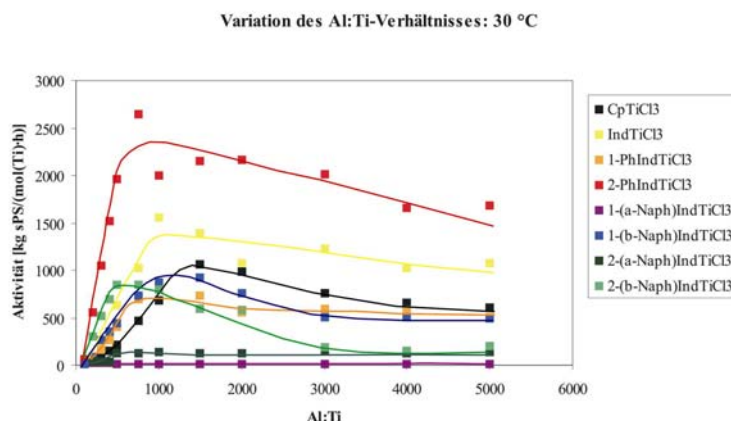


Abbildung 4-2 Einfluss des Al:Ti-Verhältnisses auf die Aktivität, $T_p = 30\text{ °C}$

Ein weiterer Aspekt, der untersucht wurde, war das kinetische Verhalten der Katalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zeitlich nicht konstant, sondern erreicht innerhalb der ersten fünf Minuten der Polymerisation ein Maximum und strebt mit fortschreitender Polymerisationsdauer aufgrund von konkurrierenden Abbruch- und Übertragungsreaktionen einem Gleichgewichtswert zu (Abbildung 4-3). Hierbei zeichneten sich die indenylsubstituierten Titankomplexe im Vergleich zu CpTiCl_3 durch ihre bessere Langzeitstabilität aus. Die Verbindung $[2-(\beta\text{-Naph})\text{Ind}]\text{TiCl}_3$ erwies sich im Rahmen der Untersuchungen als Katalysator mit besonders hoher Langzeitstabilität, welche selbst bei 50 °C erhalten blieb.

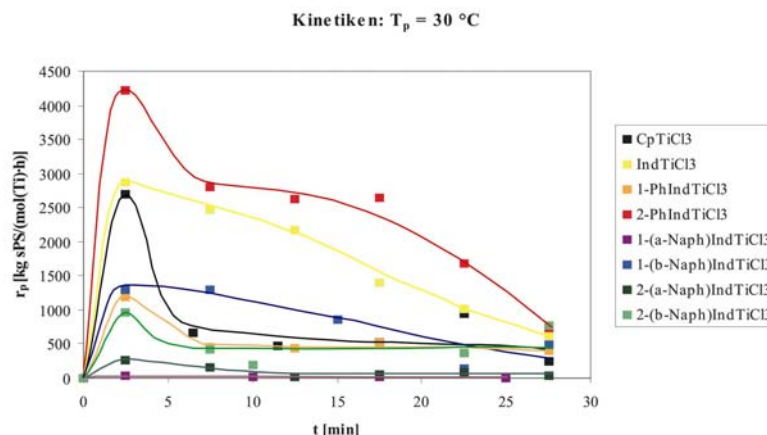


Abbildung 4-3 **Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit bei 30 °C**

Die mit diesen Katalysatoren dargestellten Polystyrole besitzen je nach Substitutionsmuster und Polymerisationstemperatur einen Schmelzpunkt von 259-272 °C, wobei die mit den indenylsubstituierten Halbsandwichkomplexen dargestellten Polymere im Vergleich zu den mit CpTiCl_3 synthetisierten Polystyrolen um etwa 6-10 °C erhöhte Schmelzpunkte aufweisen. Die Syndiotaxie der Polymere beträgt im Allgemeinen mehr als 95 %. Die Molmassen der Polymere bewegen sich zwischen 58 000 g/mol und 1 060 000 g/mol, die indenylsubstituierten Katalysatoren führen auch hier im Vergleich zu CpTiCl_3 zu Polymeren mit deutlich höheren Molmassen (Tabelle 1). Außerdem zeigen die Katalysatoren mit 2-Arylsubstitution am Indenylliganden einem positiveren Einfluss auf die Molmasse des sPS als solche mit 1-Arylsubstitution.

Tabelle 1 Übersicht der Polymereigenschaften

Katalysator	T _p [°C]	T _m [°C]	M _w [g/mol]	Syndiotaxie [%]
CpTiCl₃	30	261	133 000	96
	50	258	58 000	93
IndTiCl₃	30	267	487 000	97
	50	268	299 000	96
(1-PhInd)TiCl₃	30	268	807 000	98
	50	269	330 000	96
(2-PhInd)TiCl₃	30	272	988 000	98
	50	272	521 000	97
[1-(α-NaphInd)]TiCl₃	30	272	269 000	98
	50	270	148 000	97
[1-(β-NaphInd)]TiCl₃	30	272	516 000	98
	50	272	298 000	97
[2-(α-NaphInd)]TiCl₃	30	271	595 000	97
	50	270	277 000	95
[2-(β-NaphInd)]TiCl₃	30	270	1 060 000	98
	50	269	555 000	96

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Versuche zur *in situ*-Fluorierung der Halbsandwichkomplexe durchgeführt. Dabei wurden drei verschiedene Verbindungen als potentielle Fluorierungsreagenzien getestet: BF₃·Et₂O, AlF₃ und Diisobutylaluminiumfluorid (DIBALF). Von diesen Substanzen erwies sich DIBALF als am besten geeignet zur weiteren Erhöhung der Polymerisationsaktivität von CpTiCl₃/MAO, während AlF₃ aufgrund mangelnder Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur eine leichte Aktivitätserhöhung bewirkte und BF₃·Et₂O aufgrund zu starker Koordination am Titan zu einem Absinken der Aktivität führte (Abbildung 4-4).

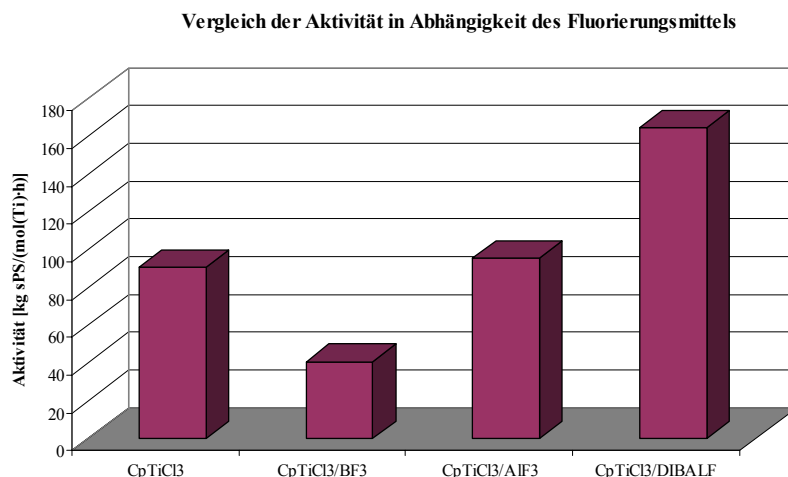


Abbildung 4-4

Vergleich der eingesetzten Reagenzien zur *in situ*-Fluorierung**Polymerisationsbedingungen:** **$T_p = 30\text{ °C}$; $t_p = 30\text{ min}$;** **$Al:Ti = 300$; $m(MAO) = 145\text{ mg}$;** **$c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$; $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$;** **$BF_3:Ti = 3$; $n(AlF_3) = 0,5\text{ mmol}$;** **$n(DIBALF) = 0,5\text{ mmol}$**

Es zeigt sich dabei eine starke Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der zugegebenen Stoffmenge an DIBALF. So erzeugen geringe Beigaben an DIBALF (bis 0,5 mmol) Aktivitätssteigerungen von bis zu 70 %, während eine weitere Erhöhung der DIBALF-Konzentration eine Minderung der Polymerisationsaktivität aufgrund von Verdrängungsreaktionen am aktiven Zentrum bewirkt.

Die Polymereigenschaften der mit den Fluorierungsmitteln erhaltenen Polystyrole variieren stark. Während die Zugabe von $BF_3 \cdot Et_2O$ und AlF_3 nur wenig Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere haben, ist für DIBALF ein Absinken der Molmassen und der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der DIBALF-Konzentration zu beobachten. Dies lässt sich auf die erhöhte Neigung zu Kettenübertragungsreaktionen zurückführen.

Es wurden außerdem Versuche zur *in situ*-Fluorierung von $IndTiCl_3$ und einigen arylsubstituierten Indenyltitantrichloriden durchgeführt, welche jedoch ein anderes Aktivitätsverhalten aufwiesen als $CpTiCl_3/MAO/DIBALF$. Es wurde für $IndTiCl_3/MAO/DIBALF$ unabhängig von der Konzentration des Alkylaluminiumfluorids eine Abnahme der Polymerisationsaktivität beobachtet. Dieses lässt sich wahrscheinlich auf eine stärkere Koordination des DIBALF am Indenylkomplex und eine damit verbundene gehemmte Aktivierung des Katalysatorprecursors zurückführen.

Die Analyse der Oxidationszustände des Titans ergab unabhängig vom Katalysator eine verstärkte Reduktion des Titans zu Ti(III) und Ti(II) bei Zugabe von DIBALF. Es gab keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Titanspezies und der Polymerisationsaktivität, so dass die Ursache für das unterschiedliche Polymerisationsverhalten der Katalysatoren eher in den elektronischen Eigenschaften und Wechselwirkungen der Ligandensphäre mit dem Titanzentrum zu suchen ist.

5. Einleitung

5.1. Allgemeines

Polyolefine sind als integraler Bestandteil moderner Kunststoffe nicht mehr aus dem alltäglichen Gebrauch wegzudenken. Sie finden aufgrund ihrer Vielseitigkeit in den physikalischen Eigenschaften wie Härte, Schlagzähigkeit, Elastizität und Transparenz Anwendung zum Beispiel in Form von Folien, Formteilen oder Fasern^{1,2,3}. Damit stellen sie eine preiswertere und in den Eigenschaften flexibler einstellbare Alternative zu herkömmlichen Werkstoffen wie Metall, Glas und Naturfasern bzw. einen Ersatzstoff für ökologisch bedenklichere Polymere wie PVC dar. Polyolefine sind zudem wiederverwertbar, was beispielsweise durch Pyrolyse unter Rückgewinnung der Monomerbausteine geschehen kann⁴. Durch Einsatz weniger, günstiger Monomerbausteine lässt sich die Produktpalette an Werkstoffen weiter vergrößern. Dies erklärt auch das nicht nachlassende Interesse an der Entwicklung und Optimierung von Katalysatorsystemen für die Polymerisation von Olefinen.

5.2. Ziegler-Natta-Katalyse

Polyolefine werden heute zu einem großen Teil durch Übergangsmetallkatalyse hergestellt. Vor der Entwicklung dieser Katalysatoren wurde PE ausschließlich radikalisch nach dem Hochdruckverfahren der ICI⁵ bei 1500 bar und 350 °C hergestellt. Dieses Verfahren liefert ein Polyethen niedriger Dichte mit Kettenverzweigungen unterschiedlicher Länge (LDPE)⁶.

K. Ziegler gelang es im Jahre 1953^{7,8} erstmals, Ethen katalytisch zu polymerisieren. Es handelte sich bei dem Katalysatorsystem um Titan-tetrachlorid in Verbindung mit Triethylaluminium. Ziegler konnte mit diesem Katalysator Ethen bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen und Ethendrücken von 1-6 bar polymerisieren. Das Produkt, zeichnet sich durch seine Linearität, hohe Kristallinität, höhere Dichte und damit erhöhtem Schmelzpunkt aus (HDPE).

Zeitgleich wurden andersartige Katalysatorsysteme zur Ethenpolymerisation entwickelt. Eine größere technische Bedeutung haben dabei die Philips-Katalysatoren⁹ erlangt. Es handelt sich dabei um auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ geträgertes CrO_3 . Ein weiteres Verfahren ist das Standard Oil-Verfahren¹⁰, welches auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgertes MoO_3 zum Einsatz bringt.

G. Natta gelang die Polymerisation von Propen, höheren α -Olefinen und Dienen mit dem Ziegler-Katalysator^{11,12,13,14}. Er erhielt bei der Polymerisation von Propen ein heterogenes Produkt, welches durch Lösungsmittlextraktion in mehrere Fraktionen getrennt werden konnte. Die Untersuchung der Fraktionen mittels IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung ermöglichte es, die Mikrostruktur der Polymere zu bestimmen. Natta fand heraus, dass die Monomereinheiten sowohl regiospezifisch (1,2-Insertion) als auch stereospezifisch angeordnet waren.

Im wesentlichen werden drei verschiedene Typen von Polymermikrostrukturen unterschieden. Isotaktische Polymere zeichnen sich durch eine einheitliche sterische Ausrichtung der Substituenten entlang der Kette aus, syndiotaktische durch eine alternierende und ataktische durch eine statistische Anordnung der Substituenten an der Hauptkette (Abbildung 5-1).

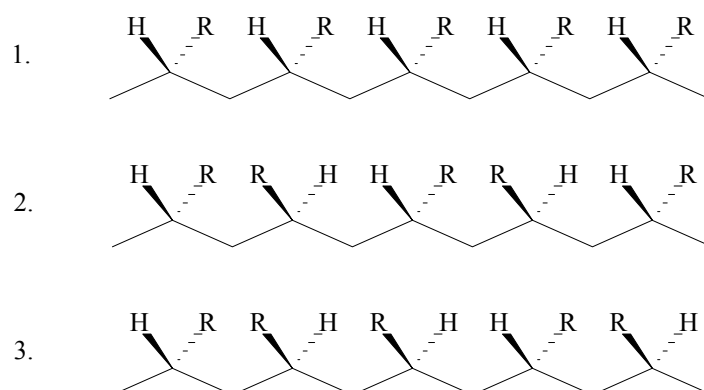


Abbildung 5-1

Darstellung unterschiedlicher Taktizitäten

1. isotaktisch, 2. syndiotaktisch, 3. ataktisch

Die Ausrichtung der Substituenten hat direkten Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers wie zum Beispiel Kristallinität, Härte, Transparenz und Schmelzpunkt.

Ziegler-Natta-Systeme enthalten unterschiedliche aktive Reaktionszentren, welche zu isotaktischen und ataktischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung führen. In der Folgezeit wurden die Ziegler-Natta-Systeme optimiert, so dass auch sie in der Lage sind, hochisotaktische Polymere zu erzeugen.

Metallocen-Katalysatoren wurden ursprünglich als Modellsysteme für mechanistische und kinetische Studien eingesetzt¹⁵, da homogene Systeme leichter zu untersuchen sind als heterogene. Dies wurde später damit erklärt, dass bei der Polymerisation nur eine Art aktiver

Spezies vorliegt. Es handelte sich bei den ersten Systemen um Cp_2Ti -Derivate in Verbindung mit AlEt_3 .

Allerdings waren sie nur in der Lage, Ethen zu polymerisieren, und dies mit nur geringer Aktivität.

Sinn und Kaminsky wiesen nach, dass die Zugabe von Wasser dem halogenfreien und inaktiven System $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$ eine überraschend hohe Aktivität für die Ethenpolymerisation verlieh und führten diesen Effekt auf die partielle Hydrolyse des Trimethylaluminiums zu Methylaluminoxan (MAO) zurück¹⁶. MAO wurde von Sinn und Kaminsky gezielt dargestellt und erfolgreich für die Polymerisation von Ethen, aber erstmalig auch von höheren α -Olefinen oder Cycloolefinen mit Metallocen-Katalysatoren eingesetzt^{17,18}.

Mit der Synthese von MAO war die Basis für die weitere Entwicklung gelegt. Der Einsatz von MAO als Cokatalysator führte zu einer starken Aktivitätssteigerung, so dass Metallocen/MAO-Systeme in ihrer Aktivität vergleichbar mit den Ziegler-Natta-Systemen wurden. Bei der Polymerisation von Propen entsteht mit diesen unsubstituierten Biscyclopentadienylkatalysatoren ataktisches Polymer.

Brintzinger synthetisierte 1982 das Titanocen *rac*- $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{TiCl}_2$ ¹⁹. Die Ethyliden-Brücke dient zur Stabilisierung der Ligandenkonformation im Komplex. Kaminsky setzte das analoge C_2 -symmetrische *ansa*-Zirkonocen zur Polymerisation von Propen ein und erhielt ein isotaktisches, kristallines Produkt²⁰. Ewen und Razavi konnten 1988 mit dem C_s -symmetrischen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ syndiotaktisches PP erzeugen²¹.

Seit diesen ersten Systemen wurde eine Vielzahl von Metallocenen für die Olefinpolymerisation hergestellt. Durch Variation des Ligandengerüsts ist es möglich, die Stereoselektivität der Olefininsertion zu steuern und damit über das Katalysatordesign maßgeschneiderte Polymere zu erzeugen. Die asymmetrische Substitution der Cp-Liganden ermöglicht es außerdem, bei der Copolymerisation von zwei Monomeren mit unterschiedlichem Raumbedarf wie z.B. Ethen/Norbornen, den Einbau des voluminöseren Comonomers zu steuern²². Diese Variabilität im Substitutionsmuster am Liganden und an der Brücke erweitert die Bandbreite der einstellbaren Produkteigenschaften enorm, so dass es mittlerweile eine Reihe handelsüblicher Polymere gibt, die durch Metallocenkatalyse gewonnen werden. So wird LLDPE metallocenkatalysiert von den Firmen Dow Chemicals (Affinity[®])²³, Exxon (Exceed[®]) und Basell (Luflexen[®])²⁴ hergestellt.

5.3. Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse

Klassische Ziegler-Natta-Katalysatoren enthalten eine Vielzahl verschiedenartiger polymerisationsaktiver Zentren. Diese Vielfalt an Spezies erschwert die mechanistische Untersuchung der Polymerisation, jedoch ist es dennoch möglich, einige Aussagen über den Mechanismus zu treffen^{25,26,27}.

Der Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse verläuft in mehreren Schritten. Der erste Schritt besteht in der Bildung der polymerisationsaktiven Spezies durch den Cokatalysator. Sie verfügt über eine freie Koordinationsstelle, an die Olefine angelagert und dann in eine bestehende Metall-Kohlenstoff-Bindung inseriert werden können.

Der Polymerkettenaufbau nach Cossee und Arlman^{28,29,30} (Abbildung 5-2) erfolgt über einen Insertionsmechanismus, wobei zunächst das Monomer über eine π -Bindung an das Übergangsmetall koordiniert und anschließend über einen viergliedrigen Übergangszustand in die Polymerkette inseriert wird. Dabei befindet sich die freie Koordinationsstelle nach der Insertion an der Stelle, an der sich zuvor die Polymerkette befand.

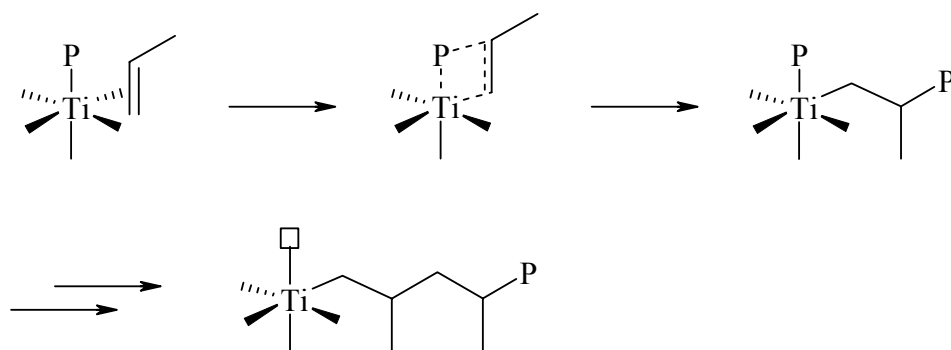
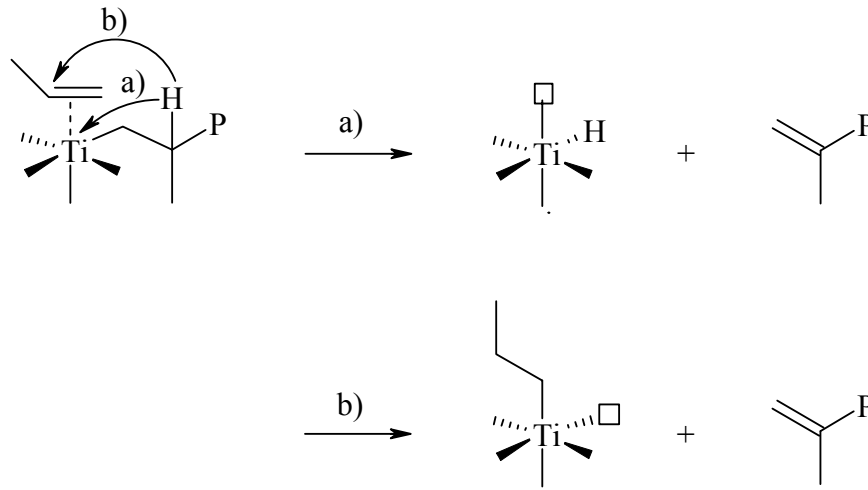


Abbildung 5-2

Insertionsmechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse

Der Kettenabbruch erfolgt durch β -H-Übertragung oder durch β -H-Eliminierung, wie in Abbildung 5-3 graphisch dargestellt.



**Abbildung 5-3 Kettenabbruchmechanismen: a) β-Hydrid-Eliminierung
b) β-Hydrid-Übertragung**

Die aktive Spezies der homogenen Metallocenkatalysatoren ist ein kationischer 14 VE-Komplex. Erstmals 1967 von Shilov und Dyachkovskii vorgeschlagen³¹, gelang es Jordan 1986³², Salze des Kations $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$ ohne zusätzlichen Cokatalysator erfolgreich bei der Polymerisation von Ethen einzusetzen.

Eisch³³ schlug 1993 die Existenz eines Gleichgewichts zwischen einem Kontaktionenpaar und einem solvensgetrennten Ionenpaar zwischen der polymerisationsaktiven Spezies und dem MAO vor.

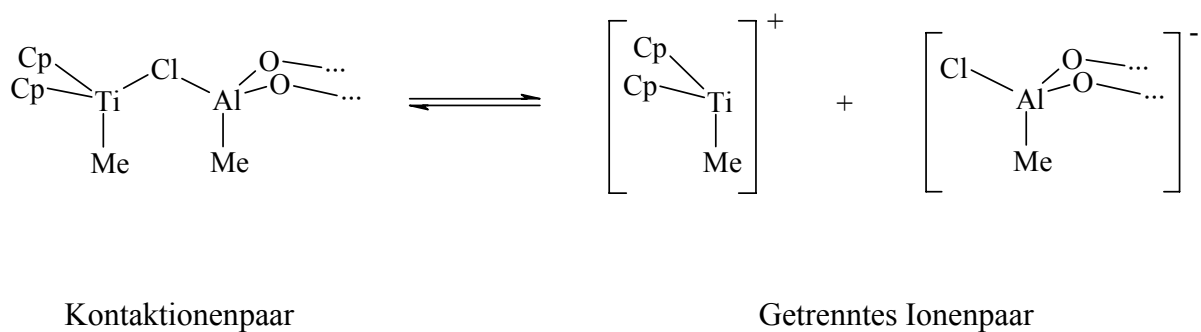


Abbildung 5-4 Gleichgewicht zwischen dem Kontaktionenpaar und dem solvensgetrennten Ionenpaar

Eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zum getrennten Ionenpaar würde sich in einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit äußern, da dabei eine Freisetzung der polymerisationsaktiven Spezies stattfindet.

5.4. Regio- und Stereospezifität der Metallocenkatalyse

Die Monomerinsertion in der Metallocenkatalyse geschieht in der Regel regioselektiv durch 1,2-Insertion (primäre Insertion). Die Polymere enthalten jedoch häufig geringe Anteile an regioinvertiert eingebauten Monomereinheiten.

Zum Beispiel sind bei der Polymerisation von Propen 2,1-Insertionen (sekundäre Insertionen) gegenüber primären Insertionen energetisch deutlich benachteiligt³⁴. Die Energiedifferenz ist dabei von der Ligandenstruktur abhängig. Einen weiteren Einfluss auf die Anzahl der sekundären Insertionen hat die Polymerisationstemperatur. Eine steigende Temperatur führt zu einer steigenden Anzahl regioinvertierter Einheiten im Polymer.

Abbildung 5-5 zeigt eine graphische Darstellung der primären und sekundären Verknüpfung einer Monomereinheit in die Polymerkette.

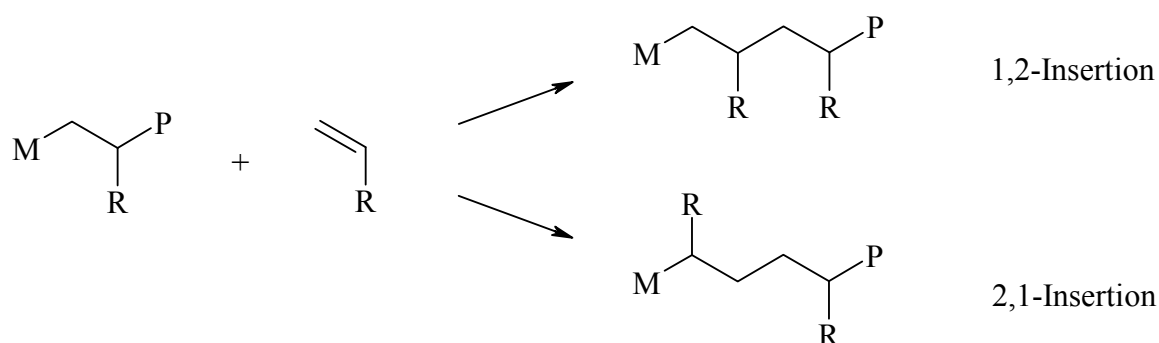


Abbildung 5-5 Primäre (1,2-) und sekundäre (2,1-) Insertion in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung

Die Stereoselektivität der Monomerinsertion ist abhängig von der sterischen Umgebung am Reaktionszentrum. G. Natta postulierte bereits 1957, dass die Bildung isotaktischer Polymere nur an chiralen katalytischen Zentren möglich sein sollte³⁵. Bei der klassischen Ziegler-Natta-

Katalyse erhält man die chirale Umgebung durch den Kristallverband, an dessen Oberfläche die aktiven Zentren liegen. Bei homogenen Katalysatoren muss die chirale Information durch das Ligandensystem eingebracht werden.

J.A. Ewen gelang es, mit dem System $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2/\text{MAO}$ bei -45 °C isotaktisches Polypropen herzustellen³⁶. Die Chiralität wird hierbei durch die stereogenen Zentren der wachsenden Polymerkette induziert. Die Konfiguration der zuletzt insertierten Monomereinheit bestimmt die Stereochemie der nächsten. Dieser Mechanismus wird als „Chain end control“ bezeichnet. Die Einführung von Substituenten an den Cp-Ringen führt ebenfalls zu einer chiralen Umgebung. Hierbei spricht man von „Enantiomorphic site control“.

So ist es bei niedriger Temperatur möglich, mit dem System $(^i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ isotaktisches Polypropen herzustellen. Bei steigender Temperatur wird die Rotationsbarriere der Cp-Liganden überschritten, und die Stereokontrolle geht verloren.

Die sterische Struktur der Komplexe lässt sich durch Einführung kovalenter Brücken fixieren, wie Brintzinger und Kaminsky mit der Darstellung von *ansa*-Metallocenen wie $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ und der isospezifischen Polymerisation von Propen mit diesem Metallocen bewiesen^{19,20}.

5.5. Cokatalysatoren

Der Cokatalysator für die übergangsmetallkatalysierte Olefinpolymerisation muß eine Reihe von Anforderungen erfüllen. So muss der Cokatalysator neben einer hohen Lewis-Acidität sehr schwach nucleophil sein und zudem eine hohe thermische und chemische Beständigkeit aufweisen.

Die durch partielle Hydrolyse von Aluminiumalkylen gewonnenen Aluminoxane, deren bedeutendster Vertreter das MAO ist, erfüllen diese Anforderungen.

Die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies geschieht beispielsweise in zwei Schritten. Das Metallocendichlorid wird zweifach methyliert, darauf folgt die Abstraktion eines Methylid-Anions durch MAO unter Bildung der aktiven 14 VE-Spezies. MAO nimmt zusätzliche Funktionen wahr, indem es als schwach koordinierendes Gegenion zum Metallocen-Kation fungiert und außerdem noch als Scavenger wirkt, indem es Verunreinigungen abfängt.

Die Struktur von MAO konnte bisher nicht exakt bestimmt werden³⁷. Es wird aber das Vorliegen eines Produktgemisches von linearen, mono- bzw. polycyclischen oder auch clusterartigen Oligomeren angenommen.

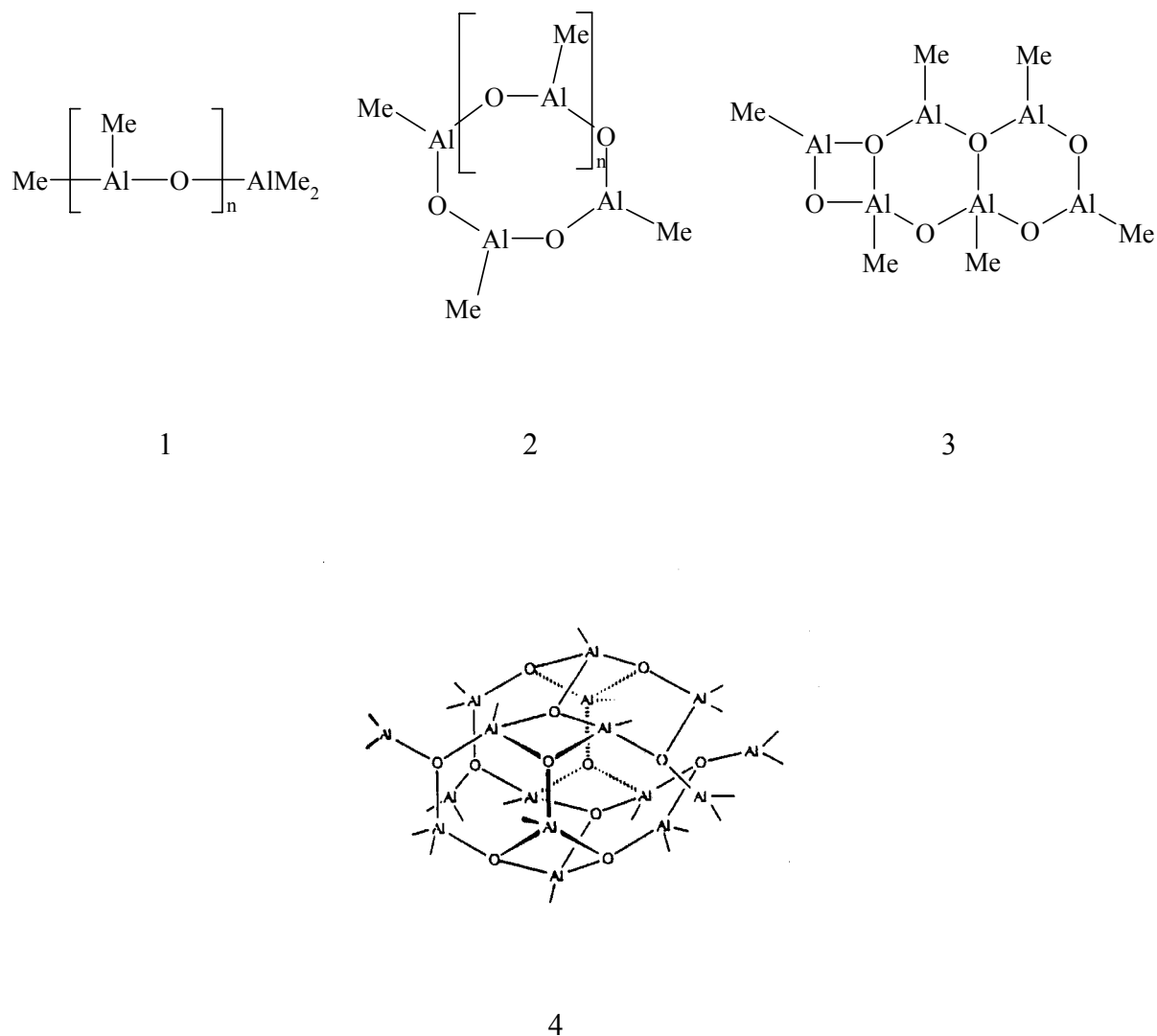


Abbildung 5-6

Strukturen von MAO:

- 1 Lineare Ketten³⁷
- 2 Monocyclische Strukturen³⁷
- 3 Polycyclische Struktur³⁷
- 4 Käfigartige Struktur³⁸

Einen ersten Hinweis auf diese käfigartigen Strukturen fand 1993 Barron, der das Hexamer von *tert*-Butylalumoxan isolierte und dessen Röntgenstruktur bestimmte³⁹.

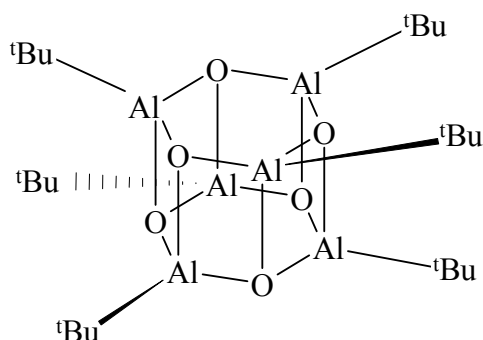


Abbildung 5-7 Käfigstruktur von *tert*-Butylalumoxan nach Barron³⁹

MAO enthält außerdem immer einen gewissen Anteil von freiem und assoziiertem TMA, welches nur zum Teil durch Erhitzen entfernt werden kann.

In Lösung liegt ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener Aluminoxan-Oligomere vor, an welchem auch das restliche Trimethylaluminium (TMA) partizipiert^{40,41,42}. TMA hat einen stark negativen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität und das Molekulargewicht bei der Polymerisation von Ethen⁴². Es wird angenommen, dass das TMA als Kettenübertragungsreagenz wirkt⁴⁰.

Neben Aluminoxanen finden auch Borate Anwendung als Cokatalysatoren. Diese sind in der Lage, in Verbindung mit Metallocenalkylen hochaktive Polymerisationskatalysatoren zu bilden. Einen Hinweis auf die Ähnlichkeit der aktiven Spezies liefert dabei die Tatsache, dass die Polymere unabhängig vom verwendeten Cokatalysator sehr ähnliche physikalische Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkt, Molmasse, Mikrostruktur und Polydispersität aufweisen⁴³.

5.6. Polystyrol

Polystyrol kann mit drei verschiedenen Mikrostrukturen hergestellt werden, und zwar ataktisch, isotaktisch und syndiotaktisch.

Ataktisches Polystyrol (aPS) ist eines der wichtigsten industriell gefertigten Thermoplaste. Die Darstellung erfolgt radikalisch. Die Initiierung geschieht dabei meist thermisch oder durch Zugabe von Radikalstartern wie Azoisobutyronitril (AIBN) oder Benzoylperoxid^{44,45}.

Als wichtigste Verfahren gelten dabei das Turmverfahren⁴⁶ zur Massopolymerisation von Styrol und die Suspensionspolymerisation zur Darstellung von EPS (Styropor[®])^{47,48}.

Darüber hinaus finden Copolymerisate von Styrol mit Butadien und Acrylnitril (SBR, ABS) breite Anwendung⁴⁵.

Isotaktisches Polystyrol (iPS) lässt sich durch Ziegler-Natta-Katalyse herstellen^{49,11}. Es ist teilkristallin und hat damit einen hohen Schmelzpunkt von circa 230 °C und eine höhere Dichte als aPS. Es zeichnet sich durch eine geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Dennoch erlangte iPS keine besondere wirtschaftliche Bedeutung, da seine geringe Kristallisationsgeschwindigkeit eine technische Verarbeitung erschwert⁵⁰.

Syndiotaktisches Polystyrol (sPS) wurde 1986 zum erstenmal von N. Ishihara mittels Metallocenkatalyse hergestellt^{51,52}. Syndiotaktisches Polystyrol zeichnet sich im Vergleich zu iPS nicht nur durch höhere Schmelzpunkte aus, die bei ca. 260-275 °C liegen, es hat außerdem eine wesentlich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit als iPS. Es ist thermisch und chemisch sehr resistent, was diesen Werkstoff für die Industrie besonders interessant macht. So wird sPS kommerziell von Dow Chemicals unter dem Handelsnamen Questra[®] und von Idemitsu unter dem Namen Xarec[®] vertrieben, wobei es beispielsweise Anwendung findet als Material für Kondensatorfolien, Gerätegehäuse⁵³ oder auch für Kühlsysteme in Kraftfahrzeugen⁵⁴.

5.7. Katalysatoren für die syndiospezifische Polymerisation von Styrol

Im Gegensatz zur Herstellung von Polyolefinen werden bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol im allgemeinen Halbsandwichverbindungen eingesetzt. Dabei erwiesen sich Halbsandwichtitanocene wie z.B. CpTiCl₃ in Verbindung mit MAO als besonders aktiv⁵⁵.

Es werden nach Zambelli⁵⁶ zwei Typen von Katalysatoren unterschieden. Zum einen die Typ 1-Katalysatoren, zu denen Verbindungen mit η^5 -Cp-Liganden wie CpTiCl₃ oder auch CpTiCl₂ und zum anderen die Gruppe der Typ 2-Katalysatoren, unter welche Verbindungen wie z.B. Titanalkoxide, Tetrabenzyltitan und TiCl₄ fallen.

Es zeigt sich, dass achirale Katalysatoren wie CpTiCl₃ offenbar in der Lage sind, Styrol syndiospezifisch zu polymerisieren. Hier liegt der Fall der „Chain end control“ vor, bei der die Polymerkette Träger der chiralen Information ist und durch die Koordination am Übergangsmetall die Konfiguration der nächsten Monomereinheit induziert.

Die Halbsandwichkatalysatoren lassen sich aber noch weiter optimieren. So ist es möglich, durch geeignete Ligandensubstitution deutliche Steigerungen in der Polymerisationsaktivität zu erzielen. Als Beispiele seien hier die Substitution des Cp-Liganden durch Indenyl- bzw. durch Tetrahydrobenz[e]indenyl-Liganden genannt⁵⁷. Eine weitere Aktivitätssteigerung erreichten W. Kaminsky und H.W. Roesky durch Einsatz von Halbsandwichfluoriden im Gegensatz zu den bis dato üblichen Chloriden^{58,59}.

5.8. Mechanismus der syndiospezifischen Styrolpolymerisation

Der Mechanismus der Styrolpolymerisation lässt sich analog zur Olefinpolymerisation (s. Kap. 5.2.) in drei Abschnitte aufteilen: die Bildung der aktiven Spezies, die Styrolinsertion und den Kettenabbruch. Allerdings ist auch hier zu bemerken, dass diese Mechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Es wird bei der Bildung der aktiven Spezies angenommen^{60,61,62}, dass zunächst eine Reduktion des Titans mittels TMA, welches in geringem Maße in MAO enthalten ist, auf die Oxidationsstufe +III stattfindet. Im Anschluss daran wird der Komplex unter weiterer Halogenidabstraktion durch MAO methyliert, so dass die aktive Spezies erhalten wird.

Die Reduktion des Titans führt zur Bildung von Methylradikalen, welche in der Lage sind, Styrol radikalisch zu aPS zu polymerisieren. Allerdings ist aPS im Gegensatz zu sPS in Toluol löslich, so dass sich die Polymere leicht durch Filtration trennen lassen. Eine schematische Darstellung über die Entstehung der aktiven Spezies zeigt Abbildung 5-8.

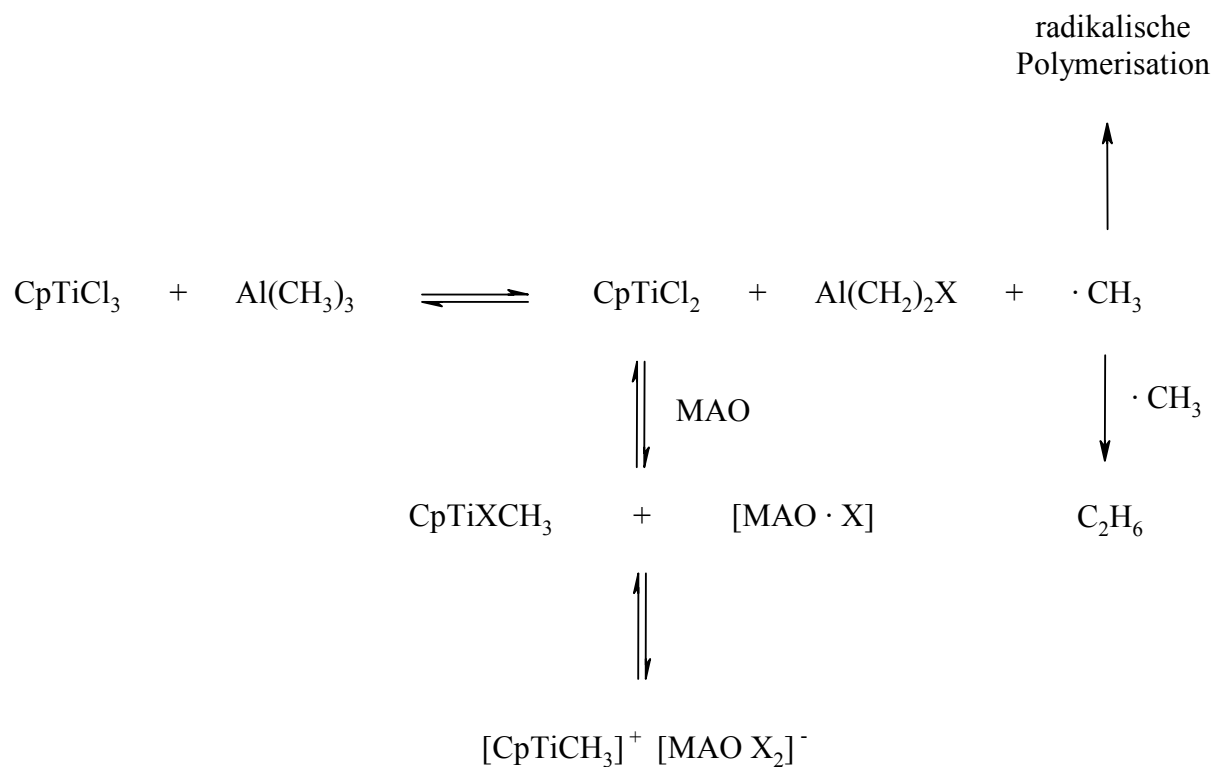


Abbildung 5-8

Bildung der polymerisationsaktiven Spezies⁶²

Die Bindung von Styrol an den kationischen Komplex erfolgt durch η^4 -Koordination unter Beteiligung der vinylischen und einer aromatischen Doppelbindung des Styrols. Die erste Insertion wird dann an der Ti-CH₃-Bindung vollzogen, wobei die entstehende Polymerkette η^3 -gebunden ist. Die stereochemische Kontrolle geschieht durch „Chain end control“, also durch die Wechselwirkungen der koordinierten Phenylsubstituenten am Styrol und der zuletzt insertierten Monomereinheit.

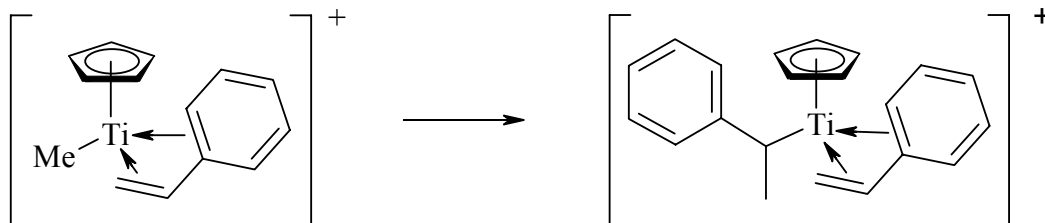


Abbildung 5-9 Erste Styrolinsertion und Kettenwachstum⁶³

Die Insertion verläuft im Gegensatz zur Polymerisation von α -Olefinen vorzugsweise unter 2,1-Verknüpfung, was sich durch Endgruppenanalyse nachweisen lässt. Zambelli⁶⁴ wies bei der Untersuchung des Systems $\text{TiBz}_4/\text{MAO}/\text{Styrol}$ unter Zugabe von am Metylenkohlenstoff ^{13}C -markiertem AlEt_3 das Vorhandensein von 3- ^{13}C ,1-Phenylbutylendgruppen nach. Diese Endgruppe kann nur bei einer 2,1-Insertion entstehen.

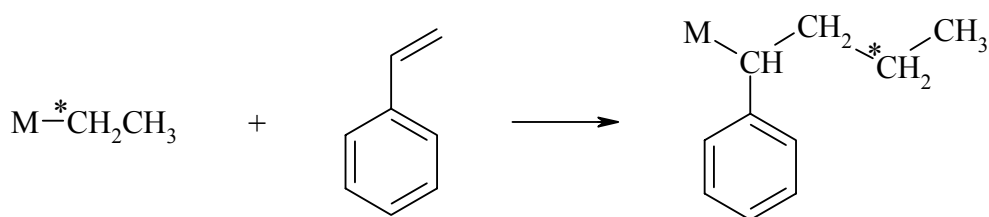


Abbildung 5-10 Nachweis der 2,1-Insertion bei der Styrolpolymerisation

Der Kettenabbruch kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die häufigste Abbruchreaktion ist die β -Hydrid-Eliminierung, darüberhinaus sind aber auch Reaktionen wie die σ -Bindungsmetathese oder der Alkyltausch mit Al-Alkylen (aus dem MAO oder mit TMA) möglich.

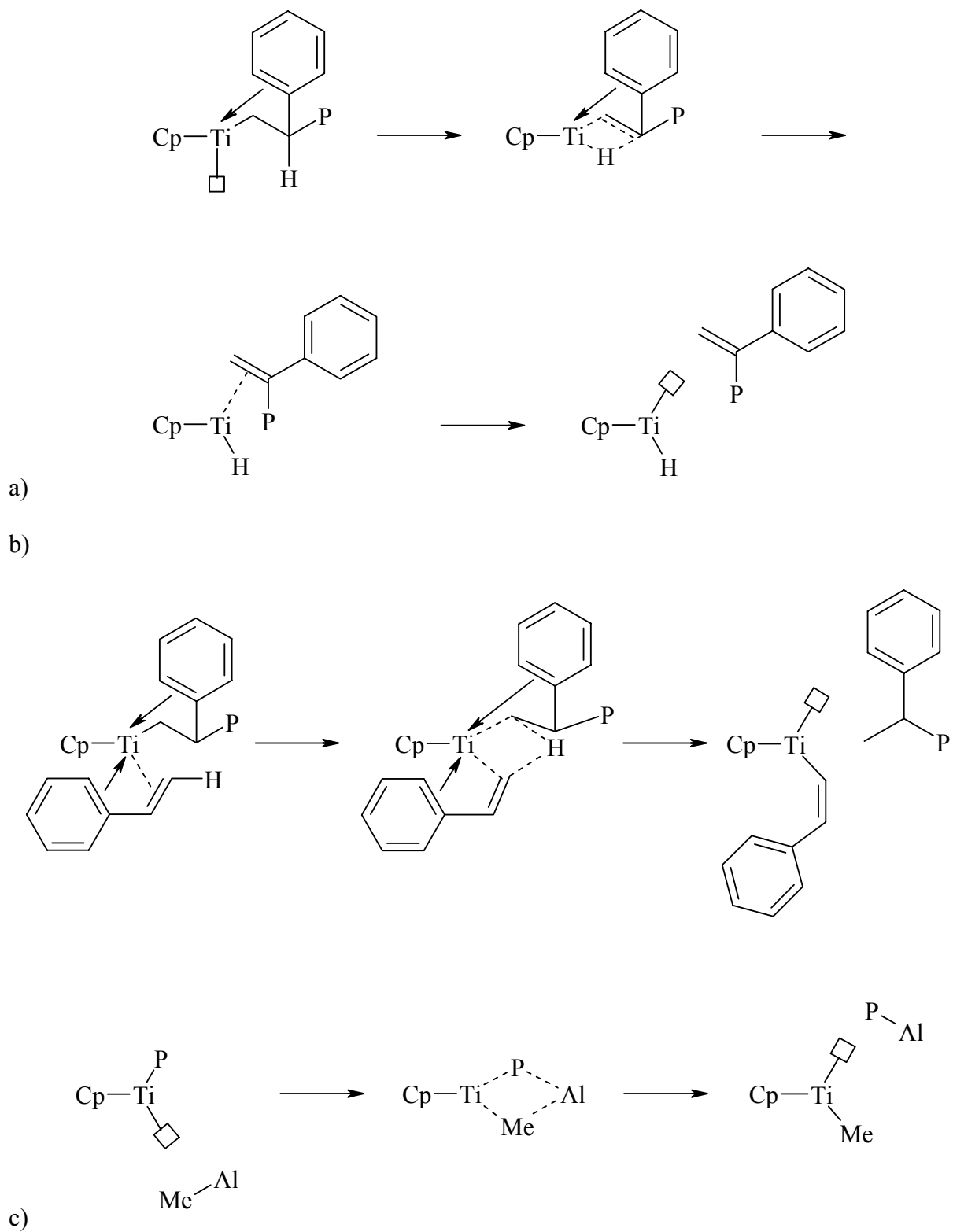


Abbildung 5-11

Abbruchmechanismen:

- a) β -Hydrideliminierung
 b) σ -Bindungsmetathese
 c) Alkylgruppentausch

Die bei diesen Abbruchreaktionen entstehenden Übergangsmetallhydride und -alkyle sind weiterhin in der Lage, Styrol syndiotaktisch zu polymerisieren.

5.9. Einfluss des stationären Liganden auf die Styrolpolymerisation

Der Mechanismus der syndiospezifischen Styrolpolymerisation ist aufgrund der Stereokontrolle der wachsenden Polymerkette nicht auf weitere asymmetrische Liganden am aktiven Zentrum angewiesen. Die Einführung von höher substituierten Cyclopentadienylliganden hat aber dennoch einen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion.

So führt der höhere sterische Anspruch des Liganden zum einen zu einer weiteren Verbesserung der Stereokontrolle am aktiven Zentrum, zum anderen wird durch die erhöhte Abschirmung des aktiven Zentrums der Kettenabbruch gehemmt, was zu Polymeren mit erhöhter Molmasse führt⁶⁵.

Der stationäre Ligand hat bei geeigneter Substitution einen besonderen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität des Katalysators. So führt eine Substitution des Liganden mit positivem induktivem Effekt zu einer Steigerung der elektronischen Donoreigenschaften des Cyclopentadienylliganden, was zu einer erleichterten Aktivierung des Komplexes und gleichzeitig einer verbesserten Stabilisierung der aktiven Spezies führt^{66,67,68}. Dieses konnte durch ⁴⁹Ti-NMR-Messungen bestätigt werden^{69,70}.

Hierbei zeigen besonders indenylsubstituierte Halbsandwichkomplexe interessante Katalysatoreigenschaften auf, indem sie sich gegenüber den cyclopentadienylsubstituierten Komplexen durch erhöhte Polymerisationsaktivität, Langzeit- und Temperaturstabilität sowie durch Erzeugung von Polymeren mit höherer Molmasse auszeichnen. Diese positiven Eigenschaften des Katalysators werden auf die höhere Neigung des Indenylliganden zum Ringslippage zurückgeführt. Dabei wechselt der Ligand zwischen einer η^5 - und einer η^3 -Koordination zum Titanzentrum, wodurch die Monomerkoordination am aktiven Zentrum erleichtert und somit das Wachstum der Polymerkette beschleunigt wird⁷¹. Die η^3 -Koordination des Indenylliganden wird dabei durch Ausbildung eines aromatischen Systems am Sechsring besonders stabilisiert (Abbildung 5-12).

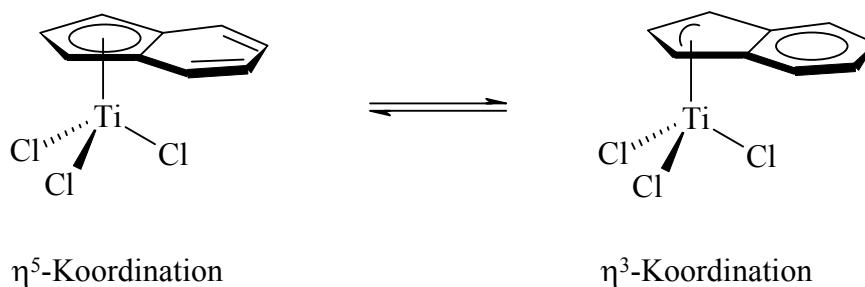


Abbildung 5-12 **Darstellung des Ringslippage am Beispiel von Indenyltitantrichlorid**

5.10. Einfluss des mobilen Liganden auf die Styrolpolymerisation

Der mobile Ligand der Halbsandwichtitanocene, welcher bei den Reaktionen zur Aktivierung des Katalysators abgespalten wird, spielt zwar keine essentielle Rolle bei der eigentlichen Insertionsreaktion des Monomeren, er hat jedoch einen großen Einfluss auf den Umsatz des Titanocens mit dem Cokatalysator und damit die tatsächliche Konzentration der aktiven Katalysatorspezies.

So entwickeln Halbsandwichtitanocene, welche mobile Liganden mit hoher Elektronegativität (z.B. Alkoxy-, Fluoridanionen) enthalten, eine höhere Polymerisationsaktivität als analoge Systeme mit weicheren mobilen Liganden^{58,65}. Dieses Verhalten wird auf die leichtere Aktivierbarkeit des Katalysators zurückgeführt, wonach eine starke Polarisierung der Bindung des Titans mit dem mobilen Liganden die Abspaltung des letzteren durch Aluminiumalkyle beziehungsweise MAO unter Reduktion des Titanzentrums begünstigt. Die effektivere Substitution des mobilen Liganden führt somit zu einer erhöhten Konzentration der aktiven Katalysatorspezies und einer entsprechend höheren Polymerisationsaktivität. Eine Folge dessen ist, dass weniger MAO zur optimalen Aktivierung des Katalysators benötigt wird, was von großem industriellen Interesse ist, da sich somit durch geeignete Wahl des mobilen Liganden die hohen Produktionskosten für MAO einsparen lassen.

Des weiteren wird angenommen, dass das abgespaltene Fluoridion in der Nähe des aktiven Zentrums verbleibt⁷² und das Gleichgewicht zwischen dem getrennten und dem Kontaktionenpaar in Richtung des getrennten Ionenpaars verschiebt. Dadurch käme ebenfalls eine Erhöhung der Konzentration der aktiven Zentren zustande.

Für diese Annahme spricht die Tatsache, dass die mit CpTiF_3 dargestellten Polystyrole im Vergleich zu den mit CpTiCl_3 gewonnenen Polymere höhere Molmassen und Schmelzpunkte aufweisen^{58,73}. Demnach hat der mobile Ligand einen Einfluss auf das aktive Zentrum und die Wahrscheinlichkeit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen. Dieser besteht darin, dass die Koordinationssphäre durch die Verlagerung des Gleichgewichts der aktiven Spezies und dem schwach koordinierenden MAO zum freien Ionenpaar hin quasi von störenden Einflüssen freigehalten wird und unerwünschte Nebenreaktionen somit unterdrückt werden.

5.11. Kristallmodifikationen von sPS

Syndiotaktisches Polystyrol zeichnet sich im Vergleich zu isotaktischem Polystyrol durch eine wesentlich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit aus^{74,75}. Es ist teilkristallin und kann einen Kristallinitätsanteil von bis zu 70 % besitzen, wobei die kristallinen und amorphen Bereiche annähernd die gleiche Dichte besitzen. Deshalb zeichnet sich sPS durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit aus, da beim Spritzguss keine Probleme auftreten aufgrund abkühlungsbedingter Spannungen im Formteil⁷⁶. Das Kristallisationsverhalten ist zudem sehr komplex, so können abhängig von der Kristallisationsart durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bis zu vier Schmelzpunkte in einer sPS-Probe auftreten^{77,78}. Aus der Schmelze kristallisiert sPS in der α -Modifikation, in welcher die Kette in einer Zick-Zack-Konformation vorliegt, wie in Abbildung 5-13 dargestellt. Andere Kristallmodifikationen wie die helicalen β -, γ - und δ -Formen erhält man bei der Kristallisation aus der Lösung bzw. durch Tempern amorphen sPS unter Zusatz von Quellmitteln^{79,80,81,82,83}.

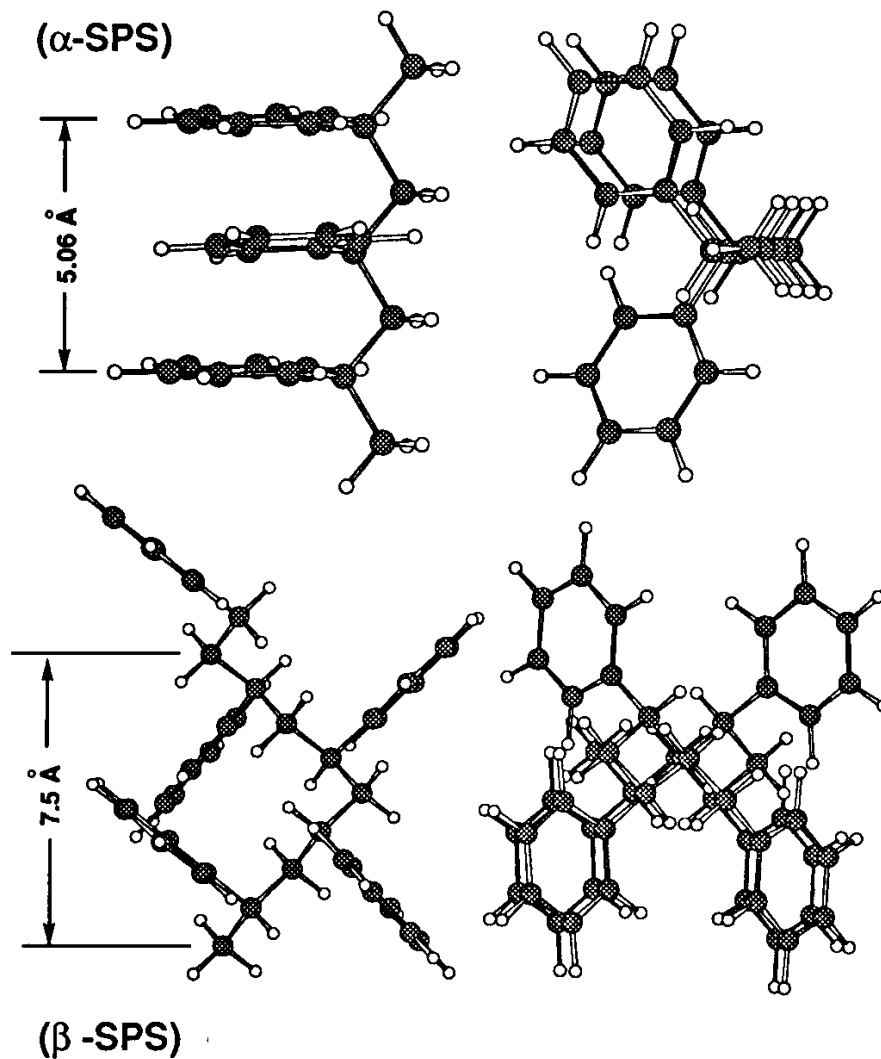


Abbildung 5-13

Kristallstruktur von α - und β -sPS⁷⁹

Die α -Modifikation von sPS lässt sich weiter unterteilen in zwei einander ähnelnde Formen^{84,85}. Die α' - und die α'' -Modifikation unterscheiden sich dabei in ihrem strukturellen Ordnungsgrad. Die Position der Phenylsubstituenten bleibt unverändert⁸⁶. Die β -Form zeigt ebenfalls eine weitere Unterteilung in die β' - und die β'' -Form⁸⁷.

6. Aufgabenstellung

Halbsandwichtitanocene der Grundstruktur $\text{Cp}'\text{TiX}_3$ (Cp' = Cyclopentadienylligand; X = Halogenid, Alkoxid etc.) sind in Verbindung mit Methylaluminoxan bereits erfolgreich in der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol eingesetzt worden. Die physikalischen Eigenschaften von syndiotaktischem Polystyrol sind für eine Reihe technischer Applikationen besonders vielversprechend, so dass eine weitere Optimierung der Katalysatoren von wirtschaftlichem Interesse ist.

Zwar sind die Polymereigenschaften nur in einem relativ geringen Maße über das Katalysatordesign aufgrund der Stereokontrolle der Polymerkette steuerbar, es ist aber möglich, die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren bezüglich ihrer Langzeitstabilität und ihrer optimalen Polymerisationsparameter über Variation der Ligandenstruktur weiter zu verbessern. Dazu soll im Rahmen der Arbeit sowohl der Einfluss des stationären als auch der des mobilen Liganden auf die Katalysatoreigenschaften untersucht werden.

Indenylsubstituierte Halbsandwichtitanocene bilden in Verbindung mit MAO Katalysatoren zur syndiospezifischen Styrolpolymerisation mit besonders attraktivem Eigenschaftsprofil. Ein Ziel der Dissertation besteht daher darin, eine Auswahl arylsubstituierter Indenyltitantrichloride mit unterschiedlichem elektronischen und sterischen Anspruch zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Darüber hinaus sollten die Polymerisationseigenschaften der Komplexe in Verbindung mit MAO mit besonderem Augenmerk auf die Langzeitstabilität der aktiven Spezies und die Optimierung der Polymerisationsbedingungen bezüglich des Al:Ti-Verhältnisses bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Des weiteren sollten die mit diesen Katalysatoren dargestellten Polymere mittels Standardmethoden (NMR, GPC, DSC) charakterisiert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt in der genaueren Untersuchung des Einflusses des mobilen Liganden der Halbsandwichkomplexe auf die Polymerisationseigenschaften. Es haben sich dabei fluorierte Halbsandwichtitanocene als Verbindungen mit besonders vorteilhaften Katalysatoreigenschaften herausgestellt.

Da die Darstellung dieser Komplexe mit der Freisetzung sehr toxischer Zinnorganyle verbunden ist^{58,59}, ist der Einsatz von weniger giftigen Fluorierungsreagenzien wünschenswert. Hierbei bietet es sich an, mit geeigneten Reagenzien eine *in situ*-Fluorierung

der analogen Chlorokomplexe durchzuführen, so dass sich unter Einsparung eines zusätzlichen Syntheseschrittes die positiven Eigenschaften der fluorierten Polymerisationskatalysatoren mit geringem Aufwand nutzen lassen. Der Einfluss potentieller Fluorierungsreagenzien auf die Eigenschaften der auf diesem Wege gewonnenen Polystyrole sollte dabei ebenfalls eingehend untersucht werden.

7. Synthese der Halbsandwichverbindungen

7.1. Allgemeines

Die Synthese von Halbsandwichtitanocenen war lange Zeit von Schwierigkeiten begleitet, da aus der direkten Umsetzung der Cyclopentadienylkomponente mit Titan(IV)chlorid bevorzugt der Bis(cyclopentadienyl)-Komplex resultierte. Frühe Synthesen von Gorsich^{88,89} und Reid⁹⁰ gingen daher von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid aus, welches mit einem Überschuss an TiCl_4 beziehungsweise durch Reaktion mit Chlor die Halbsandwichverbindung in relativ hoher Ausbeute hergestellt werden konnte (Abbildung 7-1).

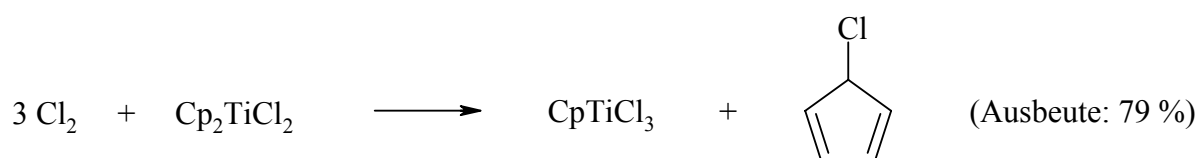


Abbildung 7-1 **Synthese von Cyclopentadienyltitantrichlorid nach Gorsich und Reid**

Der von Sloan⁹¹ entwickelte Syntheseweg ausgehend von Titan-tetrachlorid und Magnesiumdicyclopentadienid führte ebenfalls mit recht guter Ausbeute zum gewünschten Produkt (Abbildung 7-2).

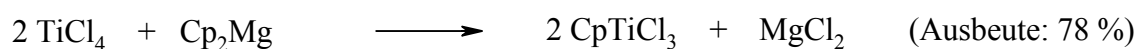


Abbildung 7-2 **Synthese von CpTiCl_3 nach Sloan**

Der von Clark⁹² und Jutzi^{93,94} propagierte Einsatz von trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivaten zur Darstellung von Halbsandwichkomplexen war ein weiterer Ansatz, worauf aufbauend Royo⁹⁵ der Durchbruch in der Synthese gelang (Abbildung 7-3). Die Reaktion von trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienylverbindungen mit Titan-tetrachlorid führte in hohen Ausbeuten zur Halbsandwichverbindung. Dabei ist diese Route nicht nur auf Titan beschränkt, andere Metalle (Zr, Hf, Nb, Ta) sind ebenfalls in der Lage, auf diesem Wege Halbsandwichverbindungen zu bilden. Außerdem ist der

Syntheseweg für eine Reihe unterschiedlicher Cyclopentadienderivate sowie für Übergangsmetalltetrabromide und -iodide zugänglich.



Abbildung 7-3 **Syntheseweg von Royo zur Darstellung von Halbsandwichkomplexen**

7.2. Darstellung der Liganden

Zur Darstellung der Liganden wurden die jeweiligen Arylbromide mit Magnesium unter Zugabe von Iodkristallen oder 1,2-Dibromethan unter Rückfluss zum Grignardsalz umgesetzt, welches mit 1- bzw. 2-Indanon in einer Grignard-Reaktion zum tertiären Arylindanol reagierte. Dieses wurde mit p-Toluolsulfonsäure unter saurer Eliminierung von Wasser zum Arylinden umgesetzt (Abbildung 7-4). Das resultierende Produkt muss aufgrund von Konkurrenzreaktionen wie der Grignard-Reduktion säulenchromatographisch mit Kieselgel 60/Petrolether 50/70 gereinigt werden. Diese Konkurrenzreaktionen können aber durch Zugabe von Magnesiumbromid bei der Grignard-Reaktion reduziert werden⁹⁶.

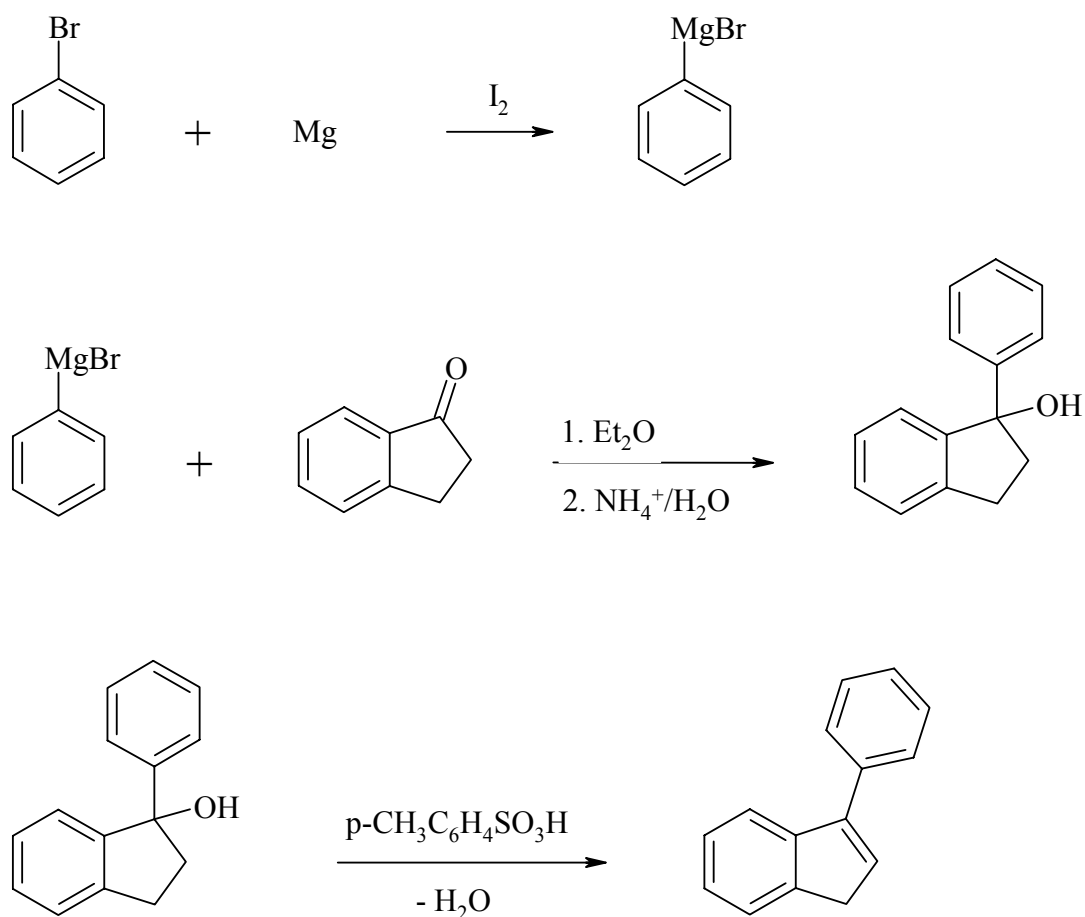


Abbildung 7-4 Syntheseweg für die Darstellung von Arylindenem am Beispiel von 3-Phenylinden

Im Falle der Synthese von 2-Phenylinden wurden Inden und Iodbenzol mit Palladium(II)acetat in einer Heck-Reaktion unter Rückfluss zum Arylinden umgesetzt (Abbildung 7-5), das Produkt ließ sich durch Umkristallisation mit siedendem Ethanol aus dem Ansatz isolieren.

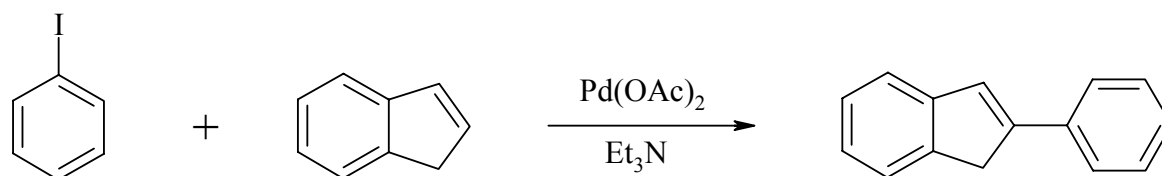


Abbildung 7-5 Syntheseweg für die Darstellung von 2-Phenylinden

7.3. Darstellung der Halbsandwichverbindungen

Mit der Synthese der in Abbildung 7-6 dargestellten Halbsandwichkomplexe und deren Einsatz bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol wird sowohl der elektronische und sterische Anspruch der einzelnen Verbindungen variiert. So ragen die α - und β -Naphthylsubstituenten unterschiedlich stark in die Koordinationssphäre des Zentralions, was einen Einfluss auf die Monomerinsertion und der Wahrscheinlichkeit von Neben- und Abbruchreaktionen haben kann. Ebenso ist es möglich, durch geeignete Substitution die polymerisationsaktive Spezies so weit zu stabilisieren, dass dadurch eine Erhöhung der Langzeitaktivität erzielt werden kann.

In der Literatur haben sich dabei alkyl- und phenylsubstituierte Indenyltitantrichloride in Verbindung mit MAO als interessante Katalysatoren bei der syndiospezifischen Styrolpolymerisation erwiesen^{97,98}. Sie zeichnen sich als Katalysatoren durch geringere Neigung zur Deaktivierung und erhöhte Temperaturstabilität der aktiven Spezies aus. Darüber hinaus erzeugen sie Polymere mit sehr hohen Molmassen bis zu $1 \cdot 10^6$ g/mol. Gerade die phenylsubstituierten Halbsandwichkomplexe fallen durch ihre positiven Polymerisationseigenschaften auf, weshalb sie und darüber hinaus die zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten naphthylsubstituierten Indenyltitanocene **3**, **4**, **5** und **6** genauer betrachtet wurden.

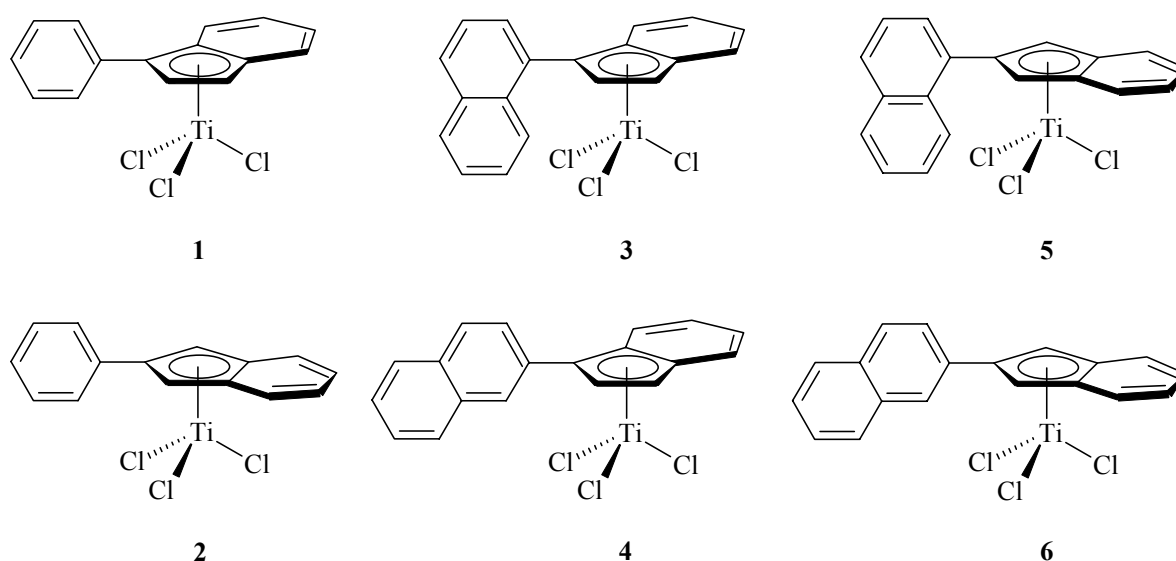


Abbildung 7-6

Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichtitanocene

In dieser Arbeit wurden die Halbsandwichverbindungen auf einem leicht abgewandelten Syntheseweg⁹⁸ in Anlehnung an die Methode von Royo⁹⁵ dargestellt (Abbildung 7-7). Dabei wurde zunächst das Arylinden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium bei 0 °C deprotoniert und das Reaktionsprodukt mit Trimethylchlorsilan zur entsprechenden Trimethylsilyl-substituierten Verbindung umgesetzt. Dieses reagierte unter Kühlung mit Titan-tetrachlorid zur gewünschten Halbsandwich-Verbindung, welche durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan bei -20 °C isoliert werden konnte.

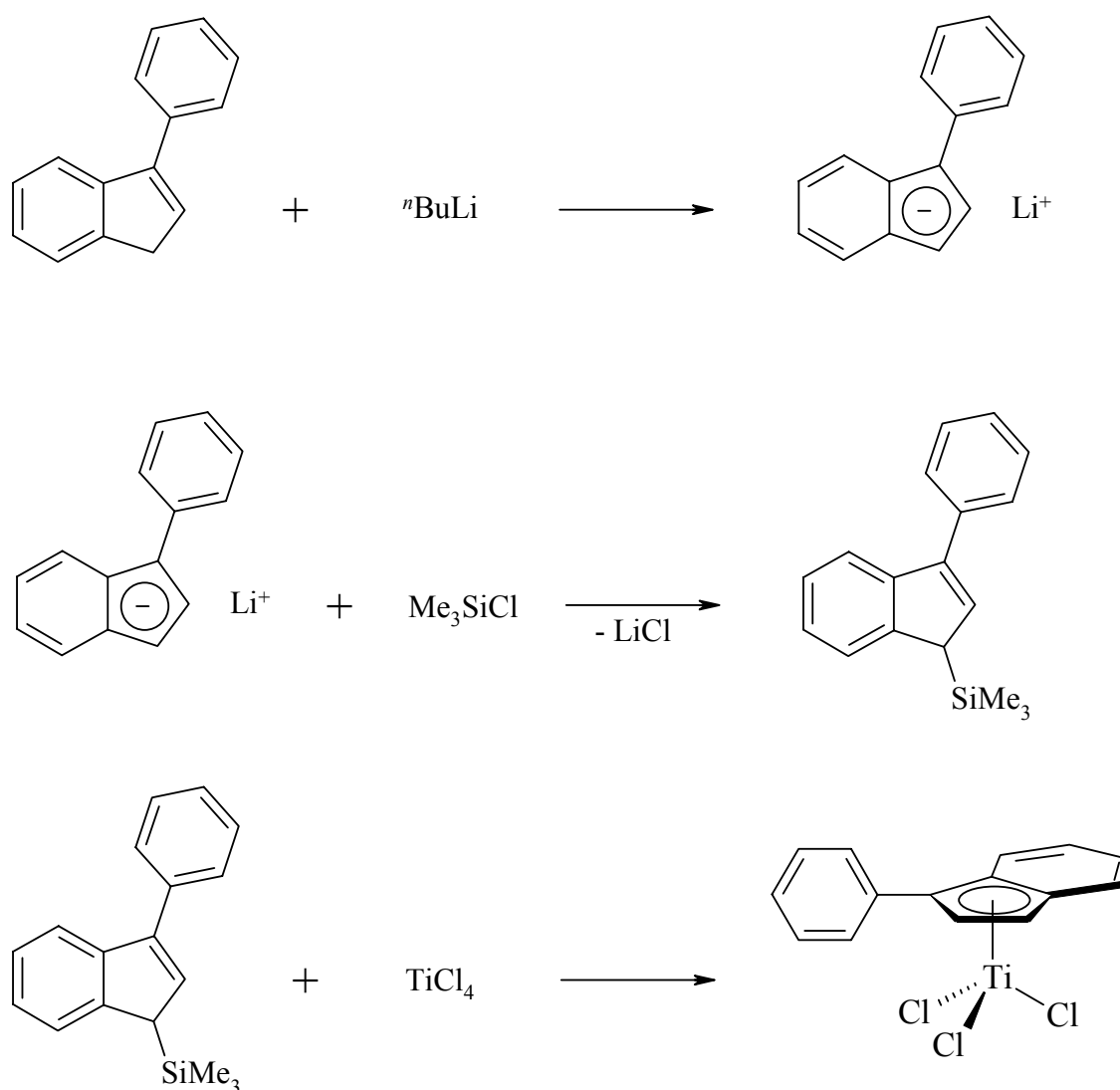


Abbildung 7-7

Syntheseweg für die Darstellung der Halbsandwichverbindungen am Beispiel von 1-PhIndTiCl_3

8. Syndiospezifische Styrolpolymerisation

8.1. Allgemeines

Die von Ishihara⁵¹ initiierte Entwicklung im Bereiche der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol führte zu einer ganzen Reihe von Publikationen zu diesem Thema^{99,100,101,102,103,104}. Die Polymerisation basiert dabei auf einem „Chain end“-Mechanismus, welcher entscheidend für die Selektivität der Monomerinsertion ist. Der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Mikrostruktur ist dabei gering, allerdings hat die Substitution des stationären Liganden einen großen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität, die Molmasse des Polymers und die Stabilität der polymerisationsaktiven Spezies.

In dieser Arbeit wurden neben den in Abbildung 7-6 gezeigten Komplexen auch die Katalysatoren CpTiCl_3 und IndTiCl_3 als Referenz bezüglich ihrer Polymerisationseigenschaften untersucht.

8.2. Aktivitäten

Die Polymerisationsaktivitäten werden im allgemeinen als mittlere Aktivitäten der katalytischen Systeme über den Polymerisationszeitraum angegeben, welche auf eine Stunde normiert wird. Diese Beschreibung der Aktivität ist jedoch wenig aussagekräftig bezüglich des Aktivitätsverlaufs während einer Polymerisation. Zur Vereinfachung werden diese mittleren Aktivitäten im folgenden als „Aktivitäten“ bezeichnet, während die bei den kinetischen Betrachtungen beschriebenen Aktivitäten, welche ein Maß sind für die Katalysatorleistung zu einem bestimmten Zeitpunkt, als differentielle Aktivitäten oder als Polymerisationsgeschwindigkeit r_p beschrieben werden.

In Tabelle 2 und Abbildung 8-1 sind die Aktivitäten der untersuchten Katalysatorsysteme bei konstanten Polymerisationsbedingungen einander gegenübergestellt. Dabei stellt sich besonders 2-PhIndTiCl₃ mit einer Aktivität von bis zu 6900 kg sPS/(mol(Ti)·h) bei 50 °C und 2100 kg sPS/(mol(Ti)·h) bei 30 °C Polymerisationstemperatur als aktivster Katalysator heraus.

Die naphthylsubstituierten Katalysatorsysteme sind allesamt deutlich weniger aktiv als das unsubstituierte und das 2-Phenylsubstituierte Indenylsystem. Dies ist durch den höheren

sterischen Anspruch der Naphthylgruppen bedingt, wobei die α -Naphthylsubstituenten aufgrund des stumpferen Rotationskegels, den sie beschreiben können, einen höheren sterisch hindernden Einfluss haben als die β -Naphthylsubstituenten. Dieses schlägt sich auch in der Aktivität der entsprechenden Katalysatoren nieder. Außerdem führt die Substitution an der 2-Position des Indenylliganden im Vergleich zu den analogen an 1-Position substituierten Indenylkatalysatoren zu höheren Aktivitäten. Hierbei sind sowohl hyperkonjugative elektronische als auch sterische Effekte gleichermaßen für den Aktivitätsunterschied verantwortlich.

Tabelle 2 Überblick der Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren unter identischen Polymerisationsbedingungen: $n(\text{Kat}) = 1,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$,
 $m(\text{MAO}) = 145 \text{ mg}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04 \text{ mol/l}$,
 $t_{\text{Pol}} = 30 \text{ min}$

Katalysator	Aktivität ($T_p = 30 \text{ °C}$) [kg sPS/(mol(Ti)·h)]	Aktivität ($T_p = 50 \text{ °C}$) [kg sPS/(mol(Ti)·h)]
CpTiCl ₃	1070	2300
IndTiCl ₃	1400	5540
1-PhIndTiCl ₃	730	1710
2-PhIndTiCl ₃	2150	6890
1-(β -Naph)IndTiCl ₃	920	1450
2-(β -Naph)IndTiCl ₃	600	1670
1-(α -Naph)IndTiCl ₃	15	18
2-(α -Naph)IndTiCl ₃	113	118

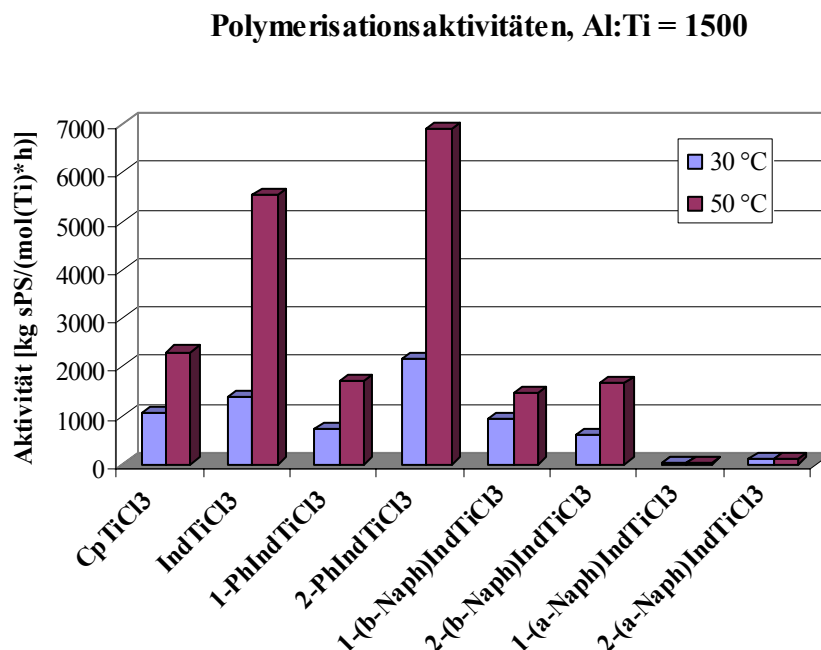


Abbildung 8-1 **Graphischer Vergleich der in Tabelle 2 dargestellten Polymerisationsaktivitäten der behandelten Katalysatoren**

8.3. Variation des Al:Ti-Verhältnisses

Das Al:Ti-Verhältnis ist wie aus vorangegangenen Arbeiten bekannt^{105,106} ein wichtiger Parameter bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol, welcher einen starken Einfluss auf die Polymerisationsaktivität des Katalysators hat. So ist es aufgrund der hohen Kosten für MAO von wirtschaftlichem Interesse, maximale Polymerisationsaktivitäten bei möglichst niedrigen Al:Ti-Verhältnissen zu erzielen.

In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Aktivität vom Al:Ti-Verhältnis durch Variation der Titanocenkonzentration bestimmt, während die Menge an MAO konstant bei 145 mg je Polymerisation lag, ebenso wie die übrigen Polymerisationsparameter konstant gehalten wurden. Dies hat den Vorteil, da die Menge an MAO, die als Scavenger wirkt, bei jeder Polymerisation konstant ist. So steht immer ausreichend MAO für die Polymerisation zur Verfügung und eventuelle Restfeuchtigkeit oder sonstige Verunreinigungen können keinen Einfluss mehr auf die Aktivierung des Titanocens haben. Außerdem werden zu hohe Überschüsse an MAO vermieden, welche in eine aspezifische Polymerisation von Styrol

münden können. Die Polymerisationen wurden dabei bei 30 °C und 50 °C durchgeführt. In Tabelle 3 sind die Polymerisationsparameter dieser Experimente aufgeführt.

Tabelle 3 **Parameter zur Untersuchung des Einflusses des Al:Ti-Verhältnisses auf die Polymerisationseigenschaften**

Polymerisationsparameter

Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
n(Kat)	$2,83 \cdot 10^{-5}$ - $5,66 \cdot 10^{-7}$ mol
m(MAO)	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	100 – 5000
Polymerisationsdauer	30 min

8.3.1. Variation des Al:Ti-Verhältnisses bei 30 °C

Die Abhängigkeit der Aktivität vom Al:Ti-Verhältnis bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C ist in Abbildung 8-2 graphisch dargestellt.

Der Einfluss des Al:Ti-Verhältnisses auf die Polymerisationsaktivität kann als Maß für die Effektivität der Metallocenaktivierung betrachtet werden. Es können hierbei im wesentlichen drei verschiedene Bereiche unterschieden werden. Bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen unterhalb 750 werden die Titanzentren unvollständig aktiviert, so dass nur niedrige Polymerisationsaktivitäten erzielt werden können. Mit steigendem Al:Ti-Verhältnis nimmt die Konzentration der aktiven Spezies linear zu, damit steigt die Aktivität bis zu einem Maximum an, welches abhängig vom Katalysator bei einem Al:Ti-Verhältnis von 750-1500 liegt. Es ist zu beobachten, dass die indenylsubstituierten Halbsandwichverbindungen dabei ihr Aktivitätsmaximum bei etwas niedrigeren Al:Ti-Verhältnissen erreichen als CpTiCl_3 . Bei Al:Ti-Verhältnissen oberhalb 1500 sinkt die Polymerisationsaktivität leicht ab, wahrscheinlich bedingt durch die blockierende Wirkung überschüssigen Cokatalysators am aktiven Zentrum.

Die Verschiebung des Aktivitätsmaximums der indenylsubstituierten Halbsandwichtitanocene lässt sich mit dem höheren sterischen Anspruch der Indenylliganden am aktiven Zentrum erklären. Dieser führt dazu, dass die aktiven Zentren schon bei geringeren Al:Ti-Verhältnissen durch überschüssiges MAO im Ansatz blockiert werden können, was ein früher eintretendes Abfallen der Polymerisationsaktivität mit steigendem Al:Ti-Verhältnis zur Folge hat.

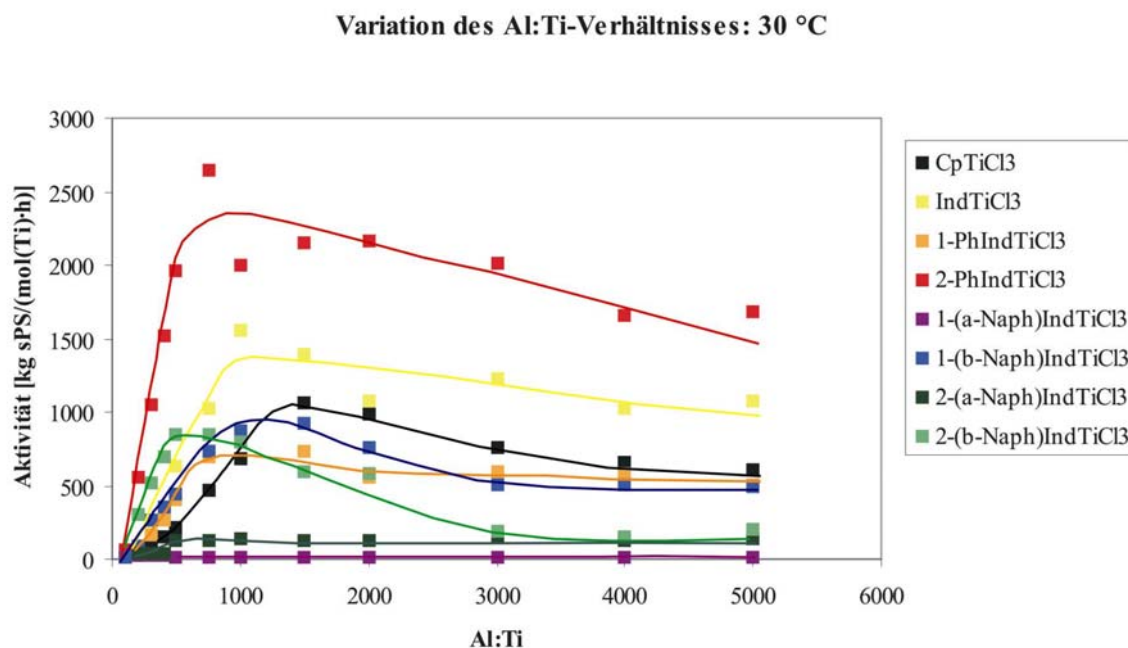


Abbildung 8-2 **Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Al:Ti-Verhältnis**
 Polymerisationsbedingungen: $T_p = 30\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$, $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$, $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

8.3.2. Variation des Al:Ti-Verhältnisses bei 50 °C

Die Darstellung der Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Al:Ti-Verhältnis bei 50 °C ist in Abbildung 8-3 dargestellt.

Hierbei ist ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 8-2 zu beobachten, mit dem Unterschied, dass sich abgesehen von der thermisch bedingten höheren Aktivität die Aktivitätsmaxima bei höheren Al:Ti-Verhältnissen beobachten lassen. Bei den indenylsubstituierten Halbsandwichkomplexen liegen die Maxima bei einem Al:Ti-Verhältnis von circa 1500, während für CpTiCl_3 das optimale Al:Ti-Verhältnis oberhalb 5000 liegt.

Dies geschieht aufgrund des höheren Bedarfs an MAO als Scavenger durch Verunreinigungen, die erst bei höheren Temperaturen störend wirken können. Dies führt dazu, dass das bei kleinen Al:Ti-Verhältnissen ohnehin schon ungünstige Verhältnis zwischen Metallocen und Cokatalysator unvorteilhafter wird, weil damit noch weniger MAO zur Aktivierung der Titankomponente zur Verfügung steht und die Konzentration der aktiven Spezies entsprechend sinkt.

Es ist ebenfalls zu beobachten, dass das Aktivitätsmaximum weniger stark ausgeprägt ist als bei 30 °C Polymerisationstemperatur, was durch die weniger stark blockierende Wirkung des Cokatalysators am aktiven Zentrum verursacht wird. Diese lässt sich durch die höhere thermische Beweglichkeit des Cokatalysators und damit deren schwächere Koordinationsfähigkeit erklären. Dennoch ist der sterische Anspruch der substituierten Indenylliganden so hoch, dass auch bei 50 °C die Aktivität bei höheren Al:Ti-Verhältnissen aufgrund des sterisch hindernden Einflusses großer MAO-Überschüsse leicht abfällt.

Variation des Al:Ti-Verhältnisses: 50 °C

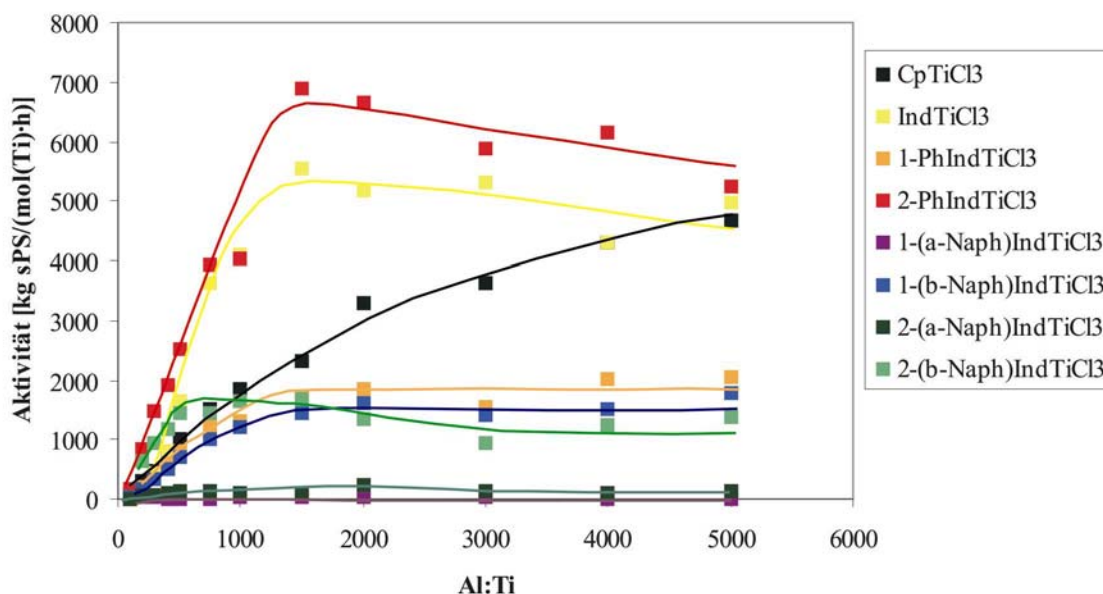


Abbildung 8-3

Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Al:Ti-Verhältnis

Polymerisationsbedingungen: $T_p = 50\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$, $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$, $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

8.4. Kinetiken

Die Langzeitstabilität von Polymerisationskatalysatoren ist ein wichtiger Faktor bei der Beurteilung der Performance, denn nur ein Katalysator, der seine Aktivität über den Initiierungszeitraum hinaus weitestgehend erhalten kann, lässt sich effizient einsetzen. Ein weiterer Punkt, der hier genauer betrachtet werden soll, ist der Einfluss der Temperatur auf die Langzeitstabilität. In der Regel führt die Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu einer Aktivitätserhöhung aber gleichzeitig zu einer schnelleren Deaktivierung der aktiven Spezies. Auch hier ist es von Interesse, durch geeignete Ligandensubstitution die Stabilität der aktiven Spezies zu erhöhen und somit einen effektiveren Katalysator zu schaffen.

Bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation bildet sich der Katalysator durch Reaktion der Übergangsmetallkomponente mit dem Cokatalysator. Dabei entsteht im homogenen System eine definierte katalytisch aktive Spezies, welche während des Reaktionsverlaufs nicht nur am Polymerwachstum, sondern auch an Übertragungs- und

Abbruchreaktionen beteiligt ist und daher in ihrer Konzentration stark schwankt. Daher ist die Aktivität des Katalysatorsystems nicht zeitlich konstant.

Die Bestimmung des zeitlichen Aktivitätsverlaufs bei der Polymerisation von flüssigen Monomeren gestaltet sich schwierig, da im Gegensatz zur Polymerisation von gasförmigen Monomeren die Bestimmung von Verbrauchskurven über Nachdosierung von Monomer nicht möglich ist. Aus diesem Grunde wurden kinetische Daten aus Einzelpolymerisationen unterschiedlicher Reaktionsdauer gewonnen, indem die differentiellen Aktivitäten aus den innerhalb eines bestimmten Zeitraumes entstandenen Mengen an Polymer bestimmt und zueinander in Relation gesetzt werden. Um statistische Schwankungen bei der Auswertung zu minimieren, wurden die Einzelpolymerisationen mehrfach durchgeführt und die Mittelwerte gebildet.

In Tabelle 4 sind die Polymerisationsparameter für die kinetischen Untersuchungen der Katalysatoren angegeben.

Tabelle 4 Polymerisationsparameter zur Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der Katalysatorsysteme

Polymerisationsparameter

Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
n(Kat)	$1,88 \cdot 10^{-6}$ mol
m(MAO)	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	1500
Polymerisationsdauer	5 - 30 min
Polymerisationstemperatur	30 °C, 50 °C

8.4.1. Kinetiken 30 °C

Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbsandwichverbindungen wurde die Abhängigkeit der differentiellen Aktivität zur Polymerisationsdauer untersucht. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen gemäß Tabelle 4 konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit der Daten gewährleisten zu können. Die graphische Darstellung der Polymerisationsgeschwindigkeiten r_p der untersuchten Katalysatorsysteme bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C ist in Abbildung 8-4 dargestellt.

Für alle hier betrachteten Katalysatoren ist ein Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit innerhalb der ersten fünf Minuten zu beobachten. Mit zunehmender Reaktionsdauer fällt die Polymerisationsgeschwindigkeit aufgrund von Abbruchs- und Übertragungsreaktionen und erreicht in den meisten Fällen nach etwa zehn Minuten ein konstantes Niveau. Es fällt dabei auf, dass die indenylsubstituierten Katalysatoren einen deutlich verzögerten und weniger stark ausgeprägten Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der Maximalgeschwindigkeit aufweisen. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei 2-PhIndTiCl₃, aber auch IndTiCl₃ und 1-(β-Naph)IndTiCl₃ zeigen eine stark verlangsamte Deaktivierung mit zunehmender Polymerisationsdauer. Offenbar führt die höhere Substitution des stationären Liganden zu einer stabilisierten aktiven Spezies, welche weniger zur Deaktivierung neigt als das unsubstituierte Cyclopentadienyltitantrichlorid.

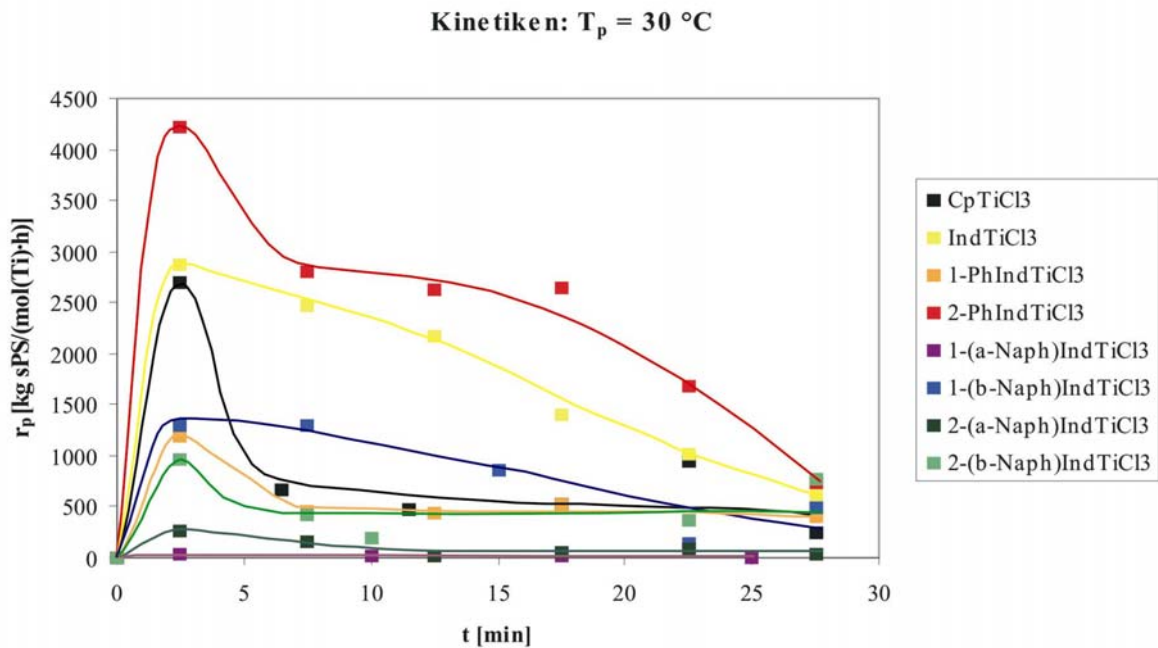


Abbildung 8-4 **Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit**
Polymerisationsbedingungen: $T_p = 30\text{ °C}$, Al:Ti = 1500,
 $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$, $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Das hier beobachtete kinetische Verhalten steht in Übereinstimmung mit bereits bekannten Ergebnissen¹⁰⁷. Dabei lässt sich der stationäre Zustand, welcher sich nach circa zehn Minuten einstellt, als Summe einer Reihe von reversiblen und irreversiblen Reaktionen beschreiben. Hierbei wird angenommen (Abbildung 8-5), dass die aktive Spezies C^* in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion aus überschüssigem MAO und einem Alkyl-Titan-Komplex C entstehen kann. Der polymerisationsaktive Komplex C^* kann in einer langsamen Reaktion in die inaktive Form I^1 überführt werden, welche mit zusätzlichem MAO immer wieder zu C^* reaktiviert werden kann. In einer Konkurrenzreaktion dazu ist es ebenfalls möglich, dass die Spezies I^1 in einer langsamen Reaktion in die inaktive Form I^2 übergeht, welche nicht durch vorhandenes MAO regeneriert werden kann und damit dem aktiven Katalysatorgleichgewicht entzogen wird.

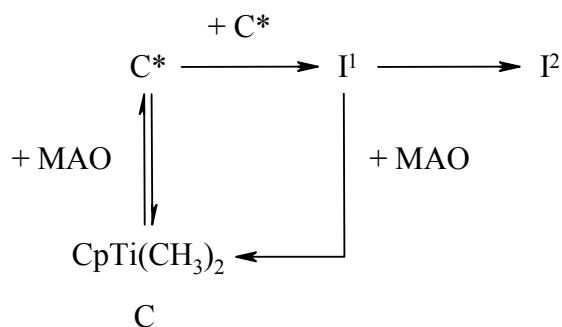


Abbildung 8-5 Regenerationszyklus der aktiven Katalysatorspezies¹⁵

C = methylierter Metallocenkomplex, **C*** = aktive Spezies,
I¹ = regenerierbare inaktive Spezies,
I² = nicht regenerierbare inaktive Spezies

Bei der inaktiven Spezies **I¹** wird davon ausgegangen, dass es sich um μ -(CH₃)-verbrückte zweikernige Komplexe handelt. Die These konnte durch die Isolation und Charakterisierung eines Boratsalzes der Verbindung (Me₂PhCMe₂)CpTiCl₃ in Brombenzol gefestigt werden¹⁰⁸. Diese Komplexverbindung kristallisierte unter Substitution der μ -(CH₃)-Liganden durch μ -Bromo-Liganden unter Freisetzung von Toluol aus und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 8-6).

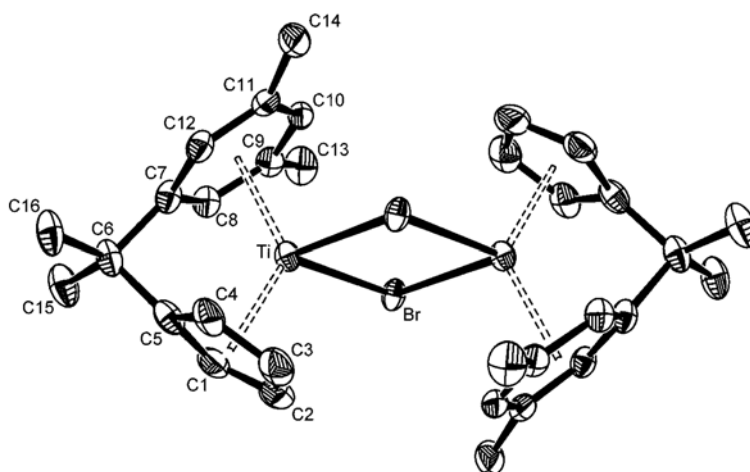


Abbildung 8-6 Röntgenstruktur des Kations von
 $\{[(\eta^5, \eta^6\text{-Me}_2\text{PhCMe}_2\text{Cp})\text{Ti}(\mu\text{-Br})]_2\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$

Die nicht mit MAO regenerierbare Spezies I² kann als eine mehrkernige Verbindung des Titankomplexes mit dem Cokatalysator angenommen werden, welche durch doppelte Aktivierung des Katalysatorprecursors entsteht, etwa der Form $[\text{CpTi}]^{2+}[(\text{CH}_3\cdot\text{MAO})^-]_2$. Eine analoge biscyclopentadienylsubstituierte Spezies wurde bei quantenmechanischen Berechnungen bezüglich der Deaktivierungsreaktionen von borataktivierten Metallocenkatalysatoren von Ziegler *et. al.* angenommen^{109,110}.

8.4.2. Kinetiken 50 °C

Die graphische Darstellung der Polymerisationskinetiken der untersuchten Katalysatorsysteme bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C ist in Abbildung 8-7 dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit analog zu den bei 30 °C ermittelten Kinetiken innerhalb der ersten fünf Minuten ein Maximum erreicht, um dann auf ein Niveau mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit abzufallen.

Diese durch reversible oder irreversible Deaktivierung bedingte Reduktion der Polymerisationsgeschwindigkeit ist jedoch stärker ausgeprägt als bei den vergleichbaren Versuchen bei 30 °C. Eine Ausnahme stellt allerdings 2-(β-Naph)IndTiCl₃ dar, welches kaum Deaktivierungserscheinungen aufweist und damit eine fast konstante Polymerisationsgeschwindigkeit über 30 Minuten hinweg aufrechterhält.

Es lässt sich generell sagen, dass bei den aktiveren Katalysatoren 2-PhIndTiCl₃ und IndTiCl₃ ein stärkerer Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten ist als bei den anderen Systemen. Es ist aber hier ebenfalls wie bei den entsprechenden Versuchen bei 30 °C festzustellen, dass von allen untersuchten Katalysatoren das unsubstituierte Cyclopentadienylsystem den stärksten Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit von 90 % nach 30 min gegenüber der Maximalgeschwindigkeit in den ersten fünf Minuten der Polymerisation aufweist. Die stabilisierende Wirkung der indenylsubstituierten Katalysatoren ist also auch hier zu sehen, wenn auch weniger stark als bei 30 °C.

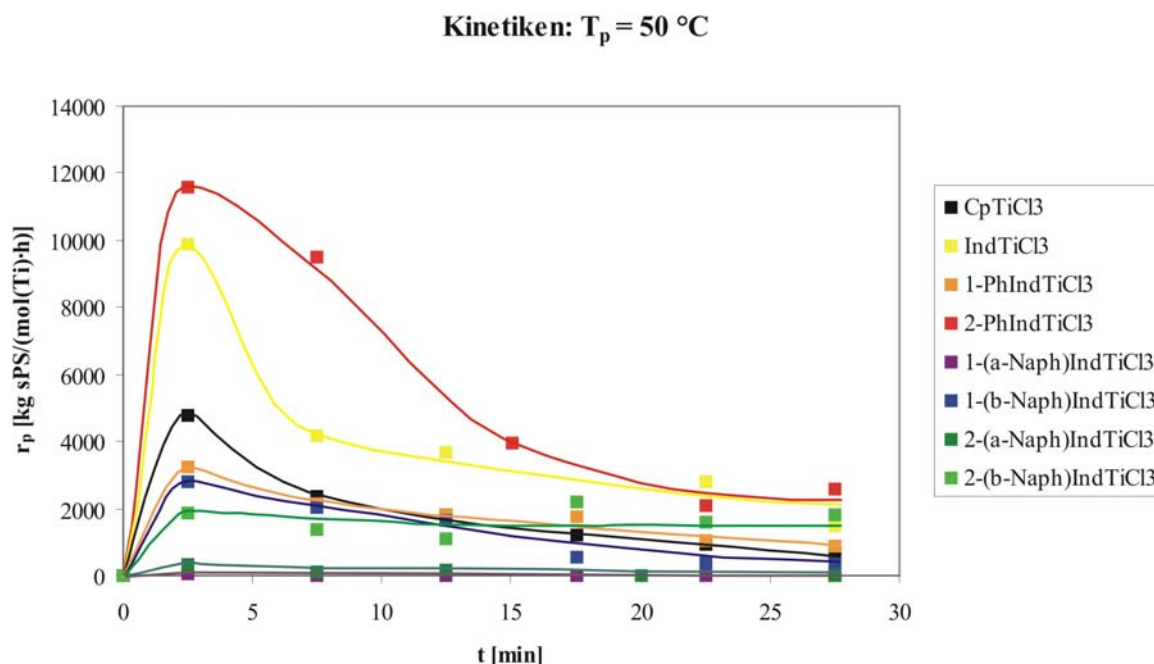


Abbildung 8-7

Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit

Polymerisationsbedingungen:

$T_p = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Al:Ti = 1500,

$m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$, $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,

$c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

8.5. Polymeranalytik

8.5.1. Thermisches Verhalten

Aufgrund des stereoregulären Aufbaus des hier dargestellten Polystyrols weist dieses im Gegensatz zu radikalisch gewonnenem Polystyrol Schmelzpunkte auf. Diese liegen für syndiotaktisches Polystyrol abhängig von Stereoregularität und Molmasse zwischen $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $275\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine Übersicht der Schmelzpunkte der in dieser Arbeit bei 30 und $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellten Polymere ist in Abbildung 8-8 dargestellt. Die Einführung des Indenylliganden führt zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes um etwa $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber der unsubstituierten Cyclopentadienylverbindung auf $266\text{--}272\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die zusätzliche Substitution am Indenylliganden führt zu einer weiteren Erhöhung des Schmelzpunktes bis zu $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber IndTiCl_3 . Dabei ist das Schmelzverhalten der Polymere unabhängig vom Al:Ti-Verhältnis

sowie von der Polymerisationsdauer. Die Glasübergangstemperatur liegt für alle untersuchten Polymere bei 100 °C.

Im Falle der indenylsubstituierten Katalysatoren hat die Polymerisationstemperatur keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt, diese bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

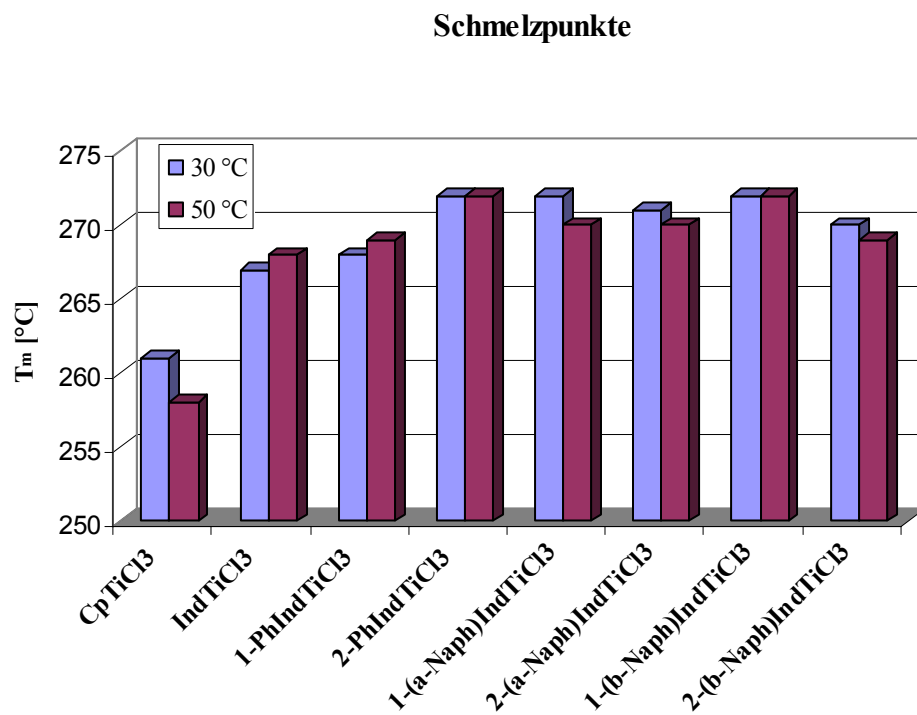


Abbildung 8-8

Graphischer Vergleich der Schmelzpunkte der mit den Katalysatoren dargestellten Polystyrole

Tabelle 5 **Übersicht der in Abbildung 8-8 dargestellten Schmelzpunkte**

Katalysator	T_m (T_p = 30 °C) [°C]	T_m (T_p = 50 °C) [°C]
CpTiCl ₃	261	258
IndTiCl ₃	267	268
1-PhIndTiCl ₃	268	269
2-PhIndTiCl ₃	272	272
1-(α-Naph)IndTiCl ₃	272	270
2-(α-Naph)IndTiCl ₃	271	270
1-(β-Naph)IndTiCl ₃	272	272
2-(β-Naph)IndTiCl ₃	270	269

8.5.2. Molmassen

Die Molmassen der Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Diese sind in Abbildung 8-9 graphisch sowie in Tabelle 6 numerisch zusammengestellt.

Die Einführung des Indenylliganden in das Katalysatorsystem führt dabei zu einem Anstieg der Molmassen der Polymere. Die weitere Substitution des Indenylliganden hat sowohl einen elektronischen als auch einen sterischen Einfluss auf die aktive Spezies. So führt die zusätzliche Substitution an 2-Position zu einer weiteren Erhöhung der Molmasse gegenüber dem mit IndTiCl₃ dargestellten Polystyrol.

Hierbei fallen besonders die Verbindungen 2-PhIndTiCl₃ und 2-(β-Naph)IndTiCl₃ auf, wobei letztere Polystyrol mit besonders hoher Molmasse von bis zu $1,1 \cdot 10^6$ g/mol bei 30 °C generieren kann. Eine geringere Steigerung des Molekulargewichts ist beim Einsatz von 2-(α-Naph)IndTiCl₃ als Katalysator zu beobachten. Der durch den stumpferen Rotationskegel bedingte höhere sterische Anspruch der α-Naphthyl-Substitution gegenüber der Phenyl- oder β-Naphthyl-Substitution neutralisiert offenbar den positiven elektronischen Einfluss der Substitution an 2-Position weitestgehend. Dabei wird die Koordination des Monomers

offenbar so sehr gehemmt, dass die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktion gegenüber der Insertion ansteigt, so dass Polymere mit geringerer Molmasse entstehen.

Die Erhöhung der Substitution an 1-Position ist für die Molmasse der resultierenden Polymere ungünstiger. So haben die mit 1-PhIndTiCl₃ dargestellten Polymere zwar höhere Molmassen im Vergleich zu dem mit IndTiCl₃ gewonnenen sPS, die Einführung der Naphthylsubstituenten in 1-Position hat jedoch einen negativen Effekt auf die Molmasse. Hierbei scheint der sterische Anspruch der Naphthylgruppen an dieser Position aufgrund der Verlangsamung der Polymerwachstumsreaktion einen erhöhten Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit von Abbruchreaktionen zu haben.

Für alle Polymere liegen die Polydispersitäten bei einem Wert von etwa zwei, was typisch ist für Metallocenkatalysatoren mit einer einzigen polymerisationsaktiven Katalysatorspezies.

Gewichtsmittel der dargestellten Polymere

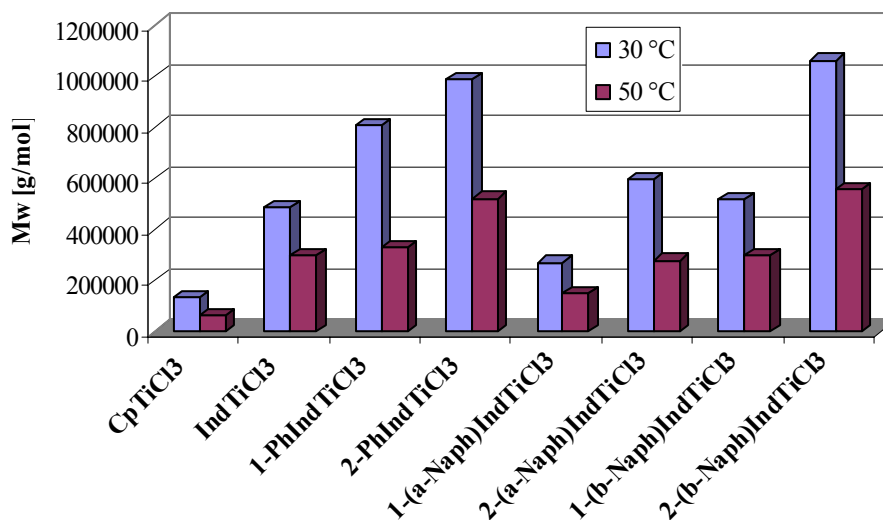


Abbildung 8-9 Gewichtsmittel der mit den Katalysatorsystemen dargestellten Polymere

Tabelle 6 Übersicht der in Abbildung 8-9 graphisch dargestellten Gewichtsmittel

Katalysator	M _w (T _p = 30 °C) [g/mol]	M _w (T _p = 50 °C) [g/mol]
CpTiCl ₃	133 000	58 000
IndTiCl ₃	487 000	299 000
1-PhIndTiCl ₃	807 000	330 000
2-PhIndTiCl ₃	988 000	521 000
1-(α-Naph)IndTiCl ₃	269 000	148 000
2-(α-Naph)IndTiCl ₃	595 000	277 000
1-(β-Naph)IndTiCl ₃	516 000	297 000
2-(β-Naph)IndTiCl ₃	1 060 000	555 000

8.5.3. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur des durch metallocenkatalysierte Polymerisation von Styrol gewonnenen syndiotaktischen Polystyrols ist im wesentlichen durch einen Chain end control-Mechanismus bedingt, welcher unabhängig von der übrigen Ligandensphäre zu einer stereoregulären Insertion des Monomers führen kann.

In Abbildung 8-11 werden die mit den untersuchten Katalystorsystemen erzielten Syndiotaktizitäten der dargestellten Polymere verglichen. Diese wurden mittels ^{13}C -NMR bestimmt. Dabei wurde das Verhältnis des Signals der rrrr-Pentade zur Gesamtintensität des Methylenkohlenstoffsignals als Syndiotaxie definiert^{111,112,113,114,115}.

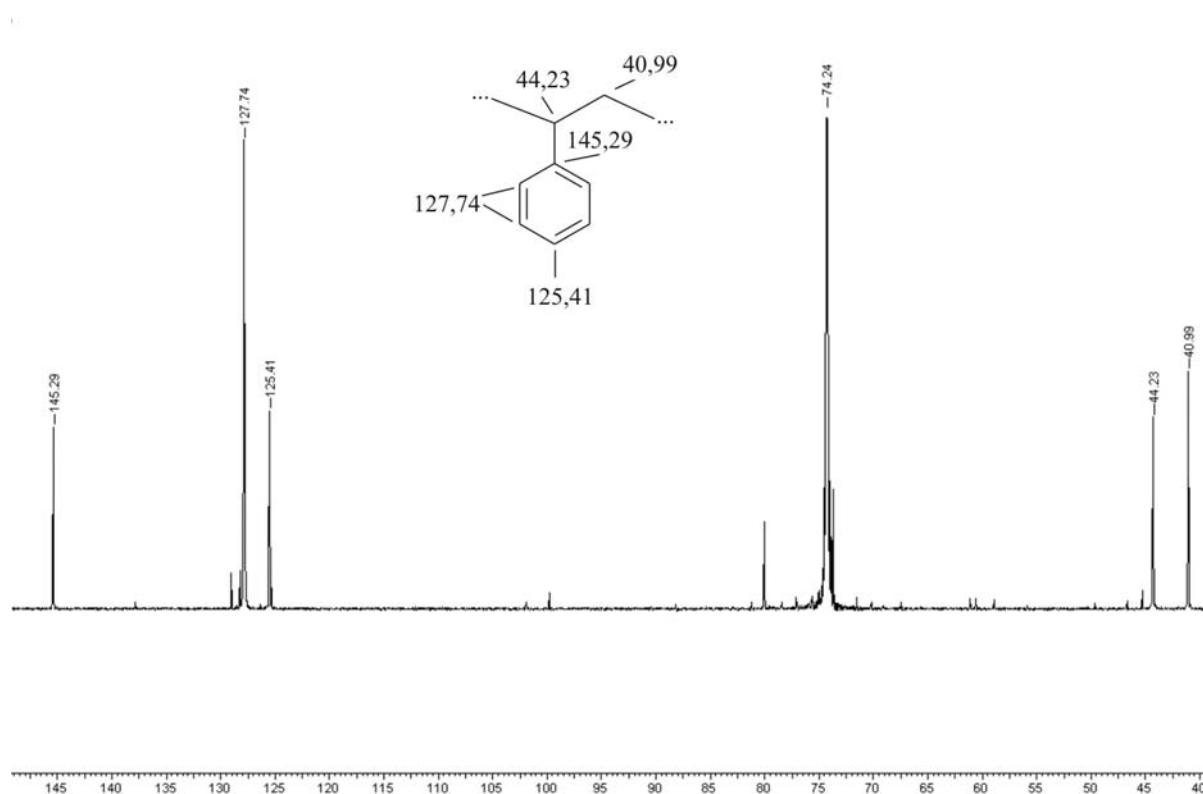


Abbildung 8-10

^{13}C -NMR-Spektrum eines syndiotaktischen Polystyrols

Die untersuchten Polymere zeichnen sich allesamt durch hohe Syndiotaxien über 93 % aus. Hierbei hat die Einführung des Indenylliganden im Vergleich zum unsubstituierten Cyclopentadienylsystem eine leichte Steigerung der Syndiotaxie zur Folge. Die weitere Einführung von Arylsubstituenten am Indenylliganden hat jedoch keine weitere signifikante

Steigerung der Syndiotaxie zur Folge. Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 50 °C führt zu einer geringen Abnahme der Syndiotaxie der Polymere.

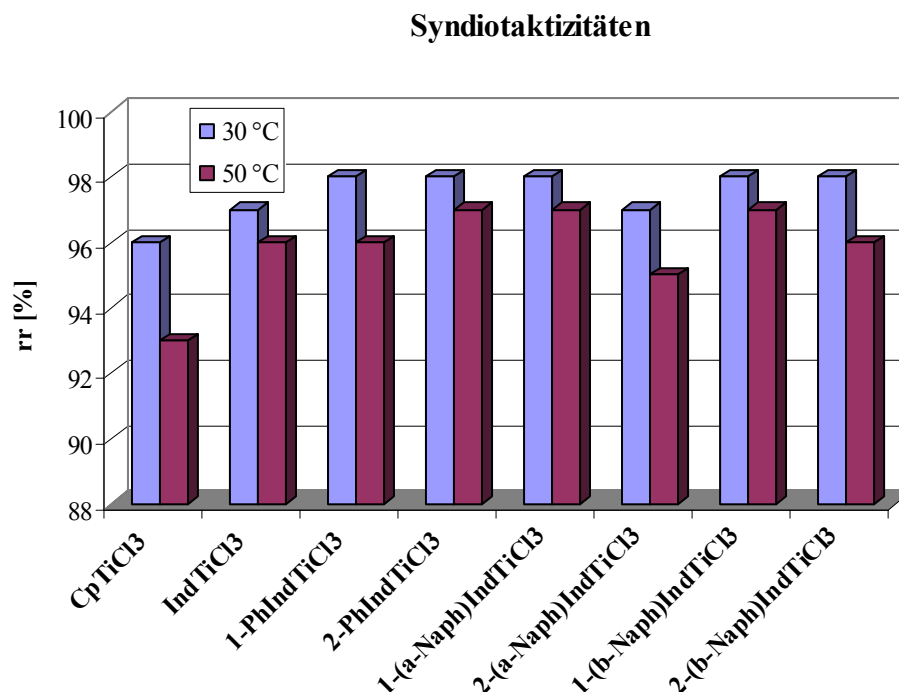


Abbildung 8-11

Syndiotaktizitäten der mit den Katalysatorsystemen dargestellten Polystyrole

8.6. In situ-Fluorierung

8.6.1. Allgemeines

Der Einsatz von Halbsandwichtitantrifluoriden bei der Styrolpolymerisation zeichnet sich durch hohe Polymerisationsaktivitäten gerade bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen aus. Allerdings hat die direkte Darstellung der Cyclopentadienyltitantrifluoride aus den analogen Trichloriden mit Trimethylzinnfluorid den Nachteil, dass neben dem gewünschten Komplex das leicht flüchtige und stark toxische Trimethylzinnchlorid entsteht, welches sich nur unter Schwierigkeiten und mit großem Aufwand komplett aus dem Produkt entfernen lässt⁵⁹. Der Einsatz eines alternativen, weniger toxischen Fluorierungsmittels ist daher wünschenswert. Die Einführung von Fluorierungsreagenzien in den Polymerisationsansatz soll dabei zu einer

Teilfluorierung der Metallocenkomponente und damit zu einer vereinfachten Aktivierung des Katalysators unter Einsparung eines Syntheseschritts führen.

8.6.2. Styrolpolymerisation mit CpTiCl_3 /MAO/Bortrifluorid

Die *in situ*-Fluorierung von Halbsandwichkomplexen mit Bortrifluorid wurde von Qian *et al.* an Cyclopentadienyltitanalkoxiden durchgeführt^{116,117}. Dabei konnte eine Aktivitätssteigerung von bis zu 300 % unter Einsatz von 4 Äquivalenten Bortrifluorid bezogen auf die Stoffmenge des Halbsandwichkomplexes beobachtet werden. Die Fluorierung hatte dabei zudem eine positive Wirkung auf die Temperaturstabilität des Katalysators. Die Untersuchungen der *in situ*-fluorierten Komplexe mittels ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie zeigten dabei sowohl Hinweise für eine Koordination des BF_3 am Halbsandwichkomplex als auch für die Substitution von Chlorid durch Fluoridionen vor der Aktivierung mit MAO.

Darauf aufbauend wurden hier Experimente zur *in situ*-Fluorierung von CpTiCl_3 mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ durchgeführt. Dabei wurde die Halbsandwichkomponente mit der entsprechenden Menge an Bortrifluorid versetzt, bevor diese Mischung zum Start der Polymerisation injiziert wurde. Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Übersicht der Polymerisationsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ auf die Styrolpolymerisation

Polymerisationsparameter

Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
n(Kat)	$1,88 \cdot 10^{-6} - 9,43 \cdot 10^{-6}$ mol
n($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)	$5,64 \cdot 10^{-6} - 2,83 \cdot 10^{-5}$ mol
m(MAO)	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	300-1500
BF_3 :Ti-Verhältnis	3
Polymerisationstemperatur	30 °C
Polymerisationsdauer	30 min

Die Polymerisationsergebnisse der in Abbildung 8-12 dargestellten Versuche zeigen ein deutlich anderes Verhalten als die entsprechenden Untersuchungen von Qian. Hierbei ist unabhängig vom Al:Ti-Verhältnis eine 30-50 % niedrigere Polymerisationsaktivität des mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ umgesetzten Katalysators im Vergleich zum nicht vorbehandelten Katalysator zu beobachten.

Offensichtlich findet hierbei kein Halogenidaustausch statt. Zur Erklärung lässt sich dabei Pearsons HSAB-Prinzip zu Hilfe nehmen¹¹⁸, wonach Bor als kleines, hartes Zentralatom gegenüber Chloridionen eine geringere Affinität aufweist als zu den härteren, elektronegativeren Alkoxyionen. Somit ist eine Fluorierung des Halbsandwichkomplexes nur in letzterem Falle in ausreichendem Maße möglich. Statt dessen könnte sich eine Koordination von Bortrifluorid an das Cyclopentadienyltrichlorid hinderlich bei der Aktivierung auswirken, indem abschirmend auf die Koordination des Monomeren wirkt.

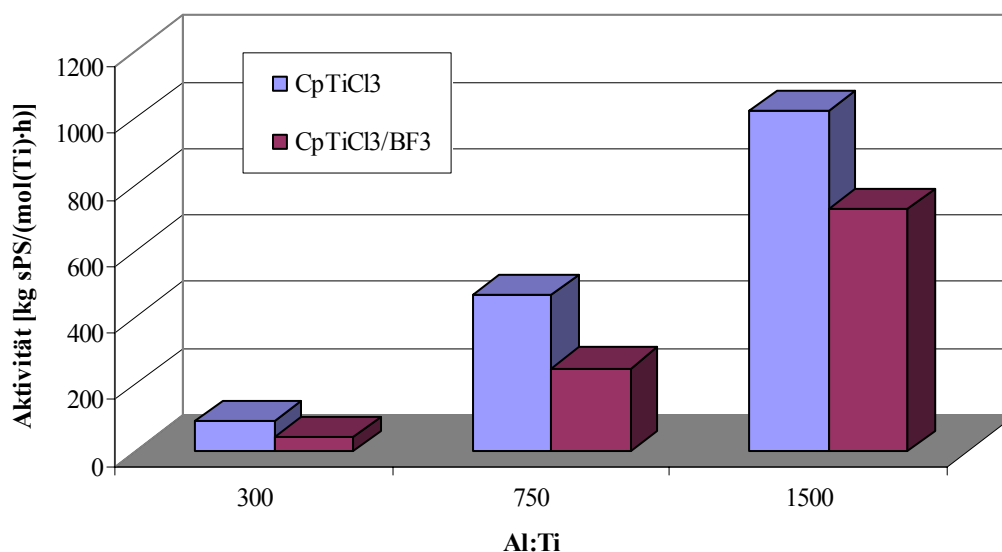
Einfluss von BF_3 auf die Polymerisationsaktivität

Abbildung 8-12

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Al:Ti-Verhältnisses

Polymerisationsbedingungen:

$T_p = 30\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$; $\text{BF}_3\text{:Ti} = 3$,
 $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$, $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Der Einfluss des Bortrifluorids auf die Molmasse der dargestellten Polymere ist vernachlässigbar gering. Die Gewichtsmittel der unter Zugabe von BF_3 dargestellten Polystyrole sind etwa identisch mit denen der mit $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ synthetisierten Polymere, welche ein Gewichtsmittel von etwa 128 000 g/mol bei den oben genannten Versuchsbedingungen haben.

Das Schmelzverhalten der mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ dargestellten Polymere zeigt im Vergleich zum System $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ ebenfalls keine signifikante Änderung. In beiden Fällen werden Polymere erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 261 °C und eine Glas temperatur von 100 °C aufweisen.

Die identischen Polymereigenschaften und die starke Aktivitätsminderung des Katalysators mit dem Fluorierungsmittel sind Indiz dafür, dass das Bortrifluorid einerseits am Halbsandwichkomplex koordinieren kann, die resultierende Verbindung jedoch nicht polymerisationsaktiv oder schlecht mit überschüssigem MAO zu aktivieren ist. Die aktive Spezies selbst jedoch ist unabhängig von der Zugabe von BF_3 identisch.

8.6.3. Styrolpolymerisation mit $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{Aluminiumtrifluorid}$

Ausgehend von den Beobachtungen der Versuchen mit Bortrifluorid als Fluorierungsreagens wurden weitere Polymerisationsversuche unter Zugabe von Aluminiumtrifluorid durchgeführt. Damit sollte die Annahme überprüft werden, wonach ein nach dem HSAB-Prinzip entsprechend weiches Fluorierungsmittel eine effektivere Fluorierung der Halbsandwichverbindung ermöglichen und somit einen positiveren Einfluss auf die Styrolpolymerisation haben sollte.

Die Polymerisationsbedingungen der Versuche sind in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Aluminiumsalzes in organischen Lösungsmitteln wurde hierbei ein etwa 100facher Überschuss an AlF_3 bezüglich der Metallocenmenge eingesetzt.

Tabelle 8 Übersicht der Polymerisationsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses von AlF_3 auf die Styrolpolymerisation

Polymerisationsparameter

Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
$n(\text{Kat})$	$1,88 \cdot 10^{-6} - 9,43 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
$n(\text{AlF}_3)$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
$m(\text{MAO})$	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	300-1500
Polymerisationstemperaturen	30 °C, 50 °C
Polymerisationsdauer	30 min

Es wurden Polymerisationsversuche bei unterschiedlichen Al:Ti-Verhältnissen durchgeführt, um den Einfluss des Aluminiumtrifluorids bei variierender Titanocenkonzentration zu

vergleichen. Die Ergebnisse bei 30 °C und 50 °C Polymerisationstemperatur sind in Abbildung 8-13 und Abbildung 8-14 graphisch dargestellt.

Hierbei lässt sich beobachten, dass sich bei 30 °C eine leichte Aktivitätssteigerung durch den Zusatz von AlF_3 erzielen lässt. Dieser Zuwachs ist jedoch relativ gering und ist erst bei höheren Al:Ti-Verhältnissen etwas ausgeprägter. Die Erklärung für dieses Verhalten ist hierbei, dass aufgrund der geringen Löslichkeit des Aluminiumfluorids nur ein geringer Teil der Halbsandwichtitanocene mit dem Fluorierungsmittel reagieren kann. Dazu kommt der Umstand, dass bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen nur ein geringer Teil des eingesetzten Titanocens komplett aktiviert wird und offenbar der Umsatz des Metallocens mit dem AlF_3 zu gering für eine deutlichere Aktivitätssteigerung war.

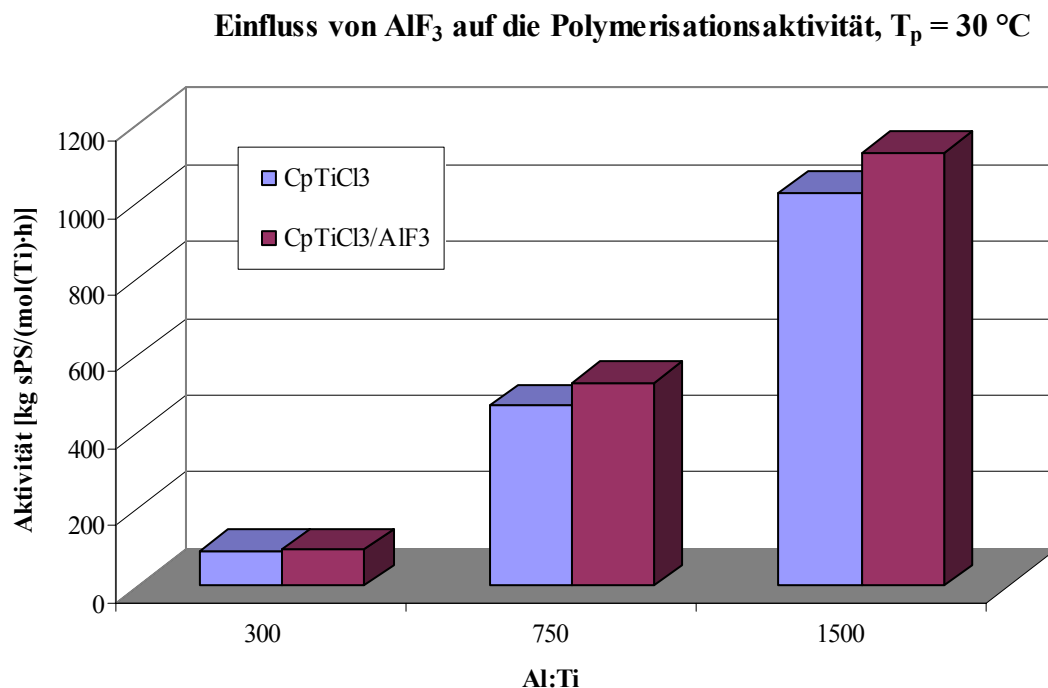


Abbildung 8-13

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Al:Ti-Verhältnis

Polymerisationsbedingungen:

$T_p = 30\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;

$\text{AlF}_3 = 21\text{ mg}$, $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,

$V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$, $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Die Versuche bei 50 °C Polymerisationstemperatur zeigen ein ähnliches Bild wie bei den entsprechenden Experimenten bei 30 °C (Abbildung 8-14). Es lässt sich hierbei ebenfalls eine leichte Aktivitätssteigerung durch die Zugabe von Aluminiumtrifluorid erzielen, welche mit

steigendem Al:Ti-Verhältnis zunimmt. Die Aktivitätssteigerung ist auch hier eher moderat, die Erhöhung der Polymerisationstemperatur hatte offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit des Aluminiumtrifluorids, so dass keine größeren Aktivitätssteigerungen hätten erzielt werden können.

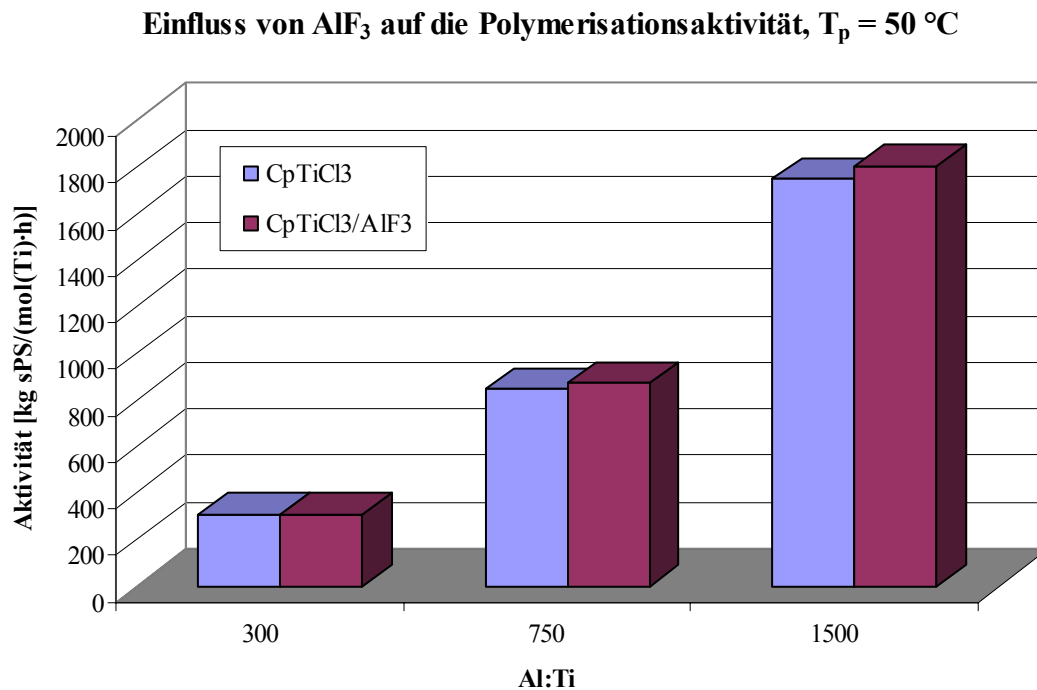


Abbildung 8-14 **Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit des Al:Ti-Verhältnisses**
Polymerisationsbedingungen: $T_p = 50\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;
 $\text{AlF}_3 = 21\text{ mg}$, $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$, $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Der Einfluss des AlF_3 auf die Molmasse des Polystyrols ist vernachlässigbar gering, die auf diesem Wege bei 30 °C erhaltenen Polymere haben ein Gewichtsmittel von $129\,000\text{ g/mol}$, während das bei 50 °C dargestellte sPS ein Gewichtsmittel von $64\,000\text{ g/mol}$ aufweist.

Dementsprechend sind die Schmelzpunkte dieser Polymere denen sehr ähnlich, die mit $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ dargestellt wurden. Eine Übersicht der Polymereigenschaften ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 **Vergleich der Polymereigenschaften bezüglich des Einsatzes von AlF_3 als Fluorierungsmittel**

	T_p [°C]	M_w [g/mol]	T_m [°C]	T_g [°C]
CpTiCl ₃ /MAO	30	133 000	261	102
	50	59 000	258	99
CpTiCl ₃ /MAO/ AlF_3	30	129 000	261	100
	50	64 000	257	98

Der Einsatz von AlF_3 als Fluorierungsmittel führt zum einen zu einer leichten Steigerung der Katalysatoraktivität, und zum anderen zu Polymeren, deren Eigenschaften sich kaum von den mit dem AlF_3 -freien Katalysatorsystem dargestellten Polystyrolen unterscheiden.

Dieses Verhalten ist ein Hinweis dafür, dass das Halbsandwichtitanocen in Wechselwirkung mit dem AlF_3 tritt und womöglich auch eine Fluorierung des Halbsandwichkomplexes stattfindet. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Aluminiumtrifluorids in organischen Lösungsmitteln wird jedoch nur ein geringer Teil des Katalysators auf diesem Wege reagieren können, so dass die resultierenden Polymereigenschaften von der Zugabe des AlF_3 weitestgehend unbeeinflusst bleiben.

8.6.4. Styrolpolymerisation mit CpTiCl₃/MAO/Diisobutylaluminiumfluorid

Die Ergebnisse der Versuche mit Aluminiumtrifluorid waren die Grundlage für den Einsatz eines alternativen Fluorierungsmittels. Dieses sollte allerdings im Gegensatz zum AlF_3 eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen, um eine ausreichende Koordination des Fluorierungsreagenzes und damit auch eine ausreichende Fluorierung des Titanocens gewährleisten zu können. Aus diesem Grunde wurde Diisobutylaluminiumfluorid (DIBALF) als Fluorierungsmittel eingeführt. In Tabelle 10 sind die Polymerisationsbedingungen der Versuche unter Zugabe von DIBALF aufgeführt.

Tabelle 10 Übersicht der Polymerisationsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses von DIBALF auf die Styrolpolymerisation

Polymerisationsparameter

Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
n(Kat)	$1,88 \cdot 10^{-6} - 9,43 \cdot 10^{-6}$ mol
n(DIBALF)	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ mol
m(MAO)	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	300-1500
Polymerisationstemperaturen	30 °C, 50 °C
Polymerisationsdauer	30 min

Zur Ermittlung der optimalen Stoffmenge des Fluorierungsmittels wurden Polymerisationen mit variierender Stoffmenge an DIBALF unter ansonsten konstanten Bedingungen durchgeführt. Die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ von der zugegebenen Menge an DIBALF ist in Abbildung 8-15 graphisch dargestellt.

Der Einsatz von DIBALF führt zu einer veränderten Färbung der Metallocenlösung nach Aktivierung durch MAO im Vergleich zum System $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$. Die Grünfärbung vertieft sich mit zunehmender Konzentration des Alkylaluminiumfluorids im Gegensatz zum unbehandelten System, welches nach Aktivierung eine braune Färbung aufweist.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass ein Zusatz von 0,5 mmol DIBALF zu einer Aktivitätssteigerung um bis zu 70 % führt, eine weitere Steigerung der DIBALF-Konzentration jedoch die Polymerisationsaktivität rapide abfallen lässt. Es spielen hierbei mehrere verschiedene Effekte eine Rolle. Bei geringen Zusätzen von DIBALF findet aufgrund verbesserter Aktivierung des Katalysators eine Steigerung der Polymerisationsaktivität statt. Die beschleunigte Aktivierung kann dabei sowohl durch eine

vorangegangene Fluorierung des Titanocens, aber auch durch eine schnellere Reduktion des Titanocens oder durch die Alkylierung des Komplexes mittels DIBALF bedingt sein.

Bei Überschüssen des DIBALF von mehr als 0,18 Äquivalenten bezüglich der Stoffmenge an Aluminium im MAO ($n(\text{DIBALF}) = 0,5 \text{ mmol}$) wirkt das DIBALF jedoch negativ auf die aktive Spezies ein, indem es verstärkt am Halbsandwichkomplex koordiniert und das MAO zunehmend als schwach koordinierendes Gegenion verdrängt. Durch die Koordination des überschüssigen DIBALFs entsteht ein Komplex, welcher nicht polymerisationsaktiv ist. Der Einsatz von mehr als 0,7 Äquivalenten DIBALF führt schließlich zu einem quasi inaktiven Katalysatorsystem.

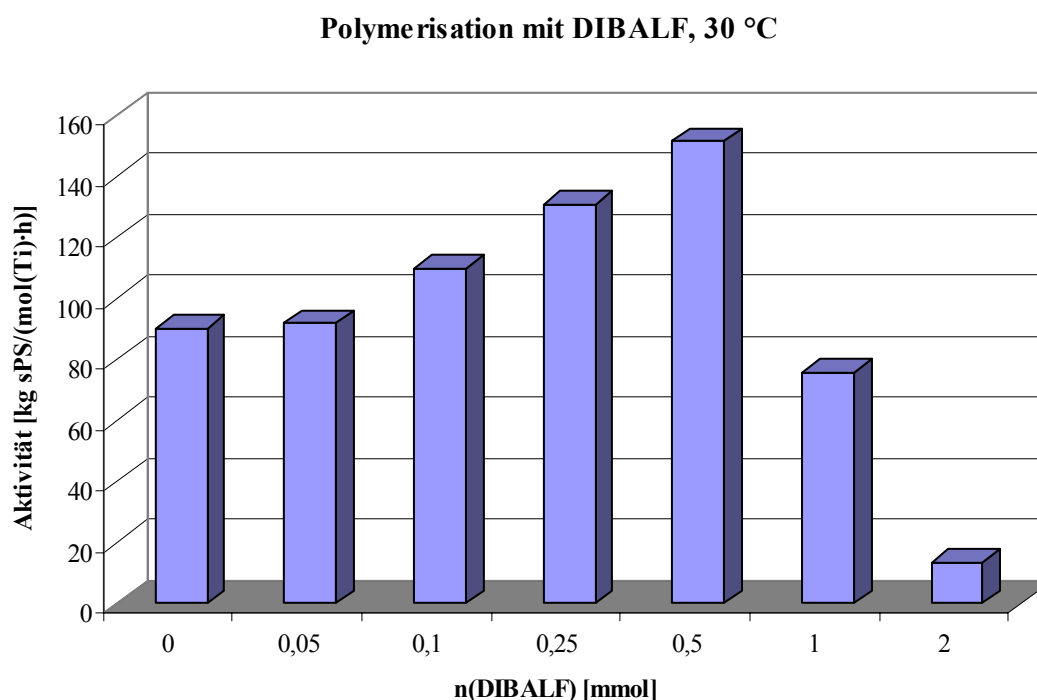


Abbildung 8-15 Vergleich der Aktivitäten von $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ in Abhängigkeit zur zugesetzten Menge an DIBALF.

Polymerisationsbedingungen:

$T_p = 30 \text{ °C}$, $t_p = 30 \text{ min}$; $\text{Al}:\text{Ti} = 300$,
 $m(\text{MAO}) = 145 \text{ mg}$, $V_{\text{ges}} = 150 \text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04 \text{ mol/l}$

Es ist also prinzipiell möglich, durch den *in situ*-Einsatz von geeigneten Fluorierungsmitteln die Produktionskosten von sPS zu senken, indem bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen mit verbesserten Aktivitäten polymerisiert wird und somit gleichzeitig die recht hohen Kosten für MAO gesenkt werden.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Experimente wurde die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Al:Ti-Verhältnis unter Zugabe von DIBALF untersucht. In Abbildung 8-16 sind die Aktivitäten von $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C graphisch dargestellt und mit den entsprechenden Aktivitäten ohne Einsatz von DIBALF und denen von $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ verglichen.

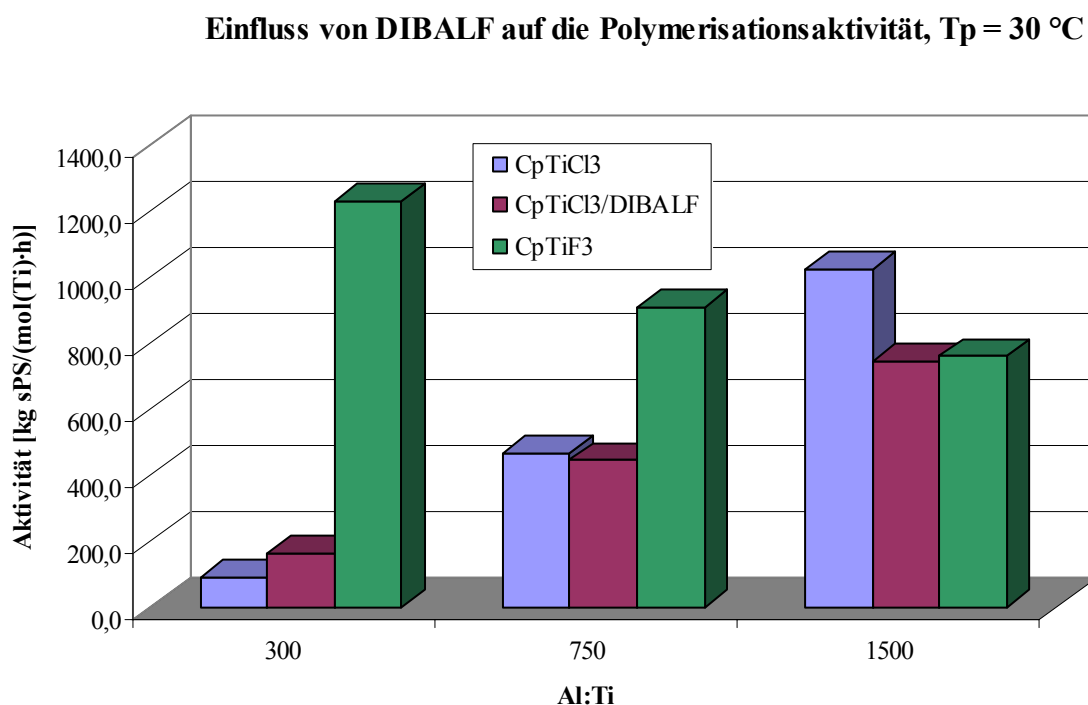


Abbildung 8-16

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit des Al:Ti-Verhältnisses

Polymerisationsbedingungen (CpTiCl_3):

$T_p = 30\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;
 $n(\text{DIBALF}) = 0,5\text{ mmol}$,
 $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Polymerisationsbedingungen (CpTiF_3):

$T_p = 30\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;
 $m(\text{MAO}) = 37,5\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Die durchgeführten Experimente zeigen für ein Al:Ti-Verhältnis von 300 eine Aktivitätssteigerung um 70 % gegenüber dem unfluorierten System, bei höheren Al:Ti-Verhältnissen jedoch sinkt die Polymerisationsaktivität um bis zu 20 % gegenüber $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$. Dieses Verhalten ist ähnlich qualitativ zu dem des in der Diplomarbeit

untersuchten Katalysatorsystems $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ ^{106,119}. Auch hier sinkt unter vergleichbaren Bedingungen bei Al:Ti-Verhältnissen über 750 die Katalysatoraktivität unter die von $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$.

Die Erklärung für die sinkende Aktivität bei steigendem Al:Ti-Verhältnis liegt in der Annahme, dass das Fluorid während der Polymerisation in der Nähe des aktiven Zentrums bleibt. Bei hohen MAO-Überschüssen ist die Wechselwirkung des Fluorids mit der aktiven Spezies erschwert, da dieses vom MAO stärker abgedrängt werden kann.

Allerdings führt die Zugabe von DIBALF bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen zu Aktivitäten, welche deutlich unter dem Niveau von $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ liegen. So erreicht das System $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ bei einem Al:Ti-Verhältnis von 300 nur etwa 14 % der Aktivität von $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ unter vergleichbaren Bedingungen. Der positive Effekt des DIBALF auf den Katalysator ist also bei sehr niedrigen Al:Ti-Verhältnissen im Vergleich zu CpTiF_3 eher gering einzuschätzen, da offensichtlich nur ein relativ geringer Teil des Halbsandwichkomplexes mit dem DIBALF reagiert.

Bei höheren Al:Ti-Verhältnissen gleichen sich die Polymerisationsaktivitäten immer mehr an, bis bei einem Al:Ti von 1500 die Aktivitäten von $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ und $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ ein ähnliches Niveau erreichen. Um eine effektive Umsetzung des DIBALF mit dem Titanocen erzielen zu können, ist also ein gewisser Überschuss an Fluorierungsmittel vonnöten. Hohe Konzentrationen an DIBALF im Ansatz treten aber negativ in Wechselwirkung mit dem MAO (s. Abbildung 8-15), so dass eine weitere Erhöhung der DIBALF-Konzentration zu einem Zusammenbruch der Polymerisationsaktivität führte. Der Einsatz eines effektiveren Fluorierungsmittels könnte dem entgegenwirken.

Der Einfluss von DIBALF auf die Polymerisationsaktivität wurde auch bei 50 °C untersucht und mit den entsprechenden Versuchen ohne *in situ*-Fluorierung und mit $\text{CpTiF}_3/\text{MAO}$ verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-17 graphisch dargestellt.

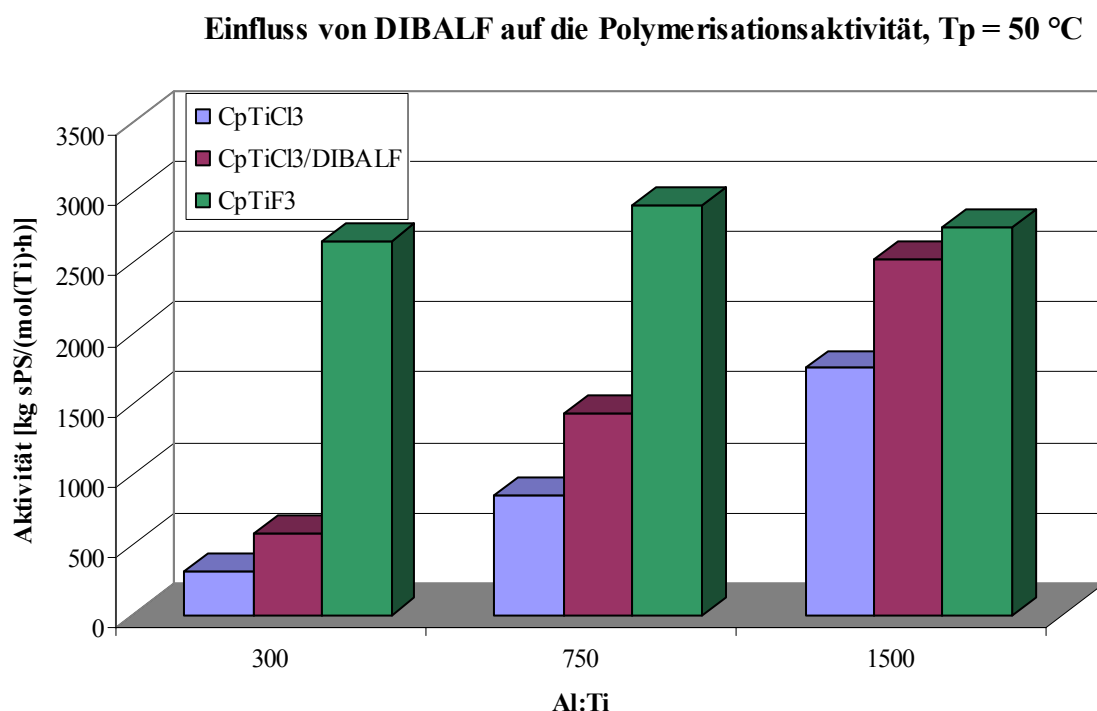


Abbildung 8-17

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit vom Al:Ti-Verhältnis

Polymerisationsbedingungen (CpTiCl₃):

$T_p = 50\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;
 $n(\text{DIBALF}) = 0,5\text{ mmol}$,
 $m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Polymerisationsbedingungen (CpTiF₃):

$T_p = 50\text{ °C}$, $t_p = 30\text{ min}$;
 $m(\text{MAO}) = 37,5\text{ mg}$,
 $V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,
 $c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Unabhängig vom Al:Ti-Verhältnis ist diesmal eine Steigerung der Polymerisationsaktivität um bis zu 90 % bei einem Al:Ti-Verhältnis von 300 gegenüber CpTiCl₃/MAO zu beobachten. Bei höheren Verhältnissen ist die Zunahme etwas geringer, so führt der Einsatz von DIBALF bei einem Al:Ti-Verhältnis von 1500 nur zu einer Steigerung von 45 %.

Auch diese Ergebnisse lassen sich qualitativ mit denen der Katalysatorsysteme CpTiF₃/MAO und CpTiCl₃/MAO vergleichen. Unter diesen Bedingungen ist aufgrund der größeren Wirksamkeit möglicher Katalysatorgifte bei erhöhten Temperaturen die optimale Polymerisationsaktivität zu höheren Al:Ti-Verhältnissen verschoben (vgl. Kapitel 8.3.2). Das optimale Al:Ti-Verhältnis für CpTiF₃/MAO liegt hier bei 400 ¹²⁰, während sich bei

CpTiCl₃/MAO das Optimum bei einem Al:Ti-Verhältnis oberhalb 5000 befindet. Ebenso ist der Bereich vergrößert, in welchem CpTiF₃/MAO eine höhere Aktivität als das vergleichbare chloresubstituierte Katalysatorsystem aufweist. Bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C ist das fluorierte System bis hin zu einem Al:Ti-Verhältnis von 2000 aktiver als CpTiCl₃/MAO. Bei hohen Al:Ti-Verhältnissen ist aufgrund der erhöhten thermischen Beweglichkeit die Koordination überschüssigen MAOs geschwächt, so dass Verdrängungsreaktionen, welche das Fluorid aus der Nähe des aktiven Zentrums entfernen, weniger stark in Erscheinung treten.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Beobachtungen zur *in situ*-Fluorierung bei 50 °C wider. Bei allen durchgeführten Experimenten lässt sich durch die Zugabe von DIBALF die Polymerisationsaktivität steigern, wobei auch hier die Aktivitäten bei niedrigen Al:Ti-Verhältnissen nur einen Bruchteil der entsprechenden Aktivität von CpTiF₃/MAO erreichen. Mit zunehmendem Al:Ti-Verhältnis gleichen sich die Aktivitäten von CpTiCl₃/MAO/DIBALF und CpTiF₃/MAO aufgrund des größeren Überschusses an DIBALF gegenüber dem Titanocen und somit des höheren Umsatzes der beiden Komponenten an.

Die unter Zugabe von DIBALF dargestellten Polymere wurden hinsichtlich ihrer Molmassen untersucht. Eine Übersicht der Gewichtsmittel ist in Abbildung 8-18 dargestellt.

Gewichtsmittel der mit DIBALF dargestellten Polymere

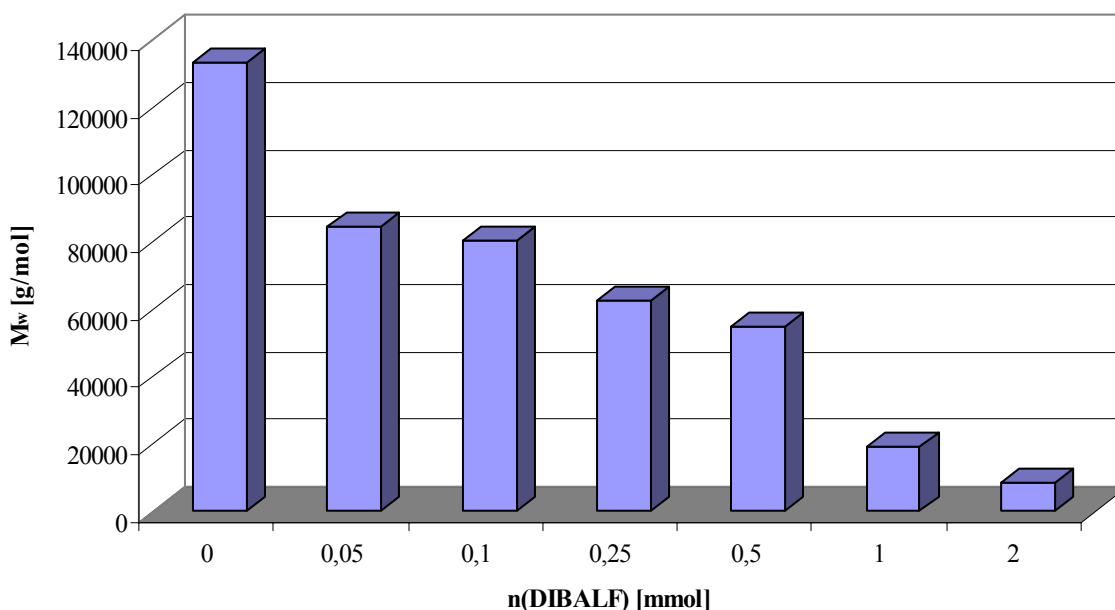


Abbildung 8-18

Gewichtsmittel der dargestellten Polymere in Abhängigkeit von der eingesetzten Stoffmenge an DIBALF

Polymerisationsbedingungen (CpTiCl₃):

T_p = 30 °C, t_p = 30 min;

Al:Ti = 300,

m(MAO) = 145 mg,

V_{ges} = 150 ml,

c(Styrol) = 1,04 mol/l

Mit zunehmender Konzentration an DIBALF ist eine Abnahme der Molmasse der resultierenden Polymere zu beobachten. Diese ist auf eine Zunahme von Übertragungs- und Abbruchreaktionen wie der σ -Bindungsmetathese oder Alkylgruppenaustausch zurückzuführen, welche durch DIBALF verursacht wird. Solche das Kettenwachstum terminierende Reaktionen sind insbesondere im Beisein von Aluminiumalkylen wie TIBA oder TMA bei der Polymerisation bekannt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von DIBALF zu TIBA ist ein analoges Reaktionsverhalten anzunehmen. Die Molmassenverteilung ist von der Zugabe von DIBALF nicht wesentlich betroffen. Sie liegt etwa bei 2, was ein Hinweis dafür ist, dass die aktive Spezies selbst nicht vom DIBALF verändert wird und somit ein single site Katalysator vorliegt.

Ein ähnliches Verhalten der Gewichtsmittel ist bei den bei 50 °C erhaltenen Polymeren zu beobachten. Die Zugabe von 0,5 mmol DIBALF unter den in Tabelle 10 genannten

Bedingungen führt zu einer Absenkung des Gewichtsmittels um ein Drittel von 59 000 g/mol für $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ auf 37 000 g/mol für $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$.

Das Schmelzverhalten der unter Beigabe von DIBALF dargestellten Polymere ist im wesentlichen durch die Molmassen der Polystyrole bestimmt. Eine Übersicht der Schmelz- und Glasübergangstemperaturen ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11 **Übersicht des Schmelzverhaltens der mit DIBALF dargestellten Polymere**

Katalysator	T_p [°C]	DIBALF [mmol]	T_m [°C]	T_g [°C]	M_w [g/mol]
CpTiF_3	30	0	262	101	171 000
CpTiCl_3	30	0	261	102	133 000
CpTiCl_3	30	0,05	260	99	85 000
CpTiCl_3	30	0,1	260	100	80 000
CpTiCl_3	30	0,25	261	99	62 000
CpTiCl_3	30	0,5	261	99	56 000
CpTiCl_3	30	1	257	93	19 000
CpTiCl_3	30	2	252	86	9 000

Mit zunehmender DIBALF-Konzentration ist ein Abfallen sowohl der Schmelz- als auch der Glasübergangstemperaturen zu beobachten. Dieses Verhalten korreliert mit der fallenden Molmasse der Polymere. Bei niedrigen Mengen an DIBALF im Ansatz bis zu 0,5 mmol ist kein signifikanter Einfluss auf das Schmelzverhalten zu beobachten, wird die Konzentration darüber hinaus erhöht, werden die Polymerketten so kurz, dass neben der sinkenden Schmelzpunkte sich die Beweglichkeit der Polymerkettensegmente erhöht und somit die Glasübergangstemperaturen ebenfalls fallen.

8.6.5. Styrolpolymerisation mit Indenylhalbsandwichtitanocenen/MAO/DIBALF

Die Polymerisationsergebnisse des Katalysatorsystems $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ ergaben die Basis für weitergehende Versuche mit höher substituierten Halbsandwichkatalysatoren. Der Einfluss von DIBALF wurde exemplarisch an einigen indenylsubstituierten Halbsandwichtitanocenen untersucht. Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12 **Übersicht der Polymerisationsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses von DIBALF auf die Styrolpolymerisation mit indenylsubstituierten Halbsandwichtitanocenen**

Polymerisationsparameter

Katalysatoren	IndTiCl ₃ , [1-(β-Naph)Ind]TiCl ₃ , [2-(α-Naph)Ind]TiCl ₃
Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	150 ml
Monomerkonzentration	1,04 mol/l
n(Kat)	$1,88 \cdot 10^{-6}$ mol
n(DIBALF)	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ mol
m(MAO)	145 mg
Al:Ti-Verhältnis	300
Polymerisationstemperaturen	30 °C, 50 °C
Polymerisationsdauer	30 min

Die Polymerisationsaktivitäten der untersuchten Katalysatoren unter Zugabe von DIBALF bei Polymerisationstemperaturen von 30 °C und 50 °C sind in Abbildung 8-19 graphisch

dargestellt und mit den jeweiligen Aktivitäten der Katalysatoren ohne Einsatz eines Fluorierungsmittels verglichen.

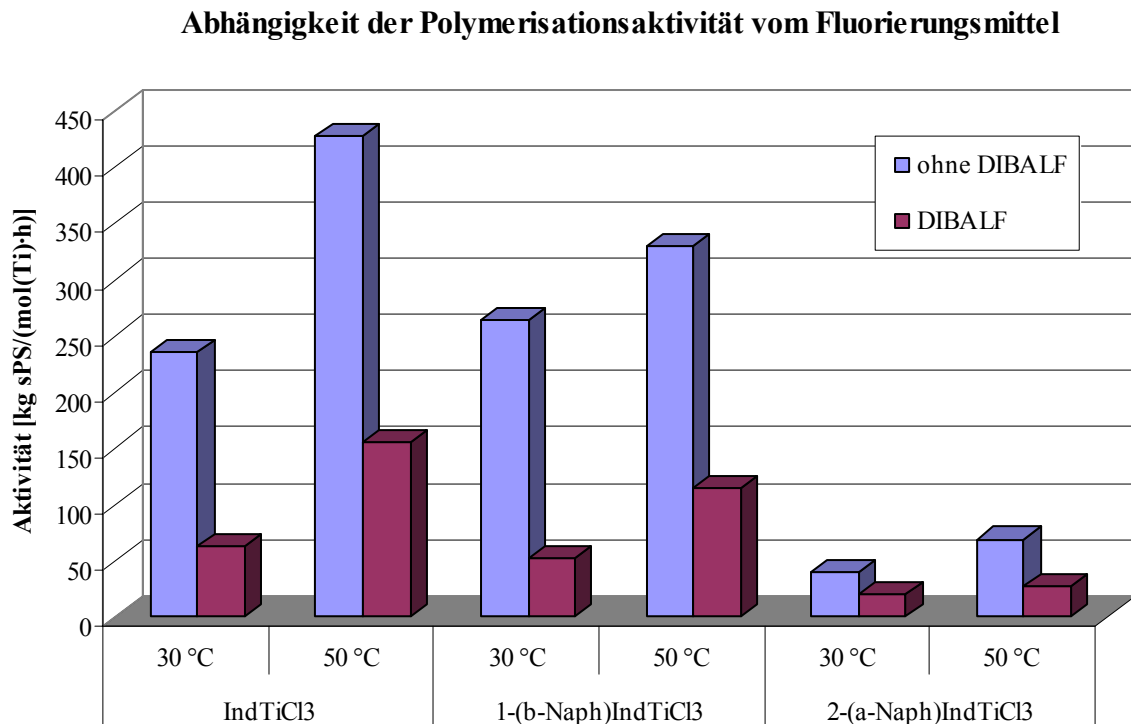


Abbildung 8-19

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit des Fluorierungsmittels

Polymerisationsbedingungen:

$t_p = 30 \text{ min}$; $\text{Al}:\text{Ti} = 300$,

$n(\text{DIBALF}) = 0,5 \text{ mmol}$

$m(\text{MAO}) = 145 \text{ mg}$, $V_{\text{ges}} = 150 \text{ ml}$,

$c(\text{Styrol}) = 1,04 \text{ mol/l}$

Es zeigt sich durchweg, dass der Einsatz von DIBALF unabhängig von der Polymerisationstemperatur zu einer starken Abnahme der Aktivität führt. Ein möglicher Grund für das im Vergleich zu $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ abweichenden Verhalten könnte im erhöhten sterischen Anspruch der Halbsandwichkomplexe liegen, welcher bereits bei relativ niedrigen Konzentrationen des Alkylaluminiumfluorids zu einer bevorzugten Koordination von DIBALF unter Verdrängung von MAO führen kann. Dies würde bedeuten, dass eine Senkung der eingesetzten Menge an DIBALF zu besseren Aktivitäten und unter Umständen zu den gewünschten Aktivitätssteigerungen führen könnte.

Eine weitere Erklärung für das Absinken der Polymerisationsaktivität könnte in einer veränderten Reaktivität der Halbsandwichkomplexe bezüglich ihrer Reduzierbarkeit liegen.

Der Einsatz von DIBALF könnte dabei zu einer verstärkten Reduktion der Titanzentren auf Oxidationsstufen führen, welche nicht polymerisationsaktiv sind. Eine Analyse der Oxidationszustände des Titans könnte Aufschluss über diese Annahme bieten.

Zur Überprüfung der These der verstärkten DIBALF-Koordination wurden exemplarisch Versuche mit IndTiCl_3 zur Ermittlung der optimalen Stoffmenge an DIBALF analog den Polymerisationsbedingungen auf Tabelle 10 durchgeführt. Die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ von der zugegebenen Menge an DIBALF ist in Abbildung 8-20 graphisch dargestellt.

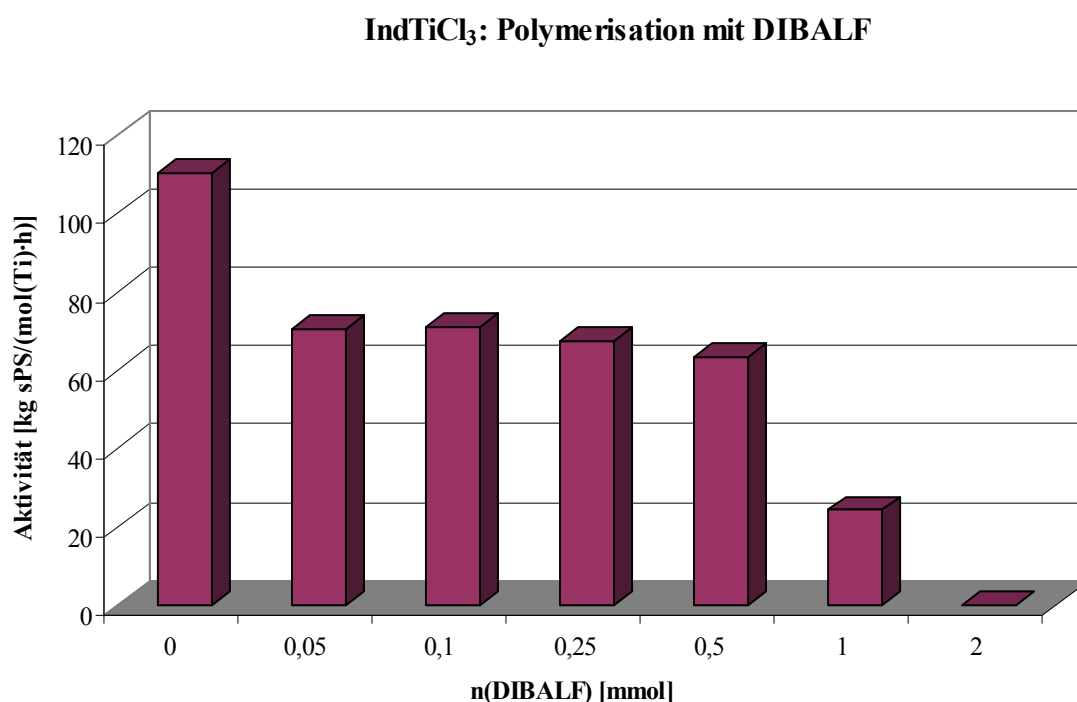


Abbildung 8-20

Vergleich der Aktivitäten in Abhängigkeit zur eingesetzten Menge an DIBALF. Polymerisationsbedingungen:

$T_p = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $t_p = 30\text{ min}$;

$\text{Al}:\text{Ti} = 300$,

$m(\text{MAO}) = 145\text{ mg}$,

$V_{\text{ges}} = 150\text{ ml}$,

$c(\text{Styrol}) = 1,04\text{ mol/l}$

Die Zugabe von DIBALF zum Katalysatorsystem $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ führt unabhängig von der beigefügten Stoffmenge zu einer Reduzierung der Polymerisationsaktivität. Darin unterscheidet sich dieser Katalysator ganz wesentlich zum System $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{DIBALF}$ (vgl. Abbildung 8-15), welches bei einer Zugabe von bis zu 0,5 mmol DIBALF eine

Steigerung der Aktivität aufweist. Die Ergebnisse der mit IndTiCl_3 durchgeführten Experimente sind damit ein Indiz für die stärkere Wechselwirkung des DIBALF mit dem indenylsubstituierten Halbsandwichkomplex, welche hemmend auf die aktive Spezies wirkt.

Ein weiterer Hinweis auf die stärkere Wechselwirkung des DIBALF mit dem Titankomplex liegt in der Farbänderung der aktivierten Katalysatorlösung, welche sich mit zunehmender Konzentration des Alkylaluminiumfluorids immer stärker entfärbt und bei einer DIBALF-Menge von 2 mmol im Ansatz nur noch blassgelb ist. Die unbehandelte Katalysatorlösung hingegen ist von dunkelbrauner Färbung.

Die stärkere Wechselwirkung des DIBALF mit dem Halbsandwichkatalysator kann zum einen dadurch hervorgerufen werden, dass überschüssiges DIBALF aufgrund des elektronenreicheren Indenylliganden stärker am aktiven Titanzentrum koordiniert und damit das MAO als Gegenion der aktiven Spezies verdrängt. Die Wechselwirkung des DIBALF mit dem Titanzentrum könnte dabei sogar so weit gehen, dass der Indenylligand abgespalten werden könnte.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Indenyltitantrichloride die Koordinationssphäre durch die Koordination von DIBALF so sehr abgeschirmt wird, dass die Aktivierung des Katalysatorprecursors mit MAO gehemmt wird und daher weniger polymerisationsaktive Zentren entstehen.

Darüber hinaus kann DIBALF als Reduktionsmittel den Titankomplex auf Oxidationsstufen reduzieren, welche nicht polymerisationsaktiv sind.

Zur Untersuchung der Oxidationsstufen der aktivierten Titanspezies kam ein titrimetrisches Verfahren zum Einsatz, welches ursprünglich zur Titananalytik von heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelt wurde^{121,122}. Dabei wird die mit MAO und variierenden Anteilen an DIBALF aktivierte Metallocenlösung unter unterschiedlichen kontrollierten Bedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure beziehungsweise mit Ammoniumeisen(III)sulfatlösung unter Sauerstoffausschluss hydrolysiert und durch Titration mit 0,1 N Kaliumdichromatlösung die Anteile an Titan(II) und Titan(III) bestimmt. Durch Relation zur Metallocenkonzentration kann somit auch der Anteil an Titan(IV) ermittelt werden.

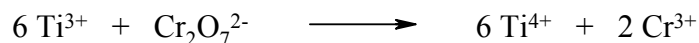
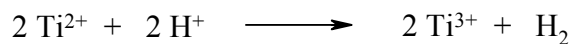


Abbildung 8-21 Bestimmung der reduzierten Titanspezies (entsprechend der Summe von Ti(II) und Ti(III)) durch saure Oxidation von Ti(II) und anschließender Redox Titration mit Dichromat

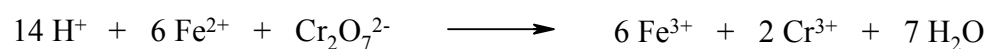
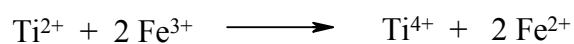
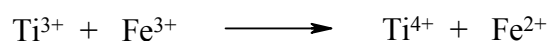


Abbildung 8-22 Bestimmung der Reduktionsäquivalente der Titanspezies durch Oxidation mit Eisen(III) und anschließender Redox Titration mit Dichromat

Die zur Titanbestimmung angesetzten Katalysatorlösungen wurden den Polymerisationsbedingungen von Abbildung 8-19 nachempfunden und den für die Titration erforderlichen Stoffmengen an Metalloren angepasst. Eine Übersicht der Parameter ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13 Parameter zur dichromatometrischen Bestimmung der Titanspezies**Titrationparameter**

Katalysatoren	CpTiCl ₃ , IndTiCl ₃
Lösungsmittel	Toluol
Gesamtvolumen	70 ml
n(Kat)	$2,09 \cdot 10^{-4}$ mol
n(DIBALF)	$1,1 \cdot 10^{-2}$ mol
m(MAO)	3,2 g
Al:Ti-Verhältnis	300
Temperatur	21 °C (Raumtemperatur)

Es wurden Titrationen zur Bestimmung der Konzentrationen des Titans in seinen verschiedenen Oxidationsstufen in Abhängigkeit von der Zugabe von DIBALF für CpTiCl₃ und IndTiCl₃ bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Titrationsergebnisse sind in Abbildung 8-23 graphisch dargestellt.

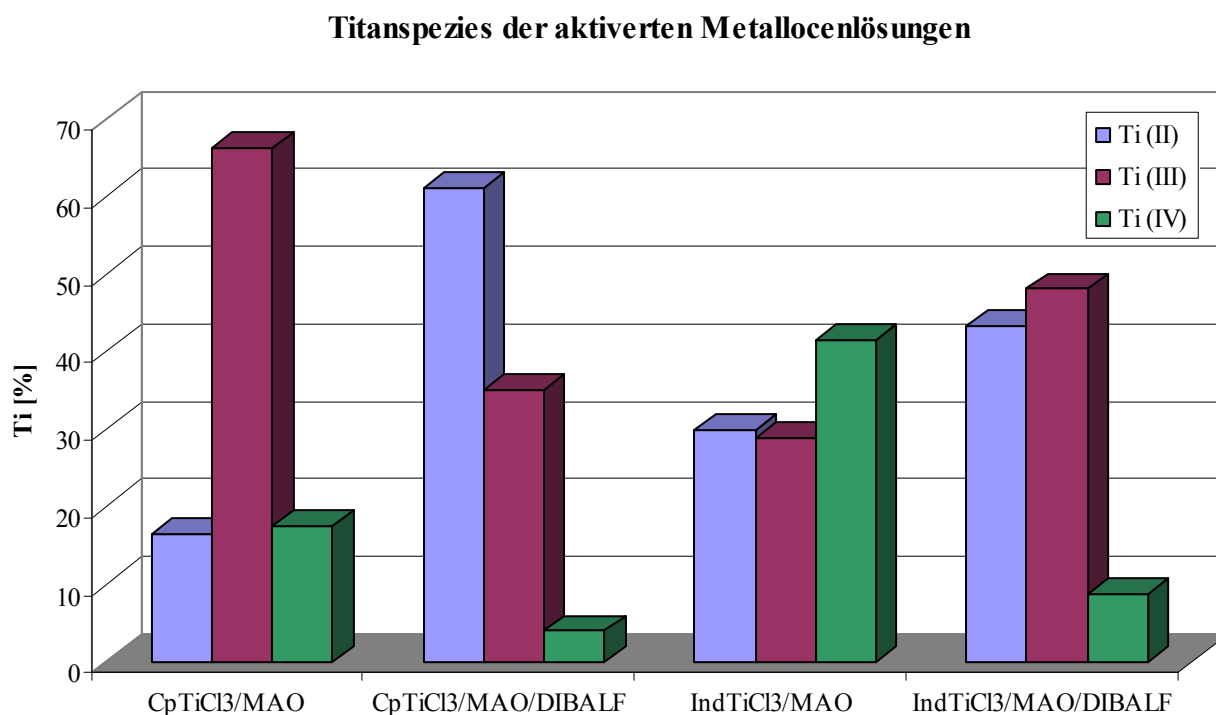


Abbildung 8-23 **Anteile der verschiedenen Titanspezies der aktivierten Katalysatorlösungen in Abhängigkeit von der Zugabe von DIBALF**

Katalysatorzusammensetzung:

Al:Ti = 300,
 $n(\text{Metallocen}) = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol},$
 $n(\text{DIBALF}) = 11 \text{ mmol},$
 $m(\text{MAO}) = 3,2 \text{ g}$

Es lässt sich unabhängig vom Katalysator beobachten, dass die Zugabe von DIBALF zu einer verstärkten Verringerung der Titan(IV)-Konzentration führt. Jedoch wird dabei auch ein nicht unbeträchtlicher Teil des Titans zu Ti(II) reduziert.

Dennoch führt die Zugabe von DIBALF zu CpTiCl₃ zu einer Aktivitätssteigerung des Katalysators, während die Ti(III)-Konzentration des Systems abnimmt und die Titan(II)-Konzentration stark ansteigt. Für die Verbindung IndTiCl₃ ist sogar eine Aktivitätsabnahme bei Zugabe von DIBALF zu beobachten, obwohl die Konzentration von Ti(III) ansteigt. Da als polymerisationsaktive Spezies ein kationischer Komplex der Oxidationsstufe (+III) angenommen wird, scheinen die Ergebnisse auf den ersten Blick im Widerspruch zu den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen zu stehen.

Allerdings gibt die Verteilung der Oxidationsstufen des Titans keinen Aufschluss über die Koordinationssphäre der Titanzentren und damit die Konzentration der polymerisationsaktiven Spezies, so dass die Ursache für die unterschiedliche Aktivitätsentwicklung der Katalysatoren unter dem Einfluss von DIBALF in den elektronischen Eigenschaften und Wechselwirkungen der Ligandensphäre mit dem Titanzentrum zu suchen ist.

Die Analyse der aktivierten Titanocenlösungen zeigt daher, dass der Oxidationszustand der Titanspezies zwar durch die Zugabe von DIBALF beeinflusst wird, dieser jedoch nicht allein für das Aktivitätsverhalten des Katalysators verantwortlich ist. Vielmehr spielen hier andere Einflüsse eine entscheidendere Rolle, wie zum Beispiel die Stärke der Koordination des DIBALF am Halbsandwichkomplex und die Rolle des sterischen Anspruchs der Ligandensphäre bezüglich der Aktivierung des Katalysators mit MAO.

9. Diskussion und Ausblick

Die systematische Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Halbsandwichtitanocenkatalysatoren ergibt einen guten Einblick in die Zusammenhänge zwischen dem Substitutionsmuster der Komplexe und den Auswirkungen auf die Katalysatorreaktivität und die Eigenschaften der erhaltenen Polymere. Die Variation des stationären und des mobilen Liganden erlaubt eine Aussage über mechanistische Aspekte der Polymerisationsreaktion, wie den Einfluss von elektronischen und sterischen Ligandeffekten auf die zur Aktivierung benötigte MAO-Menge oder die Stabilisierung der aktiven Katalysatorspezies unter Reduktion von Abbruchreaktionen.

Die Optimierung des Al:Ti-Verhältnisses bleibt auch zukünftig ein wichtiger Aspekt bei der weiteren Entwicklung neuer Katalysatoren für die syndiospezifische Styrolpolymerisation. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass nicht nur der mobile Ligand einen Einfluss auf das Aktivitätsverhalten in Abhängigkeit vom Al:Ti-Verhältnis hat, sondern auch der stationäre Ligand, wenn auch in weniger starkem Maße. Es lassen sich daraus Anhaltspunkte zur weiteren Verbesserung von zukünftigen Katalysatorstrukturen ableiten.

So zeigen sich für die stationären Liganden solche mit möglichst großen delokalisierten Elektronensystemen und nicht zu starkem sterischem Anspruch in der Koordinationssphäre des Titanzentrums als ideal für Katalysatorsysteme mit sowohl hoher Polymerisationsaktivität als auch günstigem Aktivierungsverhalten bezüglich des optimalen Al:Ti-Verhältnisses.

Eine weitere Struktur-Wirkungsbeziehung ist in der Position der Substituenten am stationären Liganden zu erkennen. Die Einführung von Substituenten in 2-Position zeigte aufgrund der verbesserten Elektronendelokalisation am stationären Liganden einen positiven Effekt bezüglich der Polymerisationsaktivität und der Molmasse der entstehenden Polymere im Vergleich zu den analogen Katalysatoren mit Substitution an 1-Position. Die Aktivitätssteigerungen waren besonders hoch im Vergleich der phenylsubstituierten Komplexe, während bei den Molmassen der 2- β -naphthylsubstituierte Katalysator positiv hervortrat.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt bei der Katalysatoroptimierung ist die Langzeitstabilität der aktiven Spezies, welche die Effizienz eines Katalysators maßgeblich mit beeinflusst. Hier führt der Einsatz von Halbsandwichtitanocenen mit stationären Liganden, welche große delokalisierte Elektronensysteme und Substituenten mit positivem induktivem Effekt

enthalten, ebenfalls zu einer Erhöhung der Langzeitstabilität der Katalysatoren. Dies lässt sich auf die geringere Neigung der aktiven Zentren zur irreversiblen Deaktivierung zurückführen.

Wahrscheinlich spielt hierbei die aromatische Stabilisierung von Koordinationszuständen, bei welchen die Haptizität aufgrund von Ringslippage erniedrigt wird, eine wesentliche Rolle. Durch die η^3 -Koordination des Indenylliganden würde eine Öffnung der Katalysatorstruktur stattfinden, welche eine Reaktivierung des Katalysators durch MAO erleichtern könnte. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse und –winkel solcher Komplexe mit erniedrigter Haptizität könnte diesbezüglich zu neuen Erkenntnissen führen.

Zur weiteren Erhöhung der Langzeitstabilität der Katalysatoren gibt es neben der Stabilisierung der aktiven Spezies durch geeignete stationäre Liganden die Möglichkeit, Reaktivatoren einzusetzen, welche die in Abbildung 8-5 gezeigte inaktive Spezies I^2 , die nicht mit MAO reaktiviert werden kann, wieder in den Polymerisationszyklus zurückzuführen vermögen¹²³.

Der Einfluss des mobilen Liganden auf die Effizienz der Katalysatoraktivierung ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt, welcher großen Spielraum für zukünftige Untersuchungen bietet. Die Weiterentwicklung von Substanzen zur *in situ*-Fluorierung von Halbsandwichtitanocenen bietet hierbei den Vorteil der einfachen Handhabung und der Kostensenkung, da dadurch ein Syntheseschritt eingespart werden kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reagenzien zur Fluorierung der Halbsandwichkomplexe haben eine unterschiedliche Reaktivität gezeigt. Dabei hat von ihnen nur DIBALF einen größeren positiven Einfluss auf die Polymerisationsaktivität von $CpTiCl_3/MAO$ bewirken können. Allerdings führte der Einsatz von DIBALF nicht zu einer Aktivitätssteigerung für das System $IndTiCl_3/MAO$.

Es stellt sich die Frage nach dem Reaktionsverhalten des DIBALF, ob überhaupt eine Halogensubstitution am Halbsandwichtitanocen stattfindet oder es nur zur Koordination des Alkylaluminiumfluorids am Titanzentrum kommt. Zum Beispiel bedingt die chemische Ähnlichkeit von DIBALF zum halogenfreien TIBA, welches in der Lage ist, Kettenübertragungsreaktionen zu initiieren, den Abfall der Molmassen der dargestellten Polystyrole. Ansonsten zeigt die titrimetrische Analyse, dass durch die Zugabe von DIBALF die Reduktion des Titans verstärkt wird, dies aber nicht zwangsläufig durch den Halogenidaustausch geschehen muss, sondern auch durch das DIBALF selbst geschehen kann.

Einen Aufschluss über die Koordinationszustände des DIBALF beziehungsweise des Fluorids und des Halbsandwichkomplexes kann die Analyse des Katalysatorgemischs mittels ^{19}F -, ^{27}Al - und ^{49}Ti -NMR liefern. Die Variation der Struktur des Alkylaluminiumfluorids, z.B. der Einsatz von Monoalkylaluminiumdifluoriden oder die Einführung alternativer Alkyl- oder Arylsubstituenten könnte einen Einfluss auf die Reaktivität und die Neigung zu Alkylübertragungsreaktionen haben.

Die titrimetrische Untersuchung der Katalysatorlösungen ergab keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe der Titanspezies und der Polymerisationsaktivität der Katalysatoren.

Zwar wird angenommen, dass die aktive Spezies ein Ti(III)-Komplex ist¹²⁴, aber es wurden auch Titan-Katalysatoren unterschiedlicher Oxidationsstufen (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+}) eingesetzt¹²⁵, welche ebenfalls Styrol polymerisieren konnten. Außerdem entsteht bei der Verwendung von $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ ein aktiver Katalysator, obwohl die Bildung von Ti(III) hier nicht nachgewiesen werden konnte¹²⁶. Die Möglichkeit, dass andere Oxidationsstufen des Titans für die Polymerisationsaktivität verantwortlich sein können, muss weiterhin in Betracht gezogen werden.

Ein weiterer Ansatz für zukünftige Untersuchungen wäre die Entwicklung alternativer Fluorierungsmittel für die Halogenidsubstitution an Halbsandwichtitantrichloriden. Allerdings müssen diese Fluorierungsreagenzien eine Reihe von Eigenschaften besitzen, so wie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, ausreichend niedrige Toxizität im hydrolysierten Zustand und eine ausreichende Lewisacidität. Außerdem sollte das Fluorierungsmittel möglichst ein nicht zu hartes Zentralatom enthalten, um eine ausreichende Transhalogenierung des Halbsandwichkomplexes gewährleisten zu können. Hier könnten zum Beispiel Trialkylfluorsilane einen positiven Einfluss entwickeln.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeines

Der Umgang mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen macht ein Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre mittels Schlenck-Technik erforderlich. Dazu wurden alle Arbeiten außer der Polymeraufarbeitung und der Polymeranalytik unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch an einer Ölpumpe evakuiert, mittels eines Heißluftföns beziehungsweise eines Thermostaten erhitzt und anschließend mehrfach mit Argon gespült. Spritzen und Kanülen wurden vor ihrem Gebrauch mehrfach mit Argon gespült. Die Handhabung von geöffneten Glasgeräten geschah im Argongegenstrom, um ein Eindringen von Luft zu verhindern.

10.2. Verwendete Chemikalien

10.2.1. Chemikalien

Das Gefährdungspotential der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurde den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen. Eine Übersicht der Sicherheitsdaten der eingesetzten Chemikalien ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14 Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffe

Chemikalien	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Benzophenon	N	50/53	61
Bortrifluorid-Diethyletherkomplex	T	20/22-34-48/23-52	6.3-26-36/37/39-45-61
Brombenzol	Xi, N	10-38-51	61
1-Bromnaphthalin	Xn	43-20/22-36/37/38	26-36
2-Bromnaphthalin	-	-	22-24/25

Chemikalien	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
1,2-Dibromethan	T	45-23/24/25- 36/37/38-51/53	53-45-61
<i>n</i> -Butyllithium (1,6M in Hexan)	F, C	11-34-14/15- 48/20-62-51/53	16-26-45- 36/37/39-6-61- 62
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Chloroform-d ₁	Xn	22-38-40- 48/20/22	36/37
DIBALF (1M in Hexan)	F, Xn	14-17-34- 20/21/22	16-26-27-45- 36/37/39
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25- 36/37
Diethylether	F ⁺ , Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
N,N'-Diphenylbenzidin	-	-	22-24/25
Ethanol	F	11	7-16
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20- 51/53-62-65-67	9-16-29-33- 36/37-61-62
2-Indanon	-	-	22-24/25
Inden	-	10-65	23-24/25-62
Iod	Xn, N	20/21-50	23.2-25-61
Iodbenzol	Xn	22	-
Kaliumdichromat	T ⁺ , N	49-46-E21-E25- E26-37/38-41- 43-50/53	53-45-60-61
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Magnesium	F	11-15	7/8-43.6
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-33-36-62

Chemikalien	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Palladium(II)acetat	Xi	41	22-26-39
Petrolether 50/70	F, Xn, N	11-38-48/20- 51/53-62-65-67	16-23.2-24-33- 36/37-61-62
<i>ortho</i> -Phosphorsäure, 85%	C	34	26-36/37/39-45
<i>Iso</i> -Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Salzsäure, 37%	C	24-37	26-36/37/39-45
Styrol	Xn	10-20-36/38	23.2
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂	T ⁺ , N	26/27-51/53	38-45-61
Titantetrachlorid	C	14-34	7/8-26-36/37/39- 45
Toluol	Xn	11-20	16-25-29-33
p-Toluolsulfonsäure	Xi	36/37/38	26-37
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	22	24/25
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29- 36/37/39-45
Trimethylchlorsilan	F, C	11-14-35-37	7/9-16-26- 36/37/39-45

10.2.2. Inertgas

Als Schutzgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996% verwendet, welches mittels einer nachgeschalteten Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde.

10.2.3. Lösungsmittel

Zur Lösung der Halbsandwichverbindungen, des MAO und für die Polymerisationen wurde Toluol (99%) der Firma Merck eingesetzt. Es wurde einige Tage über Kaliumhydroxid-Plättchen vorgetrocknet, filtriert, mehrfach entgast und zur vollständigen Trocknung bzw. zur Entfernung von gelösten Sauerstoffresten durch zwei Säulen geleitet, welche mit Molsieb 4Å und BASF-Katalysator R3-11 gefüllt sind. Auf analoge Art und Weise wurde Hexan der Firma Fluka (96%) getrocknet.

Diethylether (99%) der Firma Merck wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, filtriert, mehrfach entgast, mit Natrium und Benzophenon unter Rückfluss erhitzt, bis der Ansatz eine charakteristische Blaufärbung aufwies. Das Lösungsmittel wurde dann vor dem Einsatz destilliert.

Dichlormethan wurde entgast, drei Tage über Calciumhydrid gerührt und vor Gebrauch destilliert.

10.2.4. Styrol

Es wurde Styrol der Firmen Fluka beziehungsweise Arcos mit einer Reinheit >99% und mit 4-*tert.*-Butylbrenzcatechin als Stabilisator verwendet. Zur Trocknung und zur Abtrennung des Stabilisators wurde das Styrol entgast, mindestens drei Tage über Calciumhydrid gerührt und unter Ölpumpenvakuum kondensiert. Das Styrol wurde zur Vermeidung von wärme- oder lichtinduzierter Polymerisation unter Lichtausschluß bei -18 °C gelagert. Der Rückstand der Kondensation wurde zur Hydrolyse des Calciumhydrids mit Toluol aufgeschlämmt, auf Eis gegossen und über Nacht gerührt.

10.2.5. Methylaluminumoxan (MAO)

Als Cokatalysator für die Styrol-Polymerisationen wurde MAO der Firma Crompton eingesetzt. Dieses wurde als 10%ige toluolische Lösung geliefert, mit einer mittleren Molmasse von 900 g/mol und mit einem Aluminiumgehalt von 5,25 Gew.%, was einem Gehalt von 19,5 mmol Al/g MAO entspricht. Das Lösungsmittel wurde nach Filtration kondensiert, da in Lösung eine langsame Kondensation des MAOs stattfindet und der

TMA-Anteil des MAOs so gesenkt werden kann. Das MAO wurde als Feststoff unter Argon gelagert und für die Polymerisationen fest eingesetzt.

10.2.6. Katalysatoren

Als Katalysatoren fanden die Halbsandwichverbindungen 1-PhIndTiCl₃, 2-PhIndTiCl₃, 1-(α -Naph)IndTiCl₃, 1-(β -Naph)IndTiCl₃, 2-(α -Naph)IndTiCl₃ und 2-(β -Naph)IndTiCl₃ Verwendung, welche im Laufe dieser Arbeit synthetisiert wurden.

Darüber hinaus wurden für die Polymerisationen Cyclopentadienyltitantrichlorid (99 %) und Indenyltitantrichlorid (99 %) der Firma Strem eingesetzt.

Die im Handel erworbenen und die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichverbindungen wurden als toluolische Lösung für die Polymerisationen verwendet. Dabei wurden sie mit einer Konzentration von $1,13 \cdot 10^{-5}$ mol/ml eingesetzt. Die Lösungen wurden bei – 20 °C unter Lichtausschluss gelagert und nur für die kurze Zeit der Verwendung dem Tageslicht ausgesetzt.

10.2.7. Entsorgung

Die Entsorgung gefährlicher Stoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, zum Gefährdungspotential und zur Entsorgung können dem Chemikaliengesetz („Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen“)¹²⁷, der Gefahrstoffverordnung („Verordnung über gefährliche Stoffe“)¹²⁸ und den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen werden.

Lösungsmittel wurden in organisch-halogenhaltige, organisch-halogenfreie und wässrige Systeme getrennt, in den entsprechenden Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Feststoffe, kontaminierte Betriebsmittel und Filtermassen wurden getrocknet und in den dafür vorgesehenen Behältern entsorgt.

Organometallverbindungen und Methylaluminoxan wurden unter aufeinanderfolgender Zugabe von 2-Propanol, Ethanol, Wasser und Salzsäure zersetzt. Die organische und die wässrige Phase wurden getrennt entsorgt.

Chromathaltige Lösungen wurden mit Salzsäure angesäuert und mit Eisen(II)sulfat zu Chrom(III) reduziert. Die resultierende Lösung wurde anschließend als schwermetallhaltige Säure entsorgt.

10.3. Synthese

10.3.1. Darstellung von 3-Phenylinden (1a)

Es wurden 1,85 g (76 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml trockenem Diethylether in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Schutzgas vorgelegt. Dazu wurden in 50 ml Diethylether gelöstes Brombenzol (8,0 ml; 11,93 g; 76 mmol) zugetropft, so dass der Ansatz leicht siedete. Nach Zugabe des Brombenzols wurde unter Rückfluss erhitzt, bis sich ein Großteil des Magnesiums gelöst hatte. Es wurde in 20 ml Diethylether gelöstes 1-Indanon (10 g, 76 mmol) zugetropft, so dass der Ansatz leicht siedete. Es wurde 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach mit wässriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert (8 g NH_4Cl /40 ml Wasser). Nach Zugabe von einigen ml verdünnter Salzsäure (zwecks Lösung des entstehenden Magnesiumhydroxids) wurde die wässrige Phase abgetrennt, diese einmal mit Toluol extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Toluol gelöst, mit einem Spatel p-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde mehrere Stunden mit Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr im Sammler abschied (ca. 70 ml Destillat). Der Ansatz wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser (unter Zugabe von Kochsalz aufgrund von Emulsionsbildung) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es wurde ein zähflüssiges dunkelbraunes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch über Kieselgel 60/Petrolether 50/70 aufgereinigt wurde. Es wurden 11,42 g (59,2 mmol; 76,9 %) 3-Phenylinden (**1a**) erhalten, einem hellgelben Öl.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,27-7,61 (m, 9 Ar-H), 6,57 (t, H^2 , $J_{1,2} = 2,23$ Hz), 3,50 (d, 2 H^1 , $J_{1,2} = 2,23$ Hz).

10.3.2. Darstellung von 3-Phenyl-1-(trimethylsilyl)inden (**1b**)

Eine Lösung von (**1a**) (4,22 g; 21,88 mmol) in 100 ml Hexan wurde auf - 10 °C abgekühlt und mit 1,6 M *n*-Butyllithium in Hexan (13,7 ml; 21,88 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der gelben Suspension wurden bei 0 °C Trimethylchlorsilan (3,0 ml; 2,6 g; 24 mmol) zugefügt, und es wurde erneut über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und im Vakuum ins Trockene eingengt. Es wurden 4,73 g (17,9 mmol; 81,7 %) (**1b**) erhalten, einem gelben Öl.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,17-7,59 (m, 9 Ar-H), 6,67 (d, H^2 , $J_{1,2} = 2,02$ Hz), 3,58 (d, H^1 , $J_{1,2} = 2,02$ Hz), -0,07 (s, -SiMe₃).

10.3.3. Darstellung von (1-Phenylindenyl)titantrichlorid (**1**)

Zu einer Lösung von (**1b**) (4,73 g; 17,9 mmol) in 80 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C in 20 ml Dichlormethan gelöstes Titantrichlorid (2,15 ml; 3,7 g; 19,7 mmol) hinzuge tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen, in 100 ml Dichlormethan aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit 200 ml Hexan versetzt und das Reaktionsprodukt bei - 20 °C kristallisiert. Es wurden 0,69 g (2,0 mmol; 11,1 %) (**1**) erhalten, einem violetten, kristallinen Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,40 – 8,20 (m, 9 Ar-H), 7,39 (d, H^2 , $J_{2,3} = 3,54$ Hz), 7,32 (dd, H^3 , $J_{2,3} = 3,54$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 135,68 (q), 133,59 (q), 131,23 (q), 130,41 (s), 129,63 (s), 129,52 (s), 129,12 (s, Ph-C^{1',5'} oder Ph-C^{2',4'}), 128,74 (s, Ph-C^{1',5'} oder Ph-C^{2',4'}), 127,54 (s), 125,88 (s), 125,32 (q), 121,14 (s), 115,93 (s).

10.3.4. Darstellung von 2-Phenylinden (**2a**)

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Argon 80 ml Triethylamin, 8,8 ml Iodbenzol (16,0 g; 79,4 mmol), 9,7 ml Inden (9,22 g; 79,4 mmol) und 302 mg Palladium(II)acetat 100 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von 200 ml Ethanol gefällt, filtriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 2,5 g (2,5 g; 13,1 mmol; 16,5 %) hellgelber, perlmuttfarbener Kristallblättchen (**2a**) erhalten.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,10-7,65 (m, 9 Ar-H und H^1), 3,77 (s, 2 H^3).

10.3.5. Darstellung von 2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)inden (**2b**)

Zu einer Lösung von (**2a**) (1,00 g; 5,18 mmol) in 100 ml Diethylether wurden bei 0 °C 3,25 ml $n\text{BuLi}$ in Hexan (1,6 M; 5,2 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Lösung wurde bei 0 °C 0,66 ml Trimethylchlorsilan (0,57 g; 5,2 mmol) zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum kondensiert, der Rückstand mit 70 ml Hexan versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde ins Trockene eingeeengt, es wurden 0,87 g (3,3 mmol; 63,7 %) (**2b**) als gelbes Öl erhalten.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,10-7,51 (m, 9-Ar-H), 7,04 (s, H^1), 4,12 (s, H^3), -0,31 (s, $-\text{SiMe}_3$).

10.3.6. Darstellung von (2-Phenylindenyl)titantrichlorid (2)

Eine Lösung von (2b) (0.87 g; 3,3 mmol) in 30 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C mit in 20 ml Dichlormethan gelöstem Titantrichlorid (0,5 ml; 0,85 g; 4,5 mmol) tropfenweise versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum kondensiert, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde erneut eingengt und aus Dichlormethan/Hexan bei – 20 °C umkristallisiert. Es wurden 0.72 g (2) (2,1 mmol; 63 %) als dunkelrote Kristalle erhalten.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,20 – 8,00 (m, 11 Ar-H, H^1 und H^3).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 141,32 (q), 132,66 (q), 132,15 (q, Ind- $\text{C}^{3a,7a}$), 130,69 (s, Ph- $\text{C}^{4'}$), 129,99 (s, 2 Ind-C), 129,13 (s, 2 Ind-C), 127,68 (s, 2 Ind-C), 126,93 (s, 2 Ind-C), 111,61 (s, Ind- $\text{C}^{5,6}$).

10.3.7. Darstellung von 3-(α -Naphthyl)inden (3a)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (1,85 g; 76 mmol) und einigen Iodkristallen (20 mg) in Diethylether wurde eine Lösung von 1-Bromnaphthalin (10,6 ml; 15,8 g; 76 mmol) in 50 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Das Gemisch wurde unter Rückfluss bis zum vollständigen Umsatz des Magnesiums erhitzt. Eine Lösung von 1-Indanon (10,0 g; 76 mmol) in 30 ml Diethylether wurde langsam zugetropft, der Ansatz für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde mit einer wässrigen NH_4Cl -Lösung (8 g in 40 ml) hydrolysiert. Überschüssiges Magnesiumhydroxid wurde mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Toluol extrahiert, die gesammelten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und das so gewonnene gelbe Öl wurde in 150 ml Toluol gelöst. Der Lösung wurde p-Toluolsulfonsäure (0,2 g; 1 mmol) beigelegt und sie wurde mit einem Wasserabscheider 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wurde mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase wurde mit NaSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel 60/Petrolether 50/70

aufgereinigt und ergab 3-(α -Naphthyl)inden (**3a**) als weißen Feststoff (5,5 g; 22,6 mmol; 30 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,05 – 8,10 (m, 11 Ar-H), 6,70 (t, H^2 , $J_{1,2} = 2,35$ Hz), 3,70 (d, 2 H^1 , $J_{1,2} = 2,35$ Hz).

10.3.8. Darstellung von 3-(α -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (**3b**)

Eine Lösung von (**3a**) (1,05 g; 4,33 mmol) in 50 ml Diethylether wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 2,71 ml (4,33 mmol) einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Diethylether versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Suspension wurden 0,56 ml (0,48 g; 4,4 mmol) Trimethylchlorsilan bei 0 °C zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml trockenem Hexan versetzt. Die Suspension wurde zur Abtrennung des Lithiumchlorids filtriert. das Filtrat wurde eingeengt und ergab 1,31 g 3-(α -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (**3b**) (4,17 mmol; 96 %) als gelbes Öl.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,00 – 8,10 (m, 11 Ar-H), 6,79 (d, H^2 , $J_{1,2} = 2,10$ Hz), 3,82 (d, H^1 , $J_{1,2} = 2,10$ Hz); 0,00 (s, $-\text{SiMe}_3$).

10.3.9. Darstellung von [1-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (**3**)

Zu einer Lösung von (**3b**) (1,31 g; 4,17 mmol) in 30 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C 0,48 ml TiCl_4 (0,83 g; 4,4 mmol), gelöst in 20 ml Dichlormethan, zugetropft. Diese Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration wurde das Filtrat eingengt und der erhaltene Feststoff aus CH_2Cl_2 /Hexan bei -20 °C umkristallisiert. Es wurden 0,40 g der Verbindung **3** (1,0 mmol; 24 %), einem violetten Feststoff erhalten.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,21 – 7,79 (m, 11 Ar-H, H^1 und H^2).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 136,03 (q), 133,88 (q), 132,02 (q), 130,95 (q), 130,55 (q), 130,34 (s), 130,28 (s), 130,11 (s), 130,03 (q), 129,72 (s), 128,28 (s), 126,10 (s), 125,35 (s), 124,72 (s), 123,90 (s), 115,36 (s).

10.3.10. Darstellung von 3-(β -Naphthyl)inden (**4a**)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (1,85 g; 76 mmol), MgBr_2 (0,1 g; 0,5 mmol) und 1,2-Dibromethan (0,5 ml) in Diethylether wurde eine Lösung von 2-Bromnaphthalin (15,8 g; 76 mmol) in 50 ml Diethylether tropfenweise zugefügt. Das Gemisch wurde unter Rückfluss bis zum vollständigem Umsatz des Magnesiums erhitzt. Eine Lösung von 1-Indanon (10,0 g; 76 mmol) in 30 ml Diethylether wurde langsam zugetropft, der Ansatz für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde mit einer wässrigen NH_4Cl -Lösung (8 g in 40 ml) hydrolysiert. Überschüssiges Magnesiumhydroxid wurde mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Toluol extrahiert, die gesammelten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, und das so gewonnene gelbe Öl wurde in 150 ml Toluol gelöst. Der Lösung wurde p-Toluolsulfonsäure (0,2 g; 1 mmol) beigelegt und mit einem Wasserabscheider 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wurde mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase wurde mit NaSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt

wurde säulenchromatographisch über Kieselgel 60/Petrolether 50/70 aufgereinigt und ergab 3-(β -Naphthyl)inden (**4a**) als weißen Feststoff (8,73 g; 35,9 mmol; 47 %).

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,40-8,30 (m, 11 Ar-H), 6,70 (t, H^2 , $J_{1,2} = 2,27$ Hz), 3,56 (d, 2 H^1 , $J_{1,2} = 2,27$ Hz).

10.3.11. Darstellung von 3-(β -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (**4b**)

Gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **3b** wurden **4a** (3,95 g; 16,4 mmol), n -Butyllithium (1,6 M; 10,25 ml; 16,4 mmol) und Trimethylchlorsilan (2,1 ml; 1,8 g; 16,6 mmol) umgesetzt. Es wurde **4b** als gelbes Öl erhalten (3,96 g; 12,63 mmol; 77 %).

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,10 – 8,30 (m, 11 Ar-H), 6,80, (d, H^2 , $J_{1,2} = 2,02$ Hz), 3,66 (d, H^1 , $J_{1,2} = 2,02$ Hz), 0,05 (s, $-\text{SiMe}_3$).

10.3.12. Darstellung von [1-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (**4**)

Der Synthesevorschrift für **3** folgend wurden **4b** (3,96 g; 12,63 mmol) und TiCl_4 (1,4 ml; 2,4 g; 12,7 mmol) zu **4** (0,66 g; 1,67 mmol; 13 %) umgesetzt, einem violetten Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,53 – 8,34 (m, 11 Ar-H), 7,51 (d, H^2 , $J_{2,3} = 3,53$ Hz), 7,36 (dd, H^3 , $J_{2,3} = 3,53$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 135,63 (q), 133,49 (q), 133,12 (q), 132,12 (q), 131,31 (q), 131,14 (q), 130,51 (s), 129,57 (s), 129,00 (s), 128,68 (s), 128,46 (s), 127,86 (s), 127,62 (s), 127,42 (s), 126,95 (s), 125,98 (s), 125,83 (s), 121,25 (s), 116,03 (s).

10.3.13. Darstellung von 2-(α -Naphthyl)inden (5a)

Entsprechend der Vorschrift für **3a** wurden Magnesiumspäne (1,85 g; 76 mmol), 1-Bromnaphthalin (10,6 ml; 15,74 g; 76 mmol) und 2-Indanon (10,0 g; 76 mmol) zu **5a** (3,8 g; 1,56 mmol; 5 %) umgesetzt, einem weißen Feststoff.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,10 – 7,95 (m, 11 Ar-H), 7,09 (s, H^1); 3,91 (s, 2 H^3).

10.3.14. Darstellung von 2-(α -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (5b)

Analog der Darstellung von **3b** wurden **5a** (3,8 g; 1,56 mmol), n -Butyllithium (1,6 M, 2,6 ml; 4,1 mmol) und Trimethylchlorsilan (0,52 ml; 0,45 g; 4,1 mmol) zu **5b** (1,05 g; 3,34 mmol; 81 %) umgesetzt, einem gelben Öl.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,20 – 8,70 (m, 11 Ar-H), 7,10 (s, H^3), 4,29 (s, H^1), -0,38 (s, SiMe_3).

10.3.15. Darstellung von [2-(α -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (5)

Der Vorschrift für **3** getreu wurden **5b** (1,05 g; 3,34 mmol) und TiCl_4 (0,5 ml; 0,85 g; 4,5 mmol) zu **5** (0,32 g; 0,8 mmol; 24 %) umgesetzt, einem violetten Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,12 – 7,76 (m, 11 Ar-H), 6,93 (s, H^1 und H^3).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 132,00 (q, $\text{Ind-C}^{3a,7a}$), 130,69 (s), 129,86 (s, $\text{Ind-C}^{1,3}$), 129,43 (s), 129,14 (s), 127,96 (s, $\text{Ind-C}^{4,7}$), 127,87 (q), 127,35 (s), 126,32 (s), 125,85 (q), 125,22 (s), 124,74 (s), 123,64 (q), 121,05 (q), 116,11 (s, $\text{Ind-C}^{5,6}$).

10.3.16. Darstellung von 2-(β -Naphthyl)inden (6a)

Analog der Synthesevorschrift für **3a** wurden Magnesiumspäne (1,17 g; 48,3 mmol), 2-Bromnaphthalin (9,00 g; 43,5 mmol) und 2-Indanon (5,70 g; 43,5 mmol) zu **6a** (3,9 g; 16,1 mmol; 37 %), einem weißen Feststoff, umgesetzt.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,20-8,10 (m, 11 Ar-H und H^3), 3,98 (s, 2 H^1).

10.3.17. Darstellung von 2-(β -Naphthyl)-1-(trimethylsilyl)inden (6b)

Der Vorschrift für **3b** gemäß wurden **6a** (1,62 g; 6,7 mmol), n -Butyllithium (1,6 M; 4,2 ml; 6,7 mmol) und Trimethylchlorsilan zu **6b** (1,55 g; 4,9 mmol; 73 %) umgesetzt, einem gelben Öl.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,10 – 8,20 (m, 11 Ar-H und H^3), 4,27 (s, H^1), -0,28 (s, SiMe_3).

10.3.18. Darstellung von [2-(β -Naphthyl)indenyl]titantrichlorid (6)

Der Synthese von **3** entsprechend wurden **6b** (1,55 g; 4,9 mmol) und TiCl_4 (0,55 ml; 0,95 g; 5,0 mmol) umgesetzt zu **6** (0,27 g; 0,7 mmol; 14 %), einem violetten Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7,0 – 8,4 (m, 11 Ar-H, H^1 und H^3).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 136,72 (q), 134,16 (q), 133,36 (q), 132,94 (q), 132,21 (s), 130,01 (s, Ind- $\text{C}^{1,3}$), 129,00 (s), 128,90 (s), 127,88 (s), 127,66 (s, Ind- $\text{C}^{4,7}$), 127,02 (s), 125,81 (s), 123,80 (q), 122,89 (q), 111,66 (s, Ind- $\text{C}^{5,6}$).

10.4. Polymerisationen

10.4.1. Durchführung der Polymerisationen

Die Polymerisationen wurden in temperierbaren Glasreaktoren mit einem Fassungsvermögen von ca. 200 ml durchgeführt (Abbildung 10-1). Dabei wurden für die Polymerisationen mehrere Reaktoren in Reihe geschaltet. Diese Reaktoren wurden bei 95 °C für mindestens eine Stunde im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Nach mehrmaligem Spülen mit Argon wurden die ausgeheizten Reaktoren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur abgekühlt.

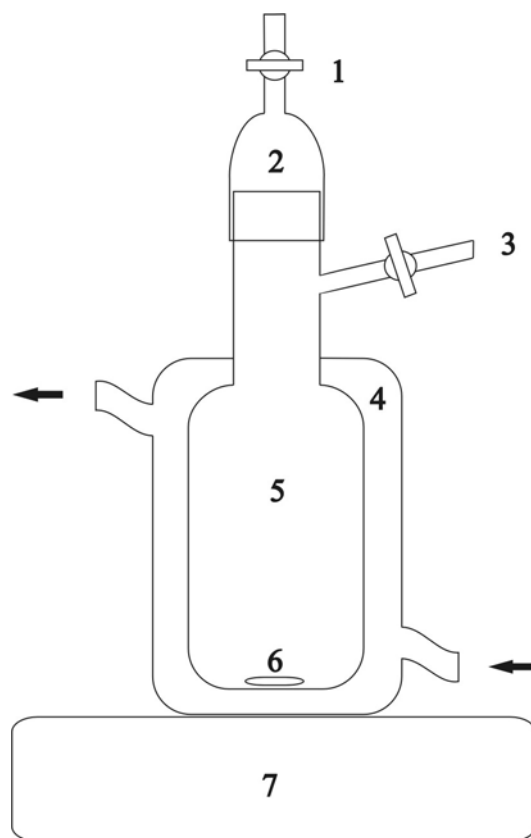


Abbildung 10-1

Reaktorskizze: 1 Einlasshahn für Edukte

3 Argon- und Vakuumanschluss

5 200 ml-Reaktionsraum

7 Magnetrührer

2 Ar-Kappe

4 Temperiermantel

6 Rührmagnet

Die Reaktoren wurden im Argongegenstrom mit Toluol, Styrol und MAO beschickt und die Polymerisation durch Injektion des Katalysators gestartet. Das Beenden der Reaktion geschah nach Ablauf der gewünschten Reaktionsdauer durch Zugabe von 1-2 ml Ethanol.

Die Polymerisationen fanden in einem Gesamtvolumen von 150 ml statt. Dabei wurden die Polymerisationsbedingungen so gewählt, dass der Umsatz möglichst unter 25 % gehalten wurde.

10.4.2. Polymeraufarbeitung

Nach Beenden der Polymerisationen wurden die Polymersuspensionen über Nacht unter Zusatz von ca. 50 ml ethanolischer Salzsäure gerührt. Die weitere Aufarbeitung geschah durch Filtration des bei der Polymerisation ausgefallenen sPS vom Lösungsmittel. Das Polymer wurde mit Toluol und Ethanol gewaschen, vorgetrocknet und abschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

10.5. Analytik

10.5.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den dargestellten Metallocenkomplexen und deren Vorstufen wurden an einem Avance 400 Ultrashield der Firma Bruker durchgeführt.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Ligandenvorstufen und der metallorganischen Verbindungen wurde bei Raumtemperatur in einem 5 mm Invers-Probenkopf BBI 1H-BB ausgeführt. Hierzu wurden die Proben mit 128 Scans bei einem Pulswinkel von 30 ° und einem Delay von 1 s ohne Probenrotation aufgenommen.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der metallorganischen Komplexe wurde bei Raumtemperatur in demselben Probenkopf bei 100,63 MHz durchgeführt. Die Messungen wurden zur Unterdrückung der ^{13}C - ^1H -Kopplungen und zur Erhöhung der Signalintensität Waltz16-entkoppelt mit 4096 Scans bei einem Pulswinkel von 60 ° und einem Delay von 2 s ohne Probenrotation durchgeführt.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymere wurde bei 100 °C mit einer Frequenz von 100,63 MHz durchgeführt. Die Proben wurden hierbei in einem 10 mm Dual-

Probenkopf SEX 13C- gemessen. Die Messungen wurden Waltz16-entkoppelt mit 1024 Scans mit einer Probenrotation von 20 Hz durchgeführt. Dabei betrug der Pulswinkel 60° und der Delay zwischen zwei Pulsen 5 s.

Pro Messung wurden ca. 200 mg Polymer in 4 g 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und mit 0,5 g 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 als Lockmittel versetzt. Die chemische Verschiebung der Signale wurde auf das Triplett-Signal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 bei $\delta = 74,24$ ppm kalibriert.

Die Auswertung aller Spektren erfolgte mit den Programmen Win-NMR von Bruker und SpecView von ACD.

10.5.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Schmelz- und Glasübergangstemperaturen wurden mittels DSC bestimmt. Die Messungen wurden an einem Gerät der Reihe DSC 821[°] der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit *n*-Heptan, Gallium, Indium, Quecksilber und Zink durchgeführt. Es wurden je Messung ca. 10 mg Polymer in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einem passenden Deckel versiegelt. Die Proben wurden in einem Bereich von 30-300 °C bei einer Aufheizrate von 20 °C/min vermessen. Dabei erscheinen Glasübergänge als Stufen, Schmelzpunkte als Maxima und Kristallisationspunkte als Minima. Für die Auswertung wurde die zweite Aufheizrate herangezogen.

10.5.3. GPC-Analytik

Die Bestimmung des Massenmittels M_w und des Zahlenmittels M_n wurde mit einem Waters Alliance GPCV 2000 Hochtemperaturgelpermeationschromatographen durchgeführt.

Die Messungen wurden unter Verwendung folgender Parameter durchgeführt:

Säulen:	Drei HT-Säulen mit 10^6 , 10^4 und 10^3 Å Porendurchmesser
Mobile Phase:	1,2,4-Trichlorbenzol
Temperatur:	140 °C
Flussrate:	1 ml/min
Injektionsvolumen:	0,1 - 0,15 ml
Probenkonzentration:	ca. 0,2 Gew.%

Die Säulenkalibration wurde mit engverteilten Polystyrol-, Polyethen- und Polypropenstandards der Firma PSS durchgeführt. Das Eluat wurde mit einem kombinierten Brechungsindex/Viskositätsdetektor analysiert. Für die Auswertung wurde aber lediglich das Chromatogramm des Refraktometers berücksichtigt.

Für die Messungen wurden ca. 10 mg Polymer in ein Glasvial eingewogen und bei 100 °C in 10 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Dem Lösungsmittel wurde zur Stabilisierung 1 % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol beigelegt. Die Auswertung der Chromatogramme geschah mit der Software Waters Millennium Version 3.20.

Das Prinzip der Trennung der Makromoleküle beruht auf dem unterschiedlichen hydrodynamischen Volumen von Makromolekülen verschiedener Kettenlänge, welches zu einem entsprechend variierenden Retentionsverhalten in der stationären Phase der Trennsäulen führt. Anhand der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = k \cdot M^\alpha$, welche den Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Polymervolumen und der Molmasse beschreibt, lässt sich mit Kenntnis der polymer- und versuchsspezifischen Konstanten k und α die Auswertung der Chromatogramme durchführen.

Für die untersuchten Polymere wurden folgende Konstanten verwendet: $k = 0,0121$ ml/g, $\alpha = 0,707$ für Polystyrol¹²⁹.

10.5.4. Redox titrationen

Zur Bestimmung der Konzentration der verschiedenen Titanspezies wurde eine Methode angewandt, welche auch bei der Analyse der Titanspezies bei Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt wurde¹²¹. Dabei wurde die mit MAO und variierenden Anteilen an Dibutylaluminiumfluorid (DIBALF) aktivierte Metallocenlösung unter unterschiedlichen kontrollierten Bedingungen hydrolysiert und durch Titration mit Kaliumdichromatlösung die Anteile an Titan der Oxidationsstufen +II und +III bestimmt.

Dazu wurden je Titrationsgang 50 ml einer toluolischen MAO-Lösung (3,2 g; 62,5 mmol Al) in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen mit in Hexan gelöstem DIBALF (11 ml; 11 mmol) versetzt. Durch Injektion von 10 ml einer toluolischen Lösung des zu untersuchenden Metallocens ($2,09 \cdot 10^{-4}$ mol; Al:Ti = 300, entspricht 10,0 mg Ti im Ansatz) wurde die Lösung aktiviert und vor der Titration 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Die so erhaltene Katalysatorlösung wurde zur Bestimmung der Oxidationsäquivalente (entsprechend der Summe der Konzentration an $[\text{Ti}^{3+}]$ und $2 \cdot [\text{Ti}^{2+}]$) zunächst mit 15 ml entgastem Wasser und 10 ml einer entgasten 0,1 N Ammoniumeisen(III)sulfat-Lösung oxidiert. Dabei entstehen Eisen(II) und Titan(IV)-Ionen (Abbildung 10-2). Die Suspension wurde bis zur vollständigen Umsetzung gerührt und mit 55 ml 85 %iger, entgaster *ortho*-Phosphorsäure versetzt. Die Lösung wurde mit 2 ml einer Suspension von 1 g N,N'-Diphenylbenzidin in 50 ml Toluol versetzt, auf 70 °C erhitzt, bis sich der Indikator löste und mit 0,1 N entgaster Dichromat-Lösung titriert bis zum Eintreten des Farbumschlags von farblos nach violett.

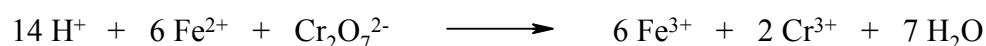
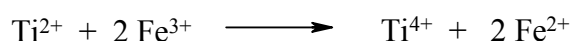
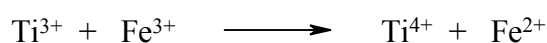


Abbildung 10-2 Bestimmung der reduzierten Titanspezies durch Reduktion von Eisen(III) und anschließende Redox titration mit Dichromat

In einer zweiten Titration wurde die aktivierte Katalysatorlösung mit 30 ml entgastem Wasser hydrolysiert und vorliegendes Titan(II) mit konzentrierter Schwefelsäure zu Titan(III) oxidiert (Abbildung 10-3). Dazu wurde 1 ml einer Lösung von 1 g Natriumdiphenylaminsulfonat in 50

ml Wasser gegeben. Diese Lösung wurde dann durch Redoxtitration mit entgaster 0,1 N Kaliumdichromatlösung bis zum Umschlagspunkt (violett → grün) titriert. Der Verbrauch entspricht der Summe der Stoffmenge an Titan(III) und Titan(II) in der aktivierten Katalysatorlösung.

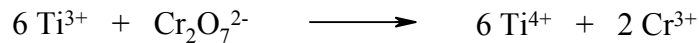
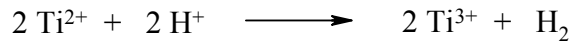


Abbildung 10-3 Bestimmung der reduzierten Titanspezies durch saure Oxidation von Ti(II) und anschließender Redoxtitration mit Dichromat

Die Titrationsen wurden zur Sicherung der Reproduzierbarkeit wiederholt durchgeführt. Anhand der Ergebnisse beider Titrationsmethoden und der vorgegebenen Gesamtkonzentration des Titans im Ansatz lassen sich somit die Konzentrationen von Titan(II) und Titan(III) in der Katalysatorlösung bestimmen.

Die Konzentration an Ti(II) ergibt sich dabei aus der Differenz zwischen den Verbräuchen der beiden Bestimmungsmethoden, während die Titan(III)-Konzentration der Differenz zwischen dem Verbrauch der Bestimmungsmethode durch saure Oxidation (Abbildung 10-3) und der Ti(II)-Konzentration entspricht. Der Ti(IV)-Anteil ergibt sich aus der Differenz der Titangesamtkonzentration und den Konzentrationen der reduzierten Titanspezies.

11. Literaturverzeichnis

- ¹ H.F. Mark (ed.); *Encycl. Polm. Sci. Eng.*; John Wiley and Sons; New York; **1986**; Vol.8; 102 ff.
- ² H.F. Mark (ed.); *Encycl. Polm. Sci. Eng.*; John Wiley and Sons; New York; **1986**; Vol.6; 714 ff.
- ³ H.F. Mark (ed.); *Encycl. Polm. Sci. Eng.*; John Wiley and Sons; New York; **1986**; Vol. 7; 73-127.
- ⁴ W. Kaminsky; *Angew. Makromol. Chem.*; **1995**; 232; 151.
- ⁵ E.W. Fawcett, R.U. Gibson, M.W. Perrin, J.G. Paton, E.G. Williams; *GB Pat. 471590 to ICI*; **1938**; 1362.
- ⁶ *Ullmann's Encyclop. Polym. Sci.*; Vol. A21; **1992**; 489ff, 519ff.
- ⁷ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, H. Breil; *Angew. Chem.*; **1955**; 67; 541.
- ⁸ J. Boor (ed.); *Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press; New York; **1979**.
- ⁹ J.P. Hogan, R.L. Banks (Philips Petroleum Co.); *US Pat. 2,825,72*; CA 52; **1958**; 8621.
- ¹⁰ A. Zletz (Standard Oil); *US Pat. 2,692,275*; CA 49; **1955**; 2777.
- ¹¹ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanti, G. Morglio; *J. Am. Chem. Soc.*; **1955**; 77; 1708.
- ¹² G. Natta, P. Corradini; *Makromol. Chem.*; **1955**; 16; 77.
- ¹³ G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti; *Polym. Sci.*; **1961**; 51; 387.
- ¹⁴ L. Porri, G. Natta, G. Mazzanti; *IT 536.631*; **1955**; CA 53; **1959**; 3756.
- ¹⁵ H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth; *Angew. Chem.*; **1995**; 107; 1225.
- ¹⁶ A. Andersen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, H. Pein, H. Vollmer, H. Sinn; *Angew. Chem.*; **1976**; 88; 396.
- ¹⁷ H. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt; *Angew. Chem.*; **1980**; 92; 396.
- ¹⁸ H. Sinn, W. Kaminsky; *Adv. Organomet. Chem.*; **1980**; 18; 99.
- ¹⁹ F.R.W.P. Wild, M. Wasiacionek, G. Hutter, H.-H. Brintzinger; *J. Organomet. Chem.*; **1985**; 97; 507.
- ²⁰ W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild; *Angew. Chem.*; **1985**; 97; 507.
- ²¹ J.A. Ewen, R.L.Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara; *J. Am. Chem. Soc.*; **1988**; 110; 6255.
- ²² W. Kaminsky, A.Bark; M.Arndt; *Makromol. Chem, Macromol.Symp.*; **1991**; 47; 83.

- ²³ R.T. Sylvester, G. Lancaster, S.R. Besto; *Proceedings of Metallocenes*; Düsseldorf; **1996**; 197.
- ²⁴ Internet: www.basell.com
- ²⁵ L.L. Böhm; *Polymer*; **1978**; 19; 545.
- ²⁶ G. Fink, R. Rottler, C.G. Kreiter; *Angew. Makromol. Chem.*; **1981**; 96; 1.
- ²⁷ H. Sinn, W. Kaminsky; *Adv. Organomet. Chem.*; **1980**; 18; 99.
- ²⁸ P. Cossee; *J. Catalysis*; **1964**; 3; 80.
- ²⁹ E.J. Arlmann; *J. Catalysis*; **1964**; 3; 89.
- ³⁰ P. Cossee, E.J. Arlmann; *J. Catalysis*; **1964**; 3; 99.
- ³¹ F.S. Dyachkovskii, A.K. Shilova, A.E. Shilov; *J. Polym. Sci., Part C: Polm. Symp.*; **1967**; 16; 2333.
- ³² R.F. Jordan; *J. Am. Chem. Soc.*; **1986**; 108; 7410.
- ³³ J.J. Eisch; *Makromol. Chem.*; *Makromol. Symp.*; **1993**; 66; 109.
- ³⁴ H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma; *J. Am. Chem. Soc.*; 114; **1992**; 8687.
- ³⁵ P.J.T. Tait in C.G. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt; *Comprehensive Polymer Science Vol. 4: Chain Polymerization*; Pergamon Press; Oxford; **1989**; 1.
- ³⁶ J.A. Ewen; *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**; 106; 6355.
- ³⁷ E.Y.-X. Chen, T.J. Marks; *Chem Rev.*; **2000**; 100; 4; 1391-1434.
- ³⁸ W. Kaminsky (ed.); *Metallocene Catalysis for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*; Springer Verlag; Berlin; **1999**; 105-122.
- ³⁹ M.R. Mason, J.M. Smith, S.G. Bott, A.R. Barron; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**; 115; 4971.
- ⁴⁰ L. Resconi, L. Bossi, L. Abbis; *Makromolecules*; **1990**; 23; 4489.
- ⁴¹ S. Pasynkiewicz; *Polyhedron*; **1990**; 9; 429.
- ⁴² E. Gianetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi; *J. Pol. Sci.; Polym. Chem. Ed.*; 23; **1985**; 2117.
- ⁴³ H.W. Turner, G.G. Hladky, R.R. Eckman; *J. Am. Chem. Soc.*; **1989**; 111; 2728.
- ⁴⁴ A.J. Warner; in: R.H. Bouny, R.F. Boyer (eds.); *Styrene, Its Polymers, Copolymers, and Derivatives*; Reinhold Publishing Cop.; New York; **1952**; 3. Fitzer-Fritz, LehrbuchMC
- ⁴⁵ H.F. Mark (ed.); *Encycl. Polm. Sci. Eng.*; John Wiley and Sons; New York; **1986**; Vol. 16; 1 ff.
- ⁴⁶ Fitzer-Fritz; *Technische Chemie*; 3. Auflage; Springer Verlag; Berlin; **1989**; S. 420.
- ⁴⁷ H.F. Mark (ed.); *Encycl. Polm. Sci. Eng.*; John Wiley and Sons; New York; **1986**; Vol. 12; 512 ff.

- ⁴⁸ H.F. Mark, N.G. Gaylord (ed.); *Encycl. Polym. Sci. Technol.*; John Wiley and Sons; New York; **1966**; 5; 801 ff.
- ⁴⁹ G. Natta; *J. Polym. Sci.*; **1955**; 16; 143.
- ⁵⁰ Y.V. Kissin, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2. Auflage; Vol. 15; John Wiley and Sons; New York; **1989**; 763.
- ⁵¹ N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi; *Makromolecules*; **1986**; 19; 2464.
- ⁵² N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi (Idemitsu); *EP 210,615*; **1987**; CA 106; **1986**; 177084.
- ⁵³ U. Koch-Reuß; *Kunststoffe*; **1998**; 88; 8; 1139.
- ⁵⁴ Internet: <http://www.dow.com/engineeringplastics/bus/lit/index.htm?lit=2>
- ⁵⁵ N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi; *Makromolecules*; **1988**; 21; 3356.
- ⁵⁶ A. Zambelli, C. Pelleccia, L. Oliva; *Makromol. Chem.; Makromol. Symp.*; **1991**; 48/49; 297.
- ⁵⁷ B.K. Foster, J.C.W. Chien, M.D. Rausch; *Organometallics*; **1996**; 15; 2404.
- ⁵⁸ W. Kaminsky, S. Lenk, V. Scholz, H.W. Rosky, A. Herzog; *Makromolecules*; **1997**; 30; 7647.
- ⁵⁹ A. Herzog, F.Q. Liu, H.W. Rosky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer; *Organometallics*; **1994**; 13; 1251.
- ⁶⁰ T.H. Newman, M.T. Malanga; *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*; **1997**; A34; 1921.
- ⁶¹ U. Bueschges, J.C.W. Chien; *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*; **1989**; 27; 1529.
- ⁶² R. Po, N. Cardì; *Prog. Polym. Sci.*; **1996**; 21; 47.
- ⁶³ L. Oliva, C. Pelleccia, P. Cinquina, A. Zambelli; *Makromolecules*; **1998**; 22; 1642.
- ⁶⁴ A. Zambelli, C. Pelleccia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **1987**; 8; 277.
- ⁶⁵ R.E. Campbell, T.H. Newman, M.T. Malanga; *Macromol. Symp.*; **1995**; 97; 151.
- ⁶⁶ N. Tomotsu, M. Kuramoto, M. Takeuti, H. Maezawa; *Metallocenes '96*; **1996**; 179.
- ⁶⁷ D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. II Blevins, A.C. Campbell, D.L. Lichtenberger; *J. Am. Chem. Soc.*; **1981**; 103; 6839.
- ⁶⁸ E.J. Miller, S.J. Landon, T.B. Brill; *Organometallics*; **1985**; 4; 533.
- ⁶⁹ A. Hafner, J. Okuda; *Organometallics*; **1993**; 12; 949.
- ⁷⁰ P.G. Gassman, W.H. Campbell, D.W. Macomber; *Organometallics*; **1984**; 385.
- ⁷¹ J. Schellenberg, N. Tomotsu; *Prog. Polym. Sci.*; **2002**; 1925.
- ⁷² W. Kaminsky; *Pure Appl. Chem.*; **1998**; 70; 1229.
- ⁷³ W. Kaminsky, S. Lenk; *Macromol. Symp.*; **1997**; 118; 45.
- ⁷⁴ A.J. Pasztor Jr., B.G. Landes, P.J. Karjala; *Thermochim. Acta*; **1991**; 177; 187.

- ⁷⁵ V. Vittoria; *Polym. Commun.*; **1990**; 31; 263.
- ⁷⁶ U. Koch-Reuß; *Kunststoffe*; **1998**; 88; 8; 1139.
- ⁷⁷ Y.S. Sun, E.M. Woo; *Macromolecules*; **1999**; 32; 7836.
- ⁷⁸ Y.S. Sun, E.M. Woo; *Macromol. Chem. Phys.*; **1998**; 199; 2041.
- ⁷⁹ M. Kobayashi, T. Nakaoki; *Makromolecules*; **1989**; 22; 4377.
- ⁸⁰ A. Immirizi, F. de Candia, P. Iannelli, A. Zambelli; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **1988**; 9; 761.
- ⁸¹ V. Vittoria, F. de Candia, P. Iannelli, A. Immirizi; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **1988**; 9; 765.
- ⁸² W. Ma, J. Yu, J. He; *Macromolecules*; **2004**; 37; 18; 6912.
- ⁸³ R. Napolitano, B. Dirozzi; *Macromolecules*; **2003**; 36; 4; 1368.
- ⁸⁴ G. Guerra, M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini; *Makromolecules*; **1990**; 23; 1539.
- ⁸⁵ C. De Rosa, M. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini; *Polm. J.*; **1991**; 23; 1435.
- ⁸⁶ G. Guerra, P. Musto, F.E. Karasz, W.J. Macknight; *Makromol. Chem.*; **1990**; 191; 2111.
- ⁸⁷ C. De Rosa, M. Papacciuolo, M. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini; *Polymer*; **1992**; 33; 488.
- ⁸⁸ R.D. Gorsich; *J. Am. Chem. Soc.*; **1958**; 80; 4744.
- ⁸⁹ R.D. Gorsich; *J. Am. Chem. Soc.*; **1960**; 82; 4211.
- ⁹⁰ A.F. Reid, P.C. Wailes; *J. Organomet. Chem.*; **1967**; 2; 287.
- ⁹¹ C.L. Sloan, W.A. Barber; *J. Am. Chem. Soc.*; **1959**; 81; 1364.
- ⁹² R.J.H. Clark, A.M. Cardoso, S. Moorhouse; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1980**; 1156.
- ⁹³ P. Jutzi, A. Seufert; *J. Organomet. Chem.*; **1979**; 169 ; 373.
- ⁹⁴ P. Jutzi, M. Kuhn; *J. Organomet. Chem.*; **1979**; 173; 221.
- ⁹⁵ G.H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano; *J. Organomet. Chem.*; **1988**; 340; 37.
- ⁹⁶ Organikum; 20. Auflage; **1999**; Wiley-VCH; Weinheim; 541.
- ⁹⁷ T.E. Ready, J.C.W. Chien, M.D. Rausch; *J. Organomet. Chem.*; **1996**; 519(1-2); 21.
- ⁹⁸ P. Foster, J.C.W. Chien, M.D. Rausch; *Organometallics*; **1996**; 2404.
- ⁹⁹ N. Tomotsu, N. Ishihara, T.H. Newman, M.T. Malanga; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **1998**; 128; 167.
- ¹⁰⁰ N. Schneider, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger; *J. Organomet. Chem.*; **1997**; 545-546; 291.

- ¹⁰¹ J.C. Flores, T.E. Ready, J.C.W. Chien, M.D. Rausch; *J. Organomet. Chem.*; **1998**; 562; 11.
- ¹⁰² X. Sun, J. Xie, H. Zhang, J. Huang; *Europ. Pol. J.*; **2004**; 40; 8; 1903.
- ¹⁰³ D.J. Byun, A. Fudu, A. Tanaka, M. Fujiki, K. Nomura; *Macromolecules*; **2004**; 37; 15; 5520.
- ¹⁰⁴ Y.-Y. Lyu, Y. Byun, J.-H. Yim, S. Chang, S.-Y. Lee, L. Pu, S. Lyong, I.-M. Lee; *Europ. Pol. J.*; **2004**; 40; 6; 1051.
- ¹⁰⁵ S. Lenk, *Dissertation*; Universität Hamburg; **1996**; 93.
- ¹⁰⁶ V. Scholz; *Dissertation*; Universität Hamburg, **1998**; 83.
- ¹⁰⁷ D. Fischer, R. Mülhaupt; *J. Organomet. Chem.*; **1991**; 417; C7.
- ¹⁰⁸ P.J.W. Deckers, A.J. Van der Linden, A. Meetsma, B. Hessen; *Europ. Inorg. Chem.*; **2000**; 5; 929.
- ¹⁰⁹ T. Wondimagegn, K. Vanka, Z. Xu, T. Ziegler; *Organometallics*; **2004**; 23; 2651.
- ¹¹⁰ T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler; *Organometallics*; **2004**; 23; 3847.
- ¹¹¹ I. Kawamura, N. Toshima, N. Matsuzaki; *Macromol. Rapid Commun.*; **1994**; 15; 479.
- ¹¹² H. Sato, Y. Tanaka, K. Hatada; *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*; **1983**; 21; 1667.
- ¹¹³ H.N. Cheng, G.H. Lee; *Int. J. Polym. Anal. Charact.*; **1996**; 2; 439.
- ¹¹⁴ J. Xu, J. Ouyang, Z. Fan, D. Chen, L. Feng, Y. Yang; *Polym. J.*; **1998**; 30; 720.
- ¹¹⁵ F. Feil, S. Harder; *Macromolecules*; **2003**; 36; 3446.
- ¹¹⁶ Y. Qian, H. Zhang, X. Qian, L. Huang, C. Shen; *J. Mol. Catal. A*; 129; **2003**; 25.
- ¹¹⁷ X. Qian, J. Huang, Y. Qian; *J. Organomet. Chem.*; **2004**; 689; 9; 1503.
- ¹¹⁸ R.G. Pearson, J. Songstad; *J. Am. Chem. Soc.*; **1967**; 89(8); 1827.
- ¹¹⁹ O. Stojkovic; *Diplomarbeit*; Universität Hamburg; **2000**; 42.
- ¹²⁰ O. Stojkovic; *Diplomarbeit*; Universität Hamburg; **2000**; 40.
- ¹²¹ J.C.W. Chien, S. Weber, Y. Hu; *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*; **1989**; 27; 1499.
- ¹²² J.C.W. Chien, J.-C. Wu, C.-I. Kuo; *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*; **1982**; 20; 2019.
- ¹²³ N.G. Connelly, W.E. Geiger; *Chem. Rev.*; **1996**; 96; 877.
- ¹²⁴ J.C.W. Chien, Z. Salajka, S. Dong; *Macromolecules*; **1992**; 25; 3199.
- ¹²⁵ A. Zambelli, L. Oliva, C. Pellecchia; *Macromolecules*; **1989**; 22; 2129.
- ¹²⁶ H. Kucht, A. Kucht, J.C.W. Chien, M.D. Rausch; *Appl. Organomet. Chem.*; **1994**; 8; 393.
- ¹²⁷ Abfallgesetz vom 27.08.1976, BGBl. I, S. 1410, ber. S. 1501.
- ¹²⁸ Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste; TG Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH, **1991**.

¹²⁹ J. Brandrup, E.H. Immergut (ed.); *Polymer Handbook*; 3rd Edition; **1989**;
John Wiley & Sons; New York

12. Anhang

Publikationen

Stojković, Olivera; Kaminsky, Walter: “Syndiospecific polymerization of styrene with aryl substituted indenyl halfsandwich titanocenes”, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205(3), 357-362.

Lahitte, Jean-Francois; Kaminsky, Walter; Stojković, Olivera; Peruch, Frederic; Lutz, Pierre J.: “Homopolymerization of ω -styryl-polystyrene macromonomers in the presence of CpTiF₃/MAO”, *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25(10), 1010-1014.

Poster

Stojković, Olivera, Kaminsky, Walter: “Syndiospecific polymerisation of styrene with aryl substituted indenyl halfsandwich titanocenes”, Deutsch-Chinesisches Symposium, September 2003, Max-Planck Institut für Kohleforschung, Mülheim an der Ruhr.

Lebenslauf

Name: Olivera Stojković
Geburtsdatum/-ort: 18.02.1975 in Hamburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: jugoslawisch (serbisch)

Schul Ausbildung

1981-1985 Grundschule Seilerstraße, Hamburg
1985-1994 Gymnasium Allee-Altona, Hamburg
06/1994 Allgemeine Hochschulreife

Akademischer Werdegang

10/1994-06/2000 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
09/1996 Zuerkennung des Vordiploms
09/1999-06/2000 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
seit 08/2000 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

Beruflicher Werdegang

10/1995; 10/1996 Betreuung von Studienanfängern des Fachs Chemie im Rahmen der Studieneingangsphase
08/2000-03/2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg,

Olivera Stojković