

**Stereo- und Regioselektivität von chiralen,
alkylsubstituierten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren
bei der Methylalumoxan-aktivierten
Propen-Polymerisation ****

Von *Werner Röhl, Hans-Herbert Brintzinger*,
Bernhard Rieger und Ralf Zolk*

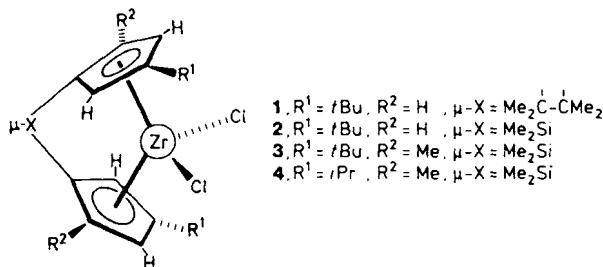
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Isotaktische Polymerisationen von α -Olefinen durch Methylalumoxan-aktivierte, chirale *ansa*-Zirconocen-Kataly-

[*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Dr. W. Röhl
Fakultät für Chemie der Universität
D-7750 Konstanz
Dr. B. Rieger, Dr. R. Zolk
BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

[**] *ansa*-Metallocen-Derivate, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau *E. Barsties* (Universität Konstanz), Dr. *W. Ball*, Dr. *J. Merthes* und Dr. *P. Simak* (BASF AG) für die Polymeranalysen, der BASF AG für Chemikalienspenden sowie Prof. *J. E. Bercaw* (California Institute of Technology) und einem der Gutachter für wertvolle Hinweise. – 18. Mitteilung: *P. Burger*, *H. U. Hund*, *K. Evertz*, *H. H. Brintzinger*, *J. Organomet. Chem.* 378 (1989) 153.

satoren werden seit einiger Zeit intensiv untersucht. Dabei hat man sich jedoch bisher, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen^[1, 2], auf verbrückte Bis(indenyl)- und Bis(tetrahydroindenyl)zirconium-Komplexe beschränkt (siehe z. B.^[3-6, 10-14]). Da weitere Informationen über die für die Stereoselektivität dieser Reaktion maßgeblichen Wechselwirkungen^[3-5] nur aus stärker variierenden Komplexstrukturen zu erschließen sind, haben wir den Verlauf der Propen-Polymerisation unter dem Einfluß der unterschiedlich alkylsubstituierten, axial-symmetrischen *ansa*-Zirconocen-Derivate 1-4^[7] untersucht.



Die Polymerisationen mit dem tetramethylethanoverbrückten Zirconocen-Komplex 1, den dimethylsilanoverbrückten Zirconocen-Komplexen 2-4 und, zum Vergleich, dem ethanoverbrückten Bis(tetrahydroindenyl)zirconium-Komplex 5^[6] wurden bei 50 °C, einem Propendruck von 2 bar und einem Al/Zr-Verhältnis von 300/1 durchgeführt. Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften der mit den Komplexen 1-5 nach Aktivierung mit Methylalumoxan (Al/Zr = 300/1) bei 50 °C und 2 bar Propendruck erhaltenen Polypropen(PP)-Polymere.

| Katalysator | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|
| Reaktionszeit [min] | 120 | 120 | 185 | 45 | 50 |
| Polymerausbeute [g] | 9 | 36 | 79 | 114 | 95 |
| Produktivität | 85 | 355 | 505 | 3000 | 2250 |
| [kg(PP)/(h mol(Zr) p)] | | | | | |
| Schmelzpunkt [°C] | 103 | 128 | 149 | 107 | 85 |
| M_w [a] | 775 | 1981 | 9190 | 4958 | 3153 |
| M_w/M_n | 1.8 | 2.4 | 2.5 | 3.0 | 2.9 |
| Isotaktizität | 62 | 77 | 94 | 73 | 49 |
| [% mmmm-Pentaden] | | | | | |
| <i>n</i> -Propyl-Enden [b] | 3.5 | 2 | 0.6 | 1.5 | 1.5 |
| 2-Propenyl-Enden [b] | 1.5 | 2 | 0.5 | 0.8 | 1.5 |
| 1-3-Fehleinschiebungen [b] | 1.5 | 1.5 | 0.4 | - | 1.5 |

[a] Absolutwerte mit Unsicherheiten von $\pm 20\%$. [b] Intensitäten der ¹³C-NMR-Signale in Prozent der Hauptsignale; außer den Signalen für 2-Propenyl-Endgruppen findet sich ein Satz von Signalen mit variabler Intensität bei $\delta = 17.9, 25.7, 129.1$ und 132.2 .

Die Katalysatoren 1-4 ergaben durchwegs höher isotaktische Polymere als der „klassische“ Katalysator 5. Von den *t*Bu-substituierten Zirconocenen ist der Si-verbrückte Komplex 2 seinem C₂-verbrückten Analogon 1 in bezug auf die Stereoselektivität deutlich überlegen, vermutlich aufgrund seiner höheren Stereorigidität^[8]. Eine noch höhere Isotaktizität mit einer mmmm-Pentaden-Intensität von mehr als 90% (*m* = meso- (= isotaktische) Diade) ergibt der Si-verbrückte Komplex 3, der an jedem Ringliganden außer der *t*Bu-Gruppe in 4-(β -)Position eine Methylgruppe in 2-(α -)Position enthält. Die vergleichsweise geringere Stereoselektivität des Katalysators 4 mit *i*Pr- statt *t*Bu-Substituen-

ten belegt die Bedeutung der Raumerfüllung in β -Stellung der beiden Ringliganden für einen stereochemisch einheitlichen Ablauf der Olefin-Einschiebung.

Ein bemerkenswerter Effekt von α -Methylsubstituenten ist die Unterdrückung von 1-3-Fehleinschiebungen, die auf eine Schwanz-Schwanz-(2-1)-Einschiebung des α -Olefins in die Metall-Polymer-Bindung und die anschließende Isomerisierung der so gebildeten Spezies mit sekundärem Alkyl-liganden^[9] zurückgehen. Diese Fehleinschiebungen finden sich in den mit 1 und 2 erhaltenen Polymeren mit einer Häufigkeit von ca. 1.5%, d. h. etwa gleich häufig wie in den mit dem Katalysator 5 erhaltenen Polymeren^[10-13]. In den mit den α -methylsubstituierten Komplexen 3 und 4 erzeugten Polymeren hingegen sind diese Regio-Irregularitäten so weit unterdrückt, daß ihre Signale nahe an oder unter der Erfassungsschwelle liegen. In dieser Hinsicht sind α -methylsubstituierte Katalysatoren wie 3 und 4 mit heterogenen Ziegler-Katalysatoren vergleichbar, bei denen diese Regio-Irregularitäten nicht zu beobachten sind.

Das Molekulargewicht der mit den Katalysatoren 1-4 erhaltenen Polymere zeigt eine überraschende Korrelation mit der Stereo- und Regioselektivität der Katalysatoren: Komplex 3 erzeugt die mit Abstand längsten und zugleich höchst isotaktischen, Komplex 1 die kürzesten und am wenigsten isotaktischen Polymerketten. Dieser unerwartete Befund läßt sich anhand von Strukturmodellen des reaktiven Zirconocen-Olefin-Alkyl-Kations^[1, 5] erklären:

Die für den Kettenabbruch erforderliche β -H-Verbrückung plaziert die Polymerkette (PI) einer stereo-regulären Einheit in den durch den Ringsubstituenten R¹ besetzten Sektor (Abb. 1 a). Bei hinreichender Größe von R¹ ist deshalb der Kettenabbruch weitgehend unterdrückt, wenn nicht in einer stereo-irregulären Einheit die Positionen von Polymerkette und CH₃-Gruppe am β -C-Atom vertauscht sind oder es sich - in einer regio-irregulären Einheit - um eine CH₂-Gruppe handelt.

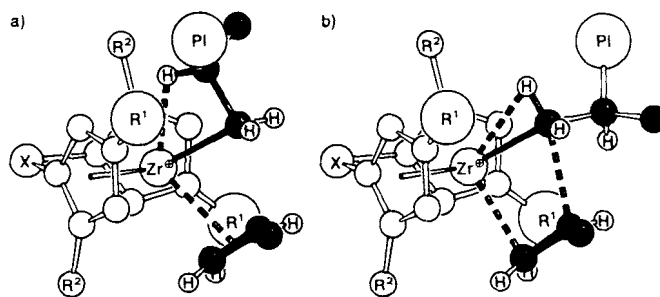


Abb. 1. a) β -agostische Zr-H-Verbrückung als Voraussetzung für die β -H-Ver-schiebung und damit den Kettenabbruch; b) α -agostische Zr-H-Verbrückung führt zur stereo-regulären Olefin-Einschiebung.

Die stereo-reguläre Olefin-Einschiebung dagegen könnte über diejenige agostische Verbrückung eines α -H-Atoms ablaufen^[16], die die Polymerkette in einen freien Sektor des Ligandengerüsts plaziert (Abb. 1 b). Das eintretende Olefin wird dann sowohl durch die Raumerfüllung des Ringsubstituenten R¹ als auch durch die bevorzugte *trans*-Anordnung der CH₃- und CH(CH₃)PI-Gruppen im Vier-Zentren-Übergangszustand in die korrekte enantiofaciale Orientierung gesteuert. Einfache Modelle dieser Art könnten sich bei der Entwicklung von Arbeitshypothesen für weiterreichende, gezielte Modifizierungen solcher Metallocen-Polymerisationskatalysatoren als nützlich erweisen.

Experimentelles

Die Propen-Polymerisationen wurden unter N₂ in Lösungen von 0.45 g (7.6 mmol CH₃AlO) Methylalumoxan (Schering AG, mittleres Molekulargewicht 1300 g mol⁻¹) und 2.5 × 10⁻² mmol (10–12 mg) des betreffenden racemischen *ansa*-Zirconocendichlorids in 400 mL wasserfreiem Toluol unter 2 bar Propendruck (BASF AG) durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in CH₃OH/HCl eingerührt, das ausgefallene Polymer abfiltriert, mit CH₃OH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Molekulargewichte wurden durch Gelpermeations-Chromatographie, Schmelzpunkte durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestimmt. ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 120 °C an Lösungen von 120–150 mg Polymer in 0.4 mL C₂D₂Cl₄ mit einem Bruker-AC-250-FT-Spektrometer gemessen und nach bekannten Methoden [10–14] analysiert.

- [1] S. Miya, T. Yoshimura, T. Mise, H. Yamazaki, *Polym. Prepr. Jpn.* 37 (1988) 285; T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* 1989, 1853.
- [2] M. Antberg, L. L. Böhm, V. Dolle, H. Lüker, J. Rohrmann, W. Spalek, A. Winter, *44th Southwest Reg. Meet. Am. Chem. Soc.* 1988, Abstract Nr. 48.
- [3] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [4] P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Villani, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 173.
- [5] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1216.
- [6] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507; W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149.
- [7] S. Gutmann, P. Burger, H. U. Hund, J. Hofmann, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) 343; H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. H. Brintzinger, *ibid.* 369 (1989) 359.
- [8] Propen-Polymerisationen mit 93% mmmm-Pentaden durch Komplex 2 (bei 30 °C und Al/Zr = 10000/1) werden in [1] beschrieben.
- [9] Wie für Komplex 5 in [10, 11] beschrieben, finden sich auch bei Polymeren, die durch 2 bei 0 °C erzeugt wurden, schwache Signale von Kopf-Kopf-Einschiebungen mit m-Konfiguration; bei 50 °C läuft die Isomerisierung von 2-1- zu 1-3-Einheiten offenbar schneller ab als die Kopf-Kopf-Einschiebung.
- [10] K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 305.
- [11] A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi, *Macromolecules* 21 (1988) 617; A. Grassi, P. Amendola, P. Longo, E. Albizzati, L. Resconi, R. Mazzocchi, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 539.
- [12] T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 1177.
- [13] B. Rieger, J. C. W. Chien, *Polymer Bull.* 21 (1989) 159; B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355; in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): *Catalytic Polymerisation of Olefins*, Kohdansha Elsevier, Tokio 1986, S. 271.
- [15] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4111; R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *ibid.*, im Druck.
- [16] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395; M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1.