

Basis von $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erreichbar sind^[6].

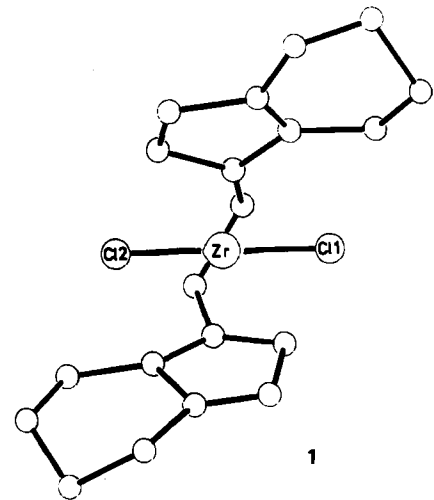


Abb. 1. Struktur von chiralem $[\text{C}_2\text{H}_4(4,5,6,7\text{-Tetrahydro-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2]$ **1** im Kristall.

Erstaunlich ist die hohe Aktivität des chiralen Katalysators **1** (Tabelle 1). So genügen davon weniger als 10^{-5} mol/L, um bei 60°C in der Stunde 7700 kg Polypropylen pro mol Zr zu erzeugen.

Tabelle 1. Polymerisation von Propen oder Buten mit **1** und Methylaluminoxan. Bedingungen: $8.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L *rac-1* in 330 mL Toluol, 70 mL α -Olefin, $1.6 \cdot 10^{-2}$ mol/L Al-Einheiten von Methylaluminoxan (M_n 1.200) bei unterschiedlichen Temperaturen (Pol. = Polymer, M_n = mittleres Molekulargewicht).

α -Olefin	T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	Ausb. [g]	Aktivität [$\frac{\text{kg Pol.}}{\text{mol Zr} \cdot \text{h}}$]	M_n
Propen	-20	360	1.5	80	300 000
Propen	-10	270	4.5	300	280 000
Propen	0	255	12.5	880	130 000
Propen	8	180	13.0	1300	85 000
Propen	15	170	26.7	2900	55 000
Propen	20	120	31.3	4750	41 000
Propen	60	90	38.7	7700	800
1-Buten	-10	330	9.1	500	150 000
1-Buten	+20	200	29.2	2640	50 000

Polymerisation von Propen und Buten mit einem chiralen Zirconocen und Methylaluminoxan als Cokatalysator**

Von *Walter Kaminsky**, *Klaus Külper*,
Hans H. Brintzinger und *Ferdinand R. W. P. Wild*

Mit löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen und Methylaluminoxan konnte bisher nur ataktisches Polypropylen hergestellt werden^[1,2]. Kürzlich zeigte *Ewen*^[3], daß mit dem sterisch starren [Ethylenbis(-1-indenyl)]titan-dichlorid (Gemisch aus Mesoform und Racemat)^[4] Gemische aus z. B. 63% isotaktischem und 37% ataktischem Polypropylen entstehen.

Wird jedoch das chirale [Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid **1** (Abb. 1) und als Cokatalysator Methylaluminoxan der Struktur $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ verwendet, so erhält man hoch isotaktisches Polypropylen. Für diese Polymerisation wurde das Racemat von **1** eingesetzt. Der in Toluol lösliche Anteil kann auf 0.2 Gew.-% gesenkt werden und liegt damit noch erheblich unter den Werten (2–7%), die mit heterogenen Katalysatoren auf der

Unter ähnlichen Bedingungen werden mit Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium in der Stunde nur 2730 kg ataktisches Polypropylen pro mol Zr gebildet. Das chirale Zirconocen **1** liefert also nicht nur isotaktisches Polypropylen, sondern hat auch eine um den Faktor 2–3 größere Polymerisationsaktivität als Katalysatoren, die nur ataktisches Polypropylen bilden. Während sich die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Ethylen:Propen mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen wie 25:1 verhalten, sinkt dieses Verhältnis hier auf ca. 10:1^[7,8]. Dies bedeutet, daß Propen vom Zirconocen **1** relativ besser polymerisiert wird als von Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen.

Neben der hohen Aktivität von **1** gegenüber Propen, die mindestens die Werte von heterogenen Katalysatoren erreicht, sind auch die Eigenschaften der gebildeten Polypropylene bemerkenswert (Tabelle 2). Im Gegensatz zu technischem Polypropylen, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von minimal 5 aufweist, haben die mit **1**

[*] Prof. Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. K. Külper
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. H. H. Brintzinger, Dr. F. R. W. P. Wild
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken der Hoechst AG für Hilfe bei der Polymeranalytik.

Tabelle 2. Zusammensetzung von mehreren, mit **1** hergestellten Polypropylenen (siehe Tabelle 1).

M_n	M_w	M_w/M_n [a]	atakt. Anteil [%] [b]	Isotaktizitäts- Index [%] [c]	Viskositäts- zahl [cm ³ /g] [d]
280 000	305 000	2.6	0.25	91	242
130 000	144 000	2.4	0.2	88.1	132
55 000	62 000	2.0	0.7	87.3	110
41 000	45 000	1.9	1.0	86.0	76

[a] GPC-Messungen bei 135°C in Trichlorbenzol. [b] In gesättigten Kohlenwasserstoffen ($K_p = 130^\circ\text{C}$) löslicher Anteil nach Kloos et al. [9]. [c] IR-spektroskopisch nach Luongo [10]. [d] Bei 135°C in Decalin.

erzeugten Produkte Werte von 1.9 bis 2.6. Der in Kohlenwasserstoffen lösliche Anteil liegt bei allen Proben höchstens bei 1%. Der IR-spektroskopisch bestimmte Isotaktizitätsindex ist mit 86 bis 91% ebenfalls sehr hoch. Die Kristallinität des hoch isotaktischen Polypropylens wird von der Einheitlichkeit der Stereochemie der Polymerisation geprägt. Die hochauflösende ¹³C-NMR-Spektroskopie gibt Einblick in den Aufbau der Sequenzen in der Polymerkette. Für die isotaktischen Sequenzen (mm-Triaden) ergeben sich Werte von 95.9%, für die heterotaktischen (mr-Triaden) Werte von 3.2% und für die syndiotaktischen (rr-Triaden) Werte von 0.9%. Auffällig ist der sehr geringe Anteil an rr- im Vergleich zu den mr-Triaden. Bei handelsüblichem Polypropylen hat das Verhältnis mr/rr die Größenordnung 1, und rr ist um den Faktor 5 größer.

Mit diesem homogenen Ziegler-Natta-Katalysator werden also Propenmoleküle hochgradig stereospezifisch inseriert. Fehler beim Einbau bleiben singulär, was durch die hohe Isotaxie von 97.5% und eine mittlere Länge der isotaktischen Sequenzen von über 60 Monomereinheiten bestätigt wird.

Auch 1-Buten läßt sich mit dem Katalysator aus dem Zirconocen **1** und Methylaluminoxan mit hohen Aktivitäten polymerisieren (vgl. Tabelle 1). So beträgt die Polymerisationsaktivität bei 20°C in der Stunde noch 2640 kg Polybuten pro mol Zr. Obwohl die Polymerisate mittlere Molekulargewichte von 150 000 oder 50 000 haben, sind sie in Toluol löslich. Die Konsistenz ist wachsartig bis kristallin, nicht aber klar und viskos wie bei ataktischem Polybuten, das mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen gewonnen und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen wurde.

Mit **1** und Methylaluminoxan kann somit sowohl ungewöhnlich hoch isotaktisches Polypropylen als auch isotaktisches Polybuten hergestellt werden; die Aktivität des Katalysators ist hoch. Die enge Molekulargewichtsverteilung, ein zusätzlicher Effekt, dürfte verarbeitungstechnisch von großem Interesse sein.

Arbeitsvorschrift

1: In einen Dreihalskolben werden bei -196°C unter Rühren 60 mL Tetrahydrofuran (THF) einkondensiert und mit 4.9 g (21 mmol) ZrCl₄ versetzt. Unter N₂-Schutz werden dazu bei Raumtemperatur 21 mmol des Dilithiumsalzes von Bis(1-indenyl)ethan in 50 mL THF getropft. Nach 2 h Rühren wird Chlorwasserstoff eingeleitet und sofort danach der Überschub im Vakuum entfernt. Die Mischung wird dann mit 20 mL Diethylether und 10 mL Petroläther versetzt. Das hellgelbe, kristalline Produkt wird nacheinander mit 4 N Salzsäure, Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 3.1 g (*R,S*)-[1,1'-Ethylenbis(indenyl)]zirconiumdichlorid. 1 g dieser Substanz wird entsprechend der Vorschrift [4] für die analoge Titanverbindung 30 min unter Zugabe von 75 mg PtO₂ und 25 mL CH₂Cl₂ bei 100 bar H₂ hydriert; Ausbeute 650 mg **1** (charakterisiert durch Röntgen-Strukturanalyse [5]).

Polymerisation von Propen: In einem 1-L-Glasautoklaven mit Thermostat und Magnetrührer werden nach Ausheizen und Spülen mit Ar 330 mL Toluol vorgelegt, in die 320 mg (5.6 mmol Al) Methylaluminoxan und $3.3 \cdot 10^{-6}$ mol

1 in 1 mL Toluol gegeben werden. Nach 20 min Alterungszeit werden 70 mL gereinigtes Propen einkondensiert, und der Inhalt wird auf 20°C thermostatisiert. Wenig später fällt weißes Polypropylen aus. Nach 120 min setzt man Ethanol zu, filtriert, wäscht mit verdünnter HCl und trocknet im Vakuum; Ausbeute 31.3 g isotaktisches Polypropylen. Im toluolischen Filtrat bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Rückstand von 0.3 g Polypropylen.

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [2] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 417.
- [3] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [4] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233.
- [5] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 857.
- [7] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 390.
- [8] W. Kaminsky, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 93.
- [9] F. Kloos, H. G. Lengering, *IUPAC Macro Florence, Reprints* 2 (1980) 479.
- [10] J. P. Luongo, *J. Polym. Sci.* 42 (1960) 139.