

# Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren

**Hans-Herbert Brintzinger\*, David Fischer, Rolf Mülhaupt, Bernhard Rieger  
und Robert Waymouth**

*All den ausgezeichneten Doktoranden gewidmet, die die wahren Helden dieser Geschichte sind.*

Untersuchungen an neuen Metallocenkatalysatoren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen haben gegenwärtig weitreichende Auswirkungen auf die Entwicklung neuer Materialien und auch auf unser Verständnis der grundlegenden Reaktionsmechanismen, die für das Wachstum von Polymerketten an einem Katalysatorzentrum und für deren Stereoregularität verantwortlich sind. Im Gegensatz zu heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgt die Polymerisation mit einem homogenen Metallocenkatalysator

im Prinzip an einheitlichen Metallzentren mit definierter Koordinationssphäre. Dies macht es möglich, die Struktur der Metallocenkomplexe mit den Eigenschaften des Polymers, beispielsweise Molekulargewicht, stereochemischer Mikrostruktur, Kristallisationsverhalten und mechanischen Eigenschaften, zu korrelieren. Mit homogenen Katalysatorsystemen können Regio- und Stereoregularitäten, Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen und Einbauverhältnisse von Comonomeren wirksam

kontrolliert werden. Diese Katalysatoren eröffnen neue Zugänge zur Homo- und Copolymerisation cyclischer Olefine, zur Cyclopolymerisation von Dienen und sogar zu funktionalisierten Polyolefinen und erweitern somit das Spektrum und die Vielseitigkeit technisch verfügbarer Polyolefin-Materialien.

**Stichworte:** Alkene · Katalyse · Metallocene · Polymerisationen

## 1. Einleitung

Vierzig Jahre nach Karl Zieglers Erfindung der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation und Giulio Nattas Entdeckung der stereospezifischen (korrekter wäre stereoselektiven) Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen<sup>[1-4]</sup> erleben wir derzeit die Entwicklung neuer Generationen von Katalysatoren und Polyolefin-Materialien, die aus Untersuchungen über homogene, auf Metallocenkomplexen basierenden Polymerisationskatalysatoren hervorgegangen sind. Im folgenden soll ein Überblick über einige dieser neueren Entwicklungen gegeben werden<sup>[5-7]</sup>.

Die Forschung auf dem Gebiet der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation wurde insbesondere durch den Wunsch

beflügelt, geeignete Modelle für die Reaktionsmechanismen der heterogenen Polymerisationskatalysatoren zu finden. In der Ziegler-Natta-Katalyse hatten sich empirische Entwicklungsmethoden als höchst erfolgreich erwiesen: moderne, an  $MgCl_2$ -Träger gebundene Katalysatoren zeigen enorme Aktivitäten für die Produktion von Polypropen und anderen Polyolefinen. Sie sind hochstereoselektiv und produzieren nahezu ausschließlich das isotaktische und damit nützlichste Stereoisomer dieses Polymers<sup>[8]</sup> (Schema 1). Immer noch unbefriedigend ist jedoch unser Wissen über die grundlegenden Reaktionsmechanismen, die für diese hochentwickelte Katalysatortechnologie maßgeblich sind. Sicher wurden plausible Hypothesen für diese Mechanismen vorgeschlagen, allen voran Cossees Modell des Polymerkettenwachstums durch *cis*-Insertion von  $\alpha$ -Olefinen in eine Ti-C-Bindung an der Oberfläche von kristallinem Titantrichlorid<sup>[9a, 10]</sup>. Basierend auf ersten Ideen von Natta über die Rolle chiraler Oberflächen bei der Bildung von isotaktischen Polyolefinen<sup>[6, 11]</sup> wurden auch Modelle entwickelt, die die Induktion des stereoregulären Kettenwachstums durch die chirale Umgebung des Katalysatorzentrums adäquat beschreiben<sup>[9b, 12]</sup> (Schema 2).

Dennoch bleiben hinsichtlich der Beziehungen zwischen den Eigenschaften eines bestimmten Katalysators und der Koordinationsgeometrie seiner Reaktionszentren viele Fragen offen<sup>[8g, h]</sup>, hauptsächlich aufgrund der notorischen Uneinheit-

[\*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger  
Fakultät für Chemie der Universität  
D-78464 Konstanz  
Telefax: Int. +7531/88-3137

Dr. D. Fischer  
BASF AG, Abteilung ZKP, Ludwigshafen

Prof. Dr. R. Mülhaupt  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg

Dr. B. Rieger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Prof. Dr. R. M. Waymouth  
Department of Chemistry, Stanford University (USA)

lichkeit der aktiven Zentren und des schwierigen experimentellen Zugangs zu den Details ihrer Strukturen. In einem 1980 erschienenen Übersichtsartikel fassen Mülhaupt und Pino diesen Mangel folgendermaßen zusammen<sup>[4b]</sup>: „Bisher existiert kein direkter Beweis für die vorgeschlagenen Strukturen; die meisten sind das Ergebnis von Spekulationen oder wurden aus indirekten experimentellen Hinweisen abgeleitet.“

In dieser Situation nährten vergleichbare Entwicklungen auf anderen Gebieten der Katalyse die Hoffnung, daß homogene Organometallkatalysatoren eine genauere Beobachtung der für die stereoselektive Olefinpolymerisation maßgeblichen Katalysatorspezies und damit auch der Mechanismen des Polymerket-

tenwachstums und seiner stereochemischen Kontrolle ermöglichen könnten<sup>[13]</sup>. Diese Meinung wurde unter anderem von Boor im Abschlußkapitel seines Buches über Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Ausdruck gebracht<sup>[3c]</sup>.

Als Modellsysteme besonders geeignet erschienen Alkylaluminium-aktivierte Metallocenkomplexe der IV. Nebengruppe, von denen seit 1955 bekannt ist, daß sie die Polymerisation von Ethen katalysieren<sup>[14, 15]</sup>, und die seitdem Gegenstand vieler Untersuchungen waren. Die einfache Koordinationsgeometrie von Metallocenkomplexen der IV. Nebengruppe – mit nur zwei reaktiven, *cis*-ständigen Ligandenpositionen – verhiess Möglichkeiten, wesentliche Zwischenprodukte der homogenen Polymerisationskatalyse zu identifizieren und charakterisieren und



H.-H. Brintzinger



D. Fischer



R. Mülhaupt



B. Rieger



R. M. Waymouth

*Hans-Herbert Brintzinger, geboren 1935 in Jena, studierte Chemie in Basel; dort promovierte er 1960 bei Hans Erlenmeyer und habilitierte sich 1964. Nach längerer Tätigkeit an der University of Michigan übernahm er 1972 an der Universität Konstanz eine Professur für Allgemeine Chemie und Koordinationschemie. Seine Interessengebiete sind die Organometallchemie und die Reaktionsmechanismen bei der Homogenkatalyse.*

*David Fischer, geboren 1963 in Köln, studierte in Köln Chemie. Nach einer Diplomarbeit in Physikalischer Chemie wechselte er 1989 in die Gruppe von Rolf Mülhaupt an die Universität Freiburg; dort widmete er sich der Propenpolymerisation mit homogenen Zirconocen-katalysatoren und promovierte 1992. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Robert Waymouth in Stanford trat er Mitte 1993 ins Kunststofflabor der BASF AG ein, wo er sich weiterhin mit der stereospezifischen Metallocenkatalyse beschäftigt.*

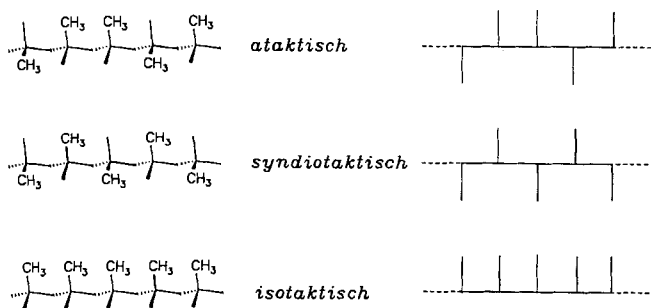
*Rolf Mülhaupt, geboren 1954 in Waldshut-Tiengen, studierte 1973–1978 Chemie in Freiburg, promovierte 1981 bei Professor Pino am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich über die Polymerisation von 1-Olefinen mit Trägerkatalysatoren. Nach industrieller Forschungstätigkeit, von 1981–1985 in der Central Research & Development Experimental Station der Firma Dupont in Wilmington/Delaware und 1985–1989 bei Ciba-Geigy AG in Marly/Schweiz, übernahm er 1989 den Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie an der Universität Freiburg. Seit 1992 ist er auch geschäftsführender Direktor des Freiburger Materialforschungszentrums. Neben der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation befassen sich seine Forschungsarbeiten mit neuen polymeren Strukturmaterialien, Materialverbunden, Dispersionen und polymeren Effekt- und Wirkstoffen.*

*Bernhard Rieger, geboren 1959 in Augsburg, studierte Chemie an der Universität München und promovierte dort 1988 über enantioselektive Hydrierungen mit Rhodium-Phosphan-Katalysatoren. Nach Forschungsaufenthalten am Institute for Polymer Science and Engineering der University of Massachusetts at Amherst und im Kunststofflabor der BASF AG habilitierte er sich 1995 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen und ist dort gegenwärtig als Privatdozent tätig.*

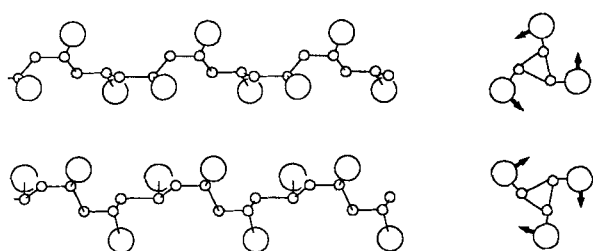
*Robert M. Waymouth, geboren 1960 in Warner Robins/Georgia, studierte Mathematik und Chemie an der Washington und Lee Universität; im Jahre 1987 promovierte er am California Institute of Technology bei Professor R. Grubbs. Nach einer einjährigen Postdoc-Stelle an der ETH Zürich bei Professor Pino wurde er an die Fakultät für Chemie der Stanford University berufen, wo er als Associate Professor für Chemie tätig ist. Sein Forschungsinteresse gilt der stereoselektiven Katalyse.*

## Sägebock-Projektion

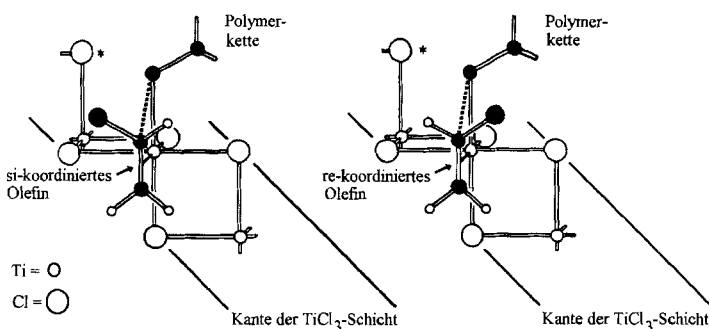
## Modifizierte Fischer-Projektion



## Konformation kristalliner isotaktischer Polypropylen-Ketten:



Schema 1. Strukturen von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen in der Sägebock- und in der modifizierten Fischer-Projektion [107] (oben); Konformation der Ketten von kristallinem isotaktischem Polypropylen, nach Befunden von Natta und Corradini [2] (unten).



Schema 2. Modell für die stereospezifische Polymerisation von Propen an einem chiralen Ti-Zentrum an der Kante eines  $\text{TiCl}_3$ -Kristalls; nach einem Vorschlag von Corradini und Mitarbeitern [12b]: Die wachsende Polymerkette besetzt den freien Sektor der chiralen Koordinationssphäre; das Olefin nimmt die enantiofaciale Orientierung ein, die den Olefinsubstituenten *trans* zur Polymerkette an der neuen C-C-Bindung platziert (links); eine *cis*-Orientierung des Olefinsubstituenten zur Polymerkette ist ungünstig (rechts).

die auf dem Gebiet der Ziegler-Natta-Katalyse gängigen Hypothesen so einer direkten experimentellen Prüfung zu unterziehen.

## 2. Aktivierung von Metallocenhaliden zur Olefinpolymerisation

Im Jahre 1957 wurde in Patenten und Publikationen von Breslow und Newburg (Hercules Research Center)<sup>[14]</sup> und von Natta, Pino und Mitarbeitern<sup>[15]</sup> berichtet, daß homogene Reaktionsmischungen von gelöstem Dicyclopentadienyltitandichlorid ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) und Diethylaluminiumchlorid ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) die Bildung von Polyethen unter den bei der heterogenen Ziegler-Katalyse üblichen Bedingungen katalysieren können. Zahlreiche nachfolgende Untersuchungen hatten zum Ziel, Reaktionszwischenprodukte und Reaktionsmechanismen dieser Homogenkatalysatoren zu identifizieren. Hierbei erzielte Ergebnisse wurden bereits früher zusammengefaßt<sup>[14a, 6, 16]</sup>; einige sind im Zusammenhang mit der nachfolgenden Diskussion besonders bemerkenswert.

Die Bildung von (Alkyl)titanocen-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{TiRCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  oder  $\text{Et}$ ) durch den Austausch von Liganden mit dem Alkylaluminium-Cokatalysator, die Polarisierung der  $\text{Cp}_2\text{Ti-Cl}$ -Bindung durch Lewis-saure Aluminiumzentren in Addukten des Typs  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{-Cl} \cdot \text{AlRCl}_2$  und die Insertion des Olefins in die  $\text{Cp}_2\text{Ti-R}$ -Bindung dieser elektronendefizienten Spezies waren bis 1960 aus spektroskopischen, kinetischen und Isotopenmarkierungs-Untersuchungen abgeleitet worden, die in den Hercules-Laboratorien von Breslow, Newburg, Long und Chien<sup>[17, 18]</sup> durchgeführt worden waren (Schema 3). Diese frühen Untersuchungen an Metallocenkatalysatoren haben wesentlich zu den Vorschlägen von Cossee<sup>[9a]</sup> zum Mechanismus der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse beigetragen.



Schema 3. Polymerisation von Ethen durch *cis*-Insertion in die Ti-C-Bindung eines Alkylaluminiumhalogenid-aktivierten Titanocenkomplexes; nach einem Vorschlag von Breslow, Newburg und Long [17].

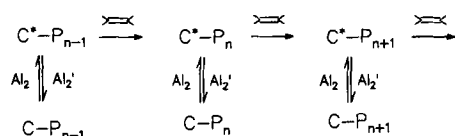
### 2.1. Metallocen-Kationen bei der Polymerisation von Ethen

Eine wichtige Frage wurde durch diese frühen Forschungsarbeiten jedoch nicht beantwortet: Erfolgt die Olefininsertion in einen Dimetallkomplex, dessen Titan- und Aluminiumzentren durch Alkyl- oder Halogenbrücken verbunden sind, wie dies von Natta und seiner Gruppe<sup>[19]</sup>, von Patat und Sinn<sup>[20]</sup>, von Reichert und Mitarbeitern<sup>[21]</sup> und von Henrici-Olivé und Olivé<sup>[22]</sup> vertreten wurde? Oder muß eine echt ionische Spezies  $[\text{Cp}_2\text{TiR}]^+$  durch Abstraktion eines Halogenid-Ions und dessen Einbau in ein Aluminat-Ion  $\text{R}_x\text{Cl}_{4-x}\text{Al}^-$  gebildet werden, wie dies Zefirova, Shilov, Dyachkovskii und Shilova<sup>[23]</sup> vorgeschlagen hatten?

Die Kristallstrukturen von Komplexen, die gelegentlich aus Reaktionen von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit einem Alkylaluminiumchlorid isoliert wurden<sup>[24, 25]</sup>, konnten diese Frage nicht schlüssig beantworten. Diese Komplexe waren Zerfallsprodukte, die zu ihrer Reaktivierung entweder eine Reoxidation<sup>[17]</sup> oder einen erneuten Alkyltausch mit Alkylaluminium-Cokatalysatoren<sup>[4a]</sup> erforderten. 1986 konnten Jordan und Mitarbeiter jedoch Tetraphenylboratsalze reaktiver Kationen wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3 \cdot \text{THF}]^+$  und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{Ph} \cdot \text{THF}]^+$  isolieren und zeigen, daß solche Spezies Ethen polymerisieren, ohne daß ein Aktivator zugesetzt wird<sup>[26]</sup>. Diese und ähnliche Befunde in den Arbeitsgruppen von Bochmann<sup>[27]</sup>, Teuben<sup>[28]</sup> und Taube<sup>[29]</sup> sowie von Hlatky, Turner und Eckman bei Exxon<sup>[30]</sup> untermauerten das Konzept,

daß (Alkyl)metallocen-Kationen entscheidende Zwischenstufen in der homogenen Polymerisationskatalyse sind.

Ein nützliches Konzept zur Beschreibung Alkylaluminium-aktivierter Metallocenkatalysatorsysteme geht auf kinetische Studien in Reicherts Gruppe<sup>[21]</sup> zurück. Während des Wachstums der Polymerketten alterniert offenbar jede Metall-Polymer-Spezies zwischen einem „ruhenden“ Zustand und einem, in dem sie aktiv wächst. Dieses Modell des „intermittierenden Wachstums“ wurde von Fink<sup>[31]</sup>, Eisch<sup>[32]</sup> und ihren Mitarbeitern aufgrund eingehender kinetischer und Reaktivitätsstudien weiter ausgearbeitet: Gekoppelte Gleichgewichte lassen aus (Alkyl)metallocen- und Alkylaluminiumhalogeniden zunächst Lewis-Säure-Base-Addukte (die inneren oder Kontaktionenpaaren entsprechen) und danach getrennte Ionenpaare entstehen. In diesen dynamischen Gleichgewichten scheint nur das Kation des getrennten Ionenpaares fähig zu sein, mit einem Olefinsubstrat in Wechselwirkung zu treten und dadurch zum Polymerwachstum beizutragen<sup>[33]</sup>. Die in diesen Gleichgewichten dominierenden Kontaktionenpaare können in diesem Sinne als „ruhend (dormant)“ bezeichnet werden<sup>[34, 35]</sup> (Schema 4).



Schema 4. Modell des „intermittierenden“ Wachstums mit Gleichgewichten zwischen polymertragenden, aber inaktiven Primärkomplexen ( $C-P_n$ ) und aktiven, durch überschüssiges Alkylaluminiumhalogenid erzeugten Katalysatorteilchen ( $C^*-P_n$ ); nach einem Vorschlag von Fink und Mitarbeitern [31].  $Al_2 = (AlEtCl_2)_2$ ,  $Al_2 =$  unbekannt,  $P_n =$  Polymerkette mit  $n$  Monomereinheiten;  $C-P_n$  hier  $Cp_2TiP_nCl^+AlCl_2Et^-$ .

Dieses Modell erklärt das Unvermögen der Alkylaluminiumhalogenid-aktivierten Metallocenverbindungen, Propen und höhere Olefine zu polymerisieren<sup>[4a, 36]</sup>, damit, daß substituierte Olefine aufgrund ihrer geringeren Koordinationsfähigkeit nur unzureichend in der Lage sind, Aluminat-Ionen vom Metallzentrum zu verdrängen und reaktive, getrennte Ionenpaare mit koordiniertem Olefin zu bilden. Die Beschränkung homogener Katalysatorsysteme auf die ausschließliche Polymerisation von Ethen war für Fortschritte auf diesem Gebiet lange Jahre das entscheidende Hindernis, das aber glücklicherweise durch eine Reihe unerwarteter Beobachtungen überwunden werden konnte<sup>[37, 39]</sup>; diese führten um 1980 zu der Entdeckung von Kaminsky, Sinn und Mitarbeitern, daß Metallocene durch Methylaluminioxane für die Polymerisation von Propen und höheren Olefinen aktiviert werden<sup>[4a, 39]</sup>.

## 2.2. Polymerisation von Propen und höheren Olefinen

Wasser, das lange Zeit als „Gift“ für Ziegler-Natta-Katalysatoren betrachtet wurde, erhöht nach einem Befund von Reichert und Meyer überraschenderweise die Geschwindigkeit für die Polymerisation von Ethen durch das Katalysatorsystem  $Cp_2TiEtCl/AlEtCl_2$ <sup>[37]</sup>. Weiterführende Untersuchungen von Long und Breslow über den Einfluß von Wasser bei dem ansonsten inaktiven System  $Cp_2TiCl_2/Me_2AlCl$  führten zu der Vermutung, daß mit der Bildung eines dimeren Aluminioxans

$ClMeAl-O-AlClMe$  durch partielle Hydrolyse von  $Me_2AlCl$  eine außergewöhnlich starke Lewis-Säure, und damit ein starker Aktivator für  $Cp_2TiMeCl$ , bei der Polymerisation von Ethen entstehen könnte<sup>[38]</sup>.

Bei Untersuchungen von halogenfreien Systemen wie  $Cp_2ZrMe_2/AlMe_3$  bemerkten Sinn und Kaminsky, daß der Zusatz von Wasser diesem ansonsten inaktiven Reaktionssystem eine überraschend hohe Aktivität für die Ethenpolymerisation verleiht, die zudem über beispiellos lange Reaktionszeiten konstant blieb<sup>[39a, b]</sup>. Sinn und Kaminsky beobachten, daß eine Wechselwirkung zwischen  $Cp_2ZrMe_2$  und  $AlMe_3$  nur auftritt, wenn Wasser zugesetzt wird. Die zunächst vermutete Bildung von Methylaluminioxan (MAO) durch partielle Hydrolyse von  $AlMe_3$  wurde später durch die direkte Synthese dieser Verbindung und durch ihre Charakterisierung als Oligomerenmischung mit der ungefähren Zusammensetzung  $(MeAlO)_n$  belegt. Die Aktivierung von  $Cp_2ZrMe_2$  oder  $Cp_2ZrCl_2$  mit so vorgebildetem MAO führte tatsächlich zu ungewöhnlich aktiven Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen<sup>[39b]</sup>. Ähnlich hohe Aktivitäten wurden mit MAO-aktiviertem  $Cp_2TiCl_2$  erhalten; bei Temperaturen über  $0^\circ C$  wird dieses Katalysatorsystem jedoch rasch deaktiviert, wahrscheinlich durch Reduktion zur Titan(III)-Stufe<sup>[40]</sup>.

Sinn, Kaminsky und ihre Mitarbeiter bemerkten darüber hinaus, daß MAO-aktivierte Metallocenkatalysatoren, im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Alkylaluminiumhalogenid-aktivierten Katalysatorsystemen, Propen und höhere Olefine polymerisieren können<sup>[4a, 39c–g]</sup>. Diesen achiralen Metallocenkatalysatoren fehlte zwar noch die Stereoselektivität der heterogenen Ziegler-Natta-Systeme, sie waren nun jedoch die vielversprechendsten Modellsysteme.

Obwohl oligomere Alkylaluminioxane seit mehr als 30 Jahren bekannt sind, z.B. als Initiatoren für die Polymerisation von Oxiranen<sup>[41]</sup>, ist ihre exakte Zusammensetzung und Struktur immer noch nicht völlig geklärt. Wird die Hydrolyse von  $AlMe_3$ , die hochgradig exotherm verläuft (und deshalb keineswegs ungefährlich ist<sup>[39j, 42b]</sup>) unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt, so entstehen offenbar hauptsächlich Oligomere des Typs  $Me_2Al-[O-AlMe]_n-OAlMe_2$  mit  $n \approx 5-20$ <sup>[39j]</sup>.

Untersuchungen in zahlreichen Arbeitsgruppen mit Hilfe von Kryoskopie, UV-, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie, Chromatographie und anderen Methoden<sup>[38, 39j, 42–50c]</sup> ergaben für solche Aluminioxan-Lösungen das folgende Bild: In MAO-Lösungen ist im allgemeinen ein Rest an  $AlMe_3$  vorhanden<sup>[42b, 43]</sup>. Dieses scheint an Gleichgewichten beteiligt zu sein, durch die unterschiedliche MAO-Oligomere<sup>[42b, 43–46]</sup> (möglicherweise auch cyclische und verzweigte Oligomere) ineinander umgewandelt werden<sup>[39c–j, 46]</sup>. Es wurde vermutet, daß eine Vernetzung durch Methyl-freie Oxoaluminiumzentren Mikrophasen mit  $Al_xO_y$ -Kern erzeugen könnte<sup>[47]</sup>. Aluminioxan-Cluster des Typs  $[RAl(\mu_3-O)]_n$  mit  $R =$  *tert*-Butyl und  $n = 4, 6$  oder  $9$  wurden in Barrons Gruppe isoliert und charakterisiert<sup>[48a]</sup>. In MAO-Lösungen liegen offenbar Verbindungen mit Al-Zentren der Koordinationszahl vier vor<sup>[48a, 49]</sup>, die intramolekulare  $Al_2O \rightarrow Al$ - oder  $Al-CH_3-Al$ -Brücken enthalten könnten<sup>[42b]</sup>. Daß besonders Lewis-saure, dreifach koordinierte Al-Zentren in MAO-Lösungen vorliegen, wurde von Siedle und Mitarbeitern aus  $^{27}Al$ -NMR-Daten abgeleitet<sup>[50b, c]</sup>. Es kann zwar als sicher gelten, daß in MAO-Lösungen Spezies mit außergewöhnlich

hoher Lewis-Acidität vorhanden sind; deren Zusammensetzung und Struktur sind jedoch noch immer nicht adäquat geklärt<sup>[51]</sup>.

Wird eine Lösung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in Toluol mit MAO versetzt, so entsteht durch eine schnelle Ligandenaustauschreaktion zunächst hauptsächlich der Monomethylkomplex  $\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}$ ; mit überschüssigem MAO wird  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  gebildet<sup>[39]</sup>. Diese Systeme gewinnen ihre katalytische Aktivität, wenn die Konzentration an überschüssigem MAO auf Al:Zr-Verhältnisse von ca. 200:1 oder mehr erhöht wird<sup>[39]</sup>. Wie der MAO-Überschuß diese Aktivität induziert, wurde im wesentlichen mit spektroskopischen Methoden untersucht<sup>[39i, 50–52, 53a]</sup>. Es wird allgemein angenommen, daß einige der in MAO vorhandenen Al-Zentren eine außergewöhnlich starke Tendenz aufweisen,  $\text{CH}_3^-$ -Ionen aus  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  zu abstrahieren und diese in schwach koordinierende  $\text{CH}_3\text{-MAO}^-$ -Ionen einzubauen. So beobachteten Siedle et al.<sup>[50b, c]</sup>, daß  $^{13}\text{CH}_3$ -Gruppen schnell und reversibel von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  auf Al-Zentren eines MAO-Aktivators übertragen werden. Barron und Mitarbeiter<sup>[48b]</sup> wiesen NMR-spektroskopisch nach, daß sich in Lösungen von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und Aluminoxan-Clustern wie  $(\mu_3\text{-O})_6\text{Al}_6\text{tBu}_6$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+ \cdots (\mu_3\text{-O})_6\text{Al}_6(\text{tBu})_6\text{Me}^-]$  bilden, die Ethen zu polymerisieren vermögen. Die Autoren führen die Tendenz der vierfach koordinierten Al-Zentren dieser Alumoxan-Cluster, ein Methyl-Anion zu abstrahieren, auf die Aufhebung von Ringspannungen bei der Komplexbildung zurück.

Das Vorliegen eines Kations  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$  in  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ -Lösungen wird durch  $^91\text{Zr}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie durch Röntgenphotoelektronen(XPS)<sup>[52]</sup> und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen im festen Zustand<sup>[53a]</sup> belegt. Dieses Kation ist vermutlich durch koordinative Kontakte an sein  $\text{CH}_3\text{-MAO}^-$ -Gegenion, beispielsweise durch Bindungen der Art  $\text{Al}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}$  oder  $\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{Zr}$ , stabilisiert. Offenbar werden diese Bindungen auch durch substituierte Olefine gelöst, so daß Ionenpaare mit koordiniertem Olefin,  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{olefin})]^+ \text{CH}_3\text{MAO}^-$ , entstehen, die für die Insertion eines Olefins in die Zr-R-Bindung als notwendig angesehen werden. Die Hypothese, daß eine ungewöhnlich geringe Koordinationsfähigkeit des Anions  $\text{A}^-$  in einem Ionenpaar  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+ \text{A}^-$  entscheidend für die katalytische Aktivität ist<sup>[50e]</sup>, hat zur Entwicklung einer Reihe hochaktiver kationischer Metallocenkatalysatoren für die Polymerisation von Propen und höheren  $\alpha$ -Olefinen geführt.

Auch für große, schwach koordinierende Anionen wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$  oder  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  wurden recht starke Wechselwirkungen mit kationischen (Alkyl)zirconocen-Spezies festgestellt<sup>[30, 53b, 58a]</sup>; Reaktionssysteme, die  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$  zusammen mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ ,  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  oder anderen Carboran-Anionen enthalten, polymerisieren Propen daher – wenn überhaupt – nur mit geringer Geschwindigkeit<sup>[26f, g, i, 27–30]</sup>.

Ein Durchbruch in dieser Hinsicht war die Einführung von perfluoriertem Tetraphenylborat als Gegenion durch Hlatky und Turner<sup>[54]</sup> sowie durch Marks und Mitarbeiter<sup>[53b]</sup>. Durch Reaktion von  $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}_2$  ( $\text{Cp}^*$  steht für unterschiedlich substituierte Cp- oder Indenylliganden) mit Dimethylanilinium-tetrakis(perfluorophenyl)borat oder durch Abstraktion eines  $\text{CH}_3^-$ -Anions aus einem (Dimethyl)zirconocen-Komplex mit Trityl-tetrakis(perfluorophenyl)borat entstehen Ionenpaare des Typs  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}]^+ (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ <sup>[55, 56]</sup> (Schema 5). Sie waren die ersten definierten Zirconocenkomplexe, die Propen und höhere Olefine ohne Zusatz weiterer Aktivatoren mit hohen Aktivitäten po-

lymerisieren. Hohe Aktivitäten bei der Propenpolymerisation wurden danach auch mit anderen basenfreien oder schwach basenstabilisierten (Alkyl)metallocen-Kationen nachgewiesen<sup>[53, 57, 58]</sup>. Kationen, die durch Abspaltung eines  $\text{CH}_3^-$ -Ions aus (Dimethyl)zirconocen-Komplexen mit Hilfe der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  entstehen, erwiesen sich ebenfalls als hochaktive Katalysatoren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen<sup>[59, 60]</sup>.

Strukturen im Kristall, wie sie beispielsweise für  $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCH}_3^+ \cdots \text{H}_3\text{C-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$  von Marks und Mitarbeitern erhalten wurden<sup>[60]</sup>, lassen die zwischen dem kationischen Zr-Zentrum und dem Gegenion verbleibende koordinative Bindung erkennen (Abb. 1). Diese Kontakte scheinen den noch nicht identifizierten Wechselwirkungen zwischen (Alkyl)metallocen-Kationen und ihren  $\text{H}_3\text{C-MAO}^-$ -Gegenionen zu gleichen: In beiden Fällen findet ein rascher Austausch von Methylgruppen zwischen den kationischen und anionischen Molekülhälften statt<sup>[50, 60]</sup>; beide Bindungen sind offenbar so schwach, daß ein  $\alpha$ -Olefin das Anion von seiner Koordinationsstelle am Zr-Zentrum verdrängen kann.

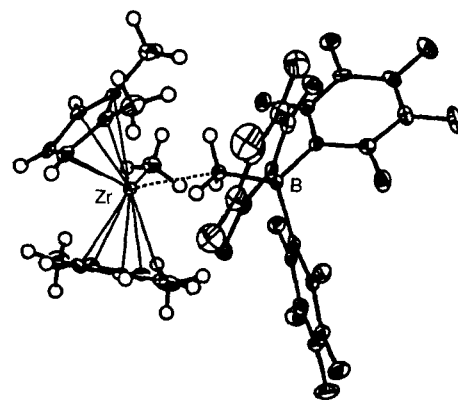


Abb. 1. Struktur des kationischen Zirconocenkatalysators  $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCH}_3^+ \cdots \text{H}_3\text{C-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$  zur Propenpolymerisation im Kristall mit schwachem Kontakt zum Anion  $\text{H}_3\text{C-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ; nach Untersuchungen von Marks und Mitarbeitern [60]. Die verbrückende  $\text{Zr} \cdots \text{CH}_3\text{-B}$ -Bindung ist beträchtlich länger (255 pm) als die terminale  $\text{Zr-CH}_3$ -Bindung (225 pm).

Kationische Metallocenkomplexe, besonders wenn sie durch In-situ-Aktivierung eines stabilen Zirconocenkomplexes entstehen<sup>[56]</sup>, ergeben Katalysatoren mit sehr hohen Aktivitäten; sie werden jedoch leicht, vermutlich durch geringe Verunreinigungen, deaktiviert. Zusätze von  $\text{AlMe}_3$  oder  $\text{AlEt}_3$  stabilisieren kationische Metallocenkatalysatoren<sup>[55, 56b]</sup> durch Bildung von  $\text{AlR}_3$ -Addukten<sup>[57d]</sup>.

Konzeptionell noch einfacher sind Metallocenkatalysatoren, die aus einem (Alkyl)metallocen-Komplex mit einem  $\text{Sc}^{\text{III}}$ -,  $\text{Y}^{\text{III}}$ -

oder einem dreiwertigen Lanthanoidzentrum bestehen: Wie von Ballard et al.<sup>[61]</sup> und von Watson et al.<sup>[62]</sup> gezeigt wurde, sind neutrale Komplexe des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{III}}\text{R}$  Einkomponentenkatalysatoren zur Oligomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen<sup>[63, 64]</sup>. Wenn diese Verbindungen auch schwieriger herzustellen und handzuhaben sind als die oben beschriebenen Katalysatoren mit Metallatomen der IV. Nebengruppe, haben Katalysatoren wie  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ScR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) doch in den Händen von Bercaw und Mitarbeitern faszinierende Einblicke in die Mechanismen der einzelnen Olefineinschiebungsschritte geliefert<sup>[63]</sup>. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stützen die Vorstellung, daß analoge Olefineinschiebungen in isoelektronische Teilchen wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$  für das Wachstum von Polyolefinketten in Katalysatorsystemen auf Zirconocenbasis maßgeblich sind.

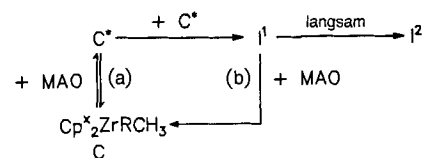
### 2.3. Kinetik und Mechanismen der Polymerisation von $\alpha$ -Olefinen

Aufgrund praktischer Vorteile ist die Aktivierung von Zirconocendichloriden mit MAO nach wie vor ein besonders günstiger Weg zu homogenen Polymerisationskatalysatoren. Deshalb wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die in diesen relativ komplexen Reaktionssystemen auftretenden Zwischenprodukte zu identifizieren und die Kinetik des von ihnen ausgelösten Kettenwachstums zu klären.

Bei Propendrücken von 1–2 bar und bei Raumtemperatur erzeugen solche Reaktionssysteme etwa 100–1000 kg Polypropen pro Stunde und mol  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Dies entspricht ca. 2000–10 000 Olefineinschiebungen oder der Bildung von etwa 500–5000 Polymerketten mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $M_n = 200$ –2000 pro Stunde an jedem Zr-Zentrum. Ethen wird von diesen Katalysatorsystemen mit noch höheren Umsatzzahlen von 10–100 Insertionen pro Sekunde polymerisiert, die schon denjenigen C-C-verknüpfender Enzyme nahekommen<sup>[39b, c, g]</sup>.

Versuche, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Komplexspezies mit kinetischen Methoden zu identifizieren (d.h. durch Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des Polymers als Funktion der Konzentrationen von Zirconocen-, MAO- und Olefinreagentien), werden durch eine komplexe Zeitabhängigkeit der Katalysereaktion behindert. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen von relativ hohen Werten kurz nach der Vermischung der Reaktionskomponenten auf deutlich niedrigere Werte eines stationären Zustands ab<sup>[65–69]</sup>. Dieser Abfall tritt bei Temperaturen von 40–60 °C innerhalb von Minuten ein; bei niedrigen Temperaturen kann es Stunden dauern, bis die Geschwindigkeit des stationären Zustands erreicht wird.

Fischer und Mülhaupt<sup>[69a, b]</sup> beschreiben die Aktivität des Katalysatorsystems  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  im stationären Zustand durch eine Folge von reversiblen und irreversiblen Prozessen: Eine reaktive Spezies  $\text{C}^*$  entsteht offenbar in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion, an der überschüssiges MAO und ein (Alkyl)zirconocen-Komplex  $\text{C}$  beteiligt sind (Schema 6)<sup>[70]</sup>. Eine etwas langsamere Reaktion, die eine Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Konzentration der aktiven Spezies  $\text{C}^*$  zeigt, wandelt  $\text{C}^*$  in eine inaktive Spezies  $\text{I}^1$  um. Diese wird durch überschüssiges MAO fortlaufend in die Katalysatorkomponenten  $\text{C}$  und  $\text{C}^*$  zurückverwandelt; dies wurde durch den Einfluß



Schema 6. Zweifache Wirkung von MAO auf die Aktivität von Zirconocenpolymerisationskatalysatoren im stationären Zustand; nach kinetischen Untersuchungen von Mülhaupt und Fischer [69a, b]. a) Erzeugung einer aktiven Spezies  $\text{C}^*$ , in schnellem Gleichgewicht mit einem (Dialkyl)zirconocen-Komplex und b) Reaktivierung einer inaktiven Zwischenstufe  $\text{I}^1$ , die aus  $\text{C}^*$  durch eine Desaktivierungsreaktion zweiter Ordnung entsteht;  $\text{I}^1$  zerfällt langsam zu einer anderen inaktiven Spezies  $\text{I}^2$ , aus der der aktive Katalysator nicht mehr regenerierbar ist.

von MAO-Zusätzen auf die Aktivität eines katalytischen Systems gezeigt, das bereits einen stationären Zustand erreicht hatte<sup>[69c]</sup>. Eine weitere, noch langsamere Reaktion wandelt  $\text{I}^1$  in eine andere Spezies  $\text{I}^2$  um, aus der in diesem Reaktionssystem  $\text{C}^*$  nicht regeneriert werden kann. Aufgrund der bimolekularen Natur der Umwandlung von  $\text{C}^*$  zu  $\text{I}^1$  nimmt der Anteil der inaktiven Spezies  $\text{I}^1$  bei niedrigen Konzentrationen von  $\text{C}^*$  ab. Dementsprechend werden bei verminderten Zirconocenkonzentrationen erhöhte spezifische Aktivitäten beobachtet<sup>[39, 69]</sup>.

Die Umwandlung von  $\text{C}^*$  in  $\text{I}^1$  ist möglicherweise mit der bekannten Eigenschaft von (Alkyl)zirconocen-Kationen verbunden, mit einer Vielfalt von C-H-Gruppen unter  $\sigma$ -Bindungsmetathese und  $\text{CH}_4$ -Abspaltung zu reagieren<sup>[26d–f, 28, 30, 50, 71]</sup>. Kaminsky und Mitarbeiter beobachteten in der Tat eine ständige Freisetzung von  $\text{CH}_4$  aus MAO-aktivierten Zirconocenkatalysatoren, die bis zu 50 mol  $\text{CH}_4$  pro Zr-Zentrum erreichen kann<sup>[39i]</sup>. Es ist denkbar, daß eine im stationären Zustand überwiegende, inaktive Komplexspezies als zweikerniger Komplex mit  $\text{CH}_2$ -verbrückten Zr- und Al-Zentren vorliegt. Zweikernige Komplexe, in denen zwei Zr-Zentren durch  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Brücken verbunden sind, isolierten dieselben Autoren<sup>[4a, 39]</sup> aus Ethen-polymerisierenden Katalysatorsystemen. Für die Regenerierung der zweikernigen,  $\text{C}_x\text{H}_y$ -verbrückten Desaktivierungsprodukte zu aktiven Polymerisationskatalysatoren durch MAO werden Alkyl austauschreaktionen, z.B. zwischen einer Zr- $\text{CH}_2$ -Al-Spezies und dem Alkylaluminium-Aktivator, vorgeschlagen<sup>[72]</sup>. Der letztere wird so unter Bildung von Al- $\text{CH}_2$ -Al-Einheiten verbraucht. Viele Untersuchungen belegen die Bildung von zweikernigen Kationen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-CH}_3)\text{MeZrCp}_2]^+$  [53a, 57d, 60a, 73, 120e, 132b]. Inwieweit sie an Desaktivierungsprozessen<sup>[74]</sup> beteiligt sind, könnte durch Untersuchungen an MAO-freien, kationischen Zirconocenkatalysatoren geklärt werden.

Immer noch ungeklärt ist auch die Frage, warum die Induktion katalytischer Aktivität für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen einen so hohen Überschuß an MAO erfordert: Bei MAO-Konzentrationen unterhalb eines Verhältnisses  $\text{Al}:\text{Zr} \approx 200$ –300:1 nehmen die katalytischen Aktivitäten drastisch ab. Auch bei  $\text{Al}:\text{Zr}$ -Verhältnissen über 1000:1 wächst die Aktivität im stationären Zustand mit der MAO-Konzentration noch weiter an, etwa entsprechend der 3. Wurzel der MAO-Konzentration<sup>[39d, 69b]</sup>. MAO scheint sowohl an dem schnellen Gleichgewicht  $\text{C} + \text{MAO} \rightleftharpoons \text{C}^* + \text{CH}_3\text{MAO}^-$  als auch an dem langsameren Reaktivierungsprozeß  $\text{I}^1 + \text{MAO} \rightarrow \text{C}$  beteiligt zu sein. Die Konzentration der Lewis-aciden Al-Zentren muß ferner über komplizierte Gleichgewichte mit der absoluten MAO-Konzentration zusammenhängen. Bis heute war es nicht möglich, die Auswir-

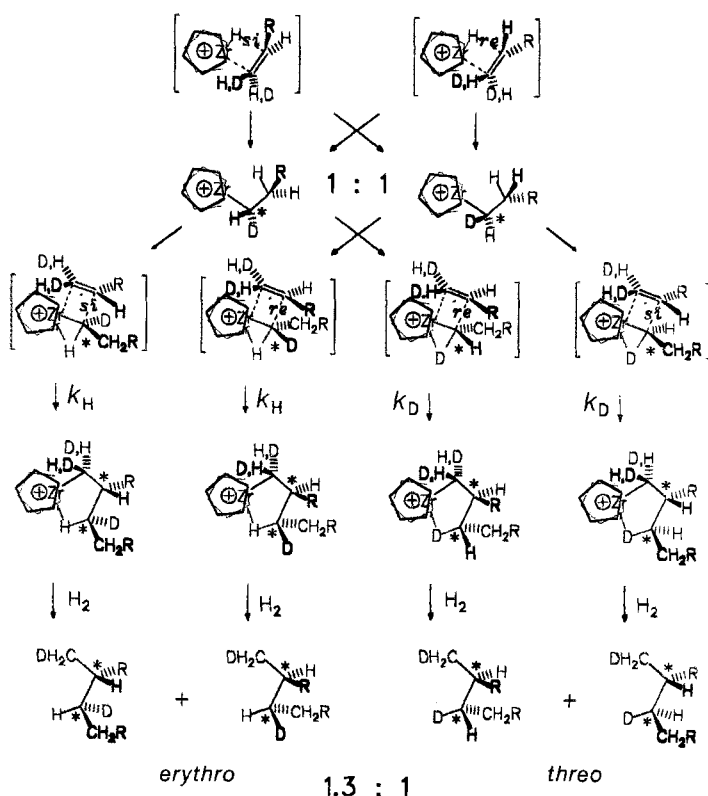
kungen der MAO-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Katalysereaktion durch ein plausibles, umfassendes System kinetischer Gleichungen auszudrücken.

Der Einfluß der Olefinkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeiten wird ebenfalls durch die Desaktivierung des Katalysators kompliziert. Aufgrund einer Stabilisierung der reaktiven Spezies durch einen Überschuß an Olefin scheint die Geschwindigkeit der Polymerbildung im stationären Zustand überproportional zur Propenkonzentration – annähernd mit  $\alpha(\text{Olefin})^{1.3}$  – anzuwachsen<sup>[69b]</sup>. Ähnliche Beobachtungen, daß Polymerisationsgeschwindigkeiten mit gebrochenen Reaktionsordnungen zwischen 1 und 2 von der Olefinkonzentration abhängen (siehe beispielsweise Lit.<sup>[50b, c]</sup>), haben zu der Annahme geführt, daß zwei Olefinmoleküle am Übergangszustand der Insertion beteiligt sind<sup>[76]</sup>. In zwei Fällen wurden zwar die Anfangsgeschwindigkeiten der Polymerbildung (noch vor Einsetzen der Katalysatordesaktivierung) als proportional zur Ethen-<sup>[65c]</sup> oder Propenkonzentration<sup>[69b]</sup> bestimmt (d. h. als proportional zu  $\alpha(\text{Olefin})^{1.0}$ ); dieser Punkt bedarf jedoch weiterer Klärung (siehe Abschnitt 3.3).

In Übereinstimmung mit der allgemeinen Meinung soll im folgenden angenommen werden, daß der produktive Komplex in MAO-aktivierten Zirconocen-katalysatoren ein kationischer Alkyl(olefin)zirconocen-Komplex des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{olefin})]^+\text{H}_3\text{C-MAO}^-$  ist, in dem das  $\text{H}_3\text{C-MAO}^-$ -Ion von seinem Gegenion  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$  durch ein Olefinmolekül verdrängt wurde.

Der Reaktionsschritt, bei dem ein Alkyl(olefin)zirconocen-Kation in das Olefininsertionsprodukt übergeht, wurde durch kinetische Isotopeneffekte genauer charakterisiert. Laverty und Rooney<sup>[77]</sup> sowie Brookhart und Green<sup>[78]</sup> hatten vorgeschlagen, daß die Insertion des Olefins in die Metall-Alkyl-Bindung durch eine agostische Wechselwirkung<sup>[79]</sup> zwischen einem der beiden  $\alpha$ -H-Atome der Metall-gebundenen Alkylkette und dem Metallzentrum eines Ziegler-Natta-Katalysators erleichtert wird. Um diese Hypothese zu überprüfen, untersuchten Krauledat und Brintzinger die katalytische Hydrodimerisierung von  $\alpha$ -deutertem Hexen zu den *threo*- und *erythro*-Diastereomeren von 5- $\text{CH}_2\text{D}$ -6-[D]-Undecan durch MAO-aktiviertes  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ <sup>[80]</sup>. Mit *cis*- und *trans*-deutertem 1-Hexen wurden dabei Diastereomerenverhältnisse bestimmt, die einem Wert von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.3$  entsprechen. Dies zeigt, einem von Grubbs und Mitarbeitern<sup>[81]</sup> entwickelten Gedankengang folgend, daß der Übergangszustand für die Insertion von Hexen in die Zr-C-Bindung der zunächst entstehenden Einheit  $\text{Zr-CHD}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  eine merkliche Schwächung entweder der  $\alpha$ -C-H- oder der  $\alpha$ -C-D-Bindung mit sich bringt. An anderen Reaktionssystemen war bereits gezeigt worden<sup>[79a]</sup>, daß agostische Wechselwirkungen über ein H-Atom im Vergleich zu solchen über ein D-Atom um den Faktor 1.2–1.5 bevorzugt sind. Daß die Insertion eines  $\alpha$ -Olefins in die Zr-CHD-R-Einheit des MAO-aktivierten Zirconocen-katalysators mit einem stereokinetischen Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.3$  verbunden ist, kann daher als Beleg dafür betrachtet werden, daß diese Reaktion die agostische Wechselwirkung eines der beiden  $\alpha$ -H-Atome mit dem Metallzentrum erfordert (Schema 7).

Ähnliche Ergebnisse erhielten Piers und Bercaw bei Untersuchungen über Hydrocyclisierungen und -dimerisierungen mit einem Scandocen-Einkomponentenkatalysator<sup>[82]</sup>. Es bleibt zu klären, ob sich dies verallgemeinern läßt oder ob Olefininsertio-



Schema 7. Stereokinetische Isotopeneffekte bei der  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalysierten Hydrodimerisierung von (*E*)- oder (*Z*)-1-[D]-1-Hexen ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) begünstigen die *erythro*- gegenüber den *threo*-Produkten im Verhältnis 1.3:1 [80]. Während die achiralen Edukte die  $\text{Zr-CHD-CH}_2\text{R}$ -Enantiomere in einem 1:1-Verhältnis ergeben müssen, wird die zweite Olefininsertion durch agostische Wechselwirkungen beeinflusst: Bei der Bildung der *erythro*-Isomere wird eine H-C( $\alpha$ )-Bindung, bei der Bildung der *threo*-Isomere eine D-C( $\alpha$ )-Bindung geschwächt.

nen in Metall-Alkyl-Komplexe gelegentlich ohne agostische Unterstützung ablaufen<sup>[83]</sup>.

Die Olefininsertion in die Metall-Alkyl-Bindung eines kationischen Metallocenkomplexes des Typs  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)(\text{olefin})]^+$  (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) ist Gegenstand von zahlreichen theoretischen Arbeiten<sup>[84–89]</sup>. Rechnungen mit ab-initio- oder Dichtefunktional-Methoden ergeben einen Übergangszustand mit planarem<sup>[84c, g, 85, 87, 88]</sup> oder leicht abgeknicktem<sup>[84f, 86]</sup> Vierring mit Ti-C- oder Zr-C-Abständen von 2.1–2.3 bzw. 2.3–2.5 Å, einem Alkyl-Olefin-C...C-Abstand von 2.1–2.3 Å und einer leicht vergrößerten C=C-Bindungslänge von ca. 1.4 Å<sup>[84e–g, 85–88]</sup> (Abb. 2).

Die meisten dieser Studien stimmen mit der Ansicht überein, daß im Übergangszustand der Insertion eines der  $\alpha$ -H-Atome der wandernden Zr- $\text{CH}_2\text{-R}$ -Gruppe sich in unmittelbarer Nähe des Metallzentrums befindet und daß diese Zr-H-Wechselwirkung von einer  $\alpha$ -agostischen Bindung herrührt<sup>[86–88]</sup>. Eine Extended-Hückel-MO-Untersuchung zeigt<sup>[89]</sup>, daß die  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung zwischen der Zr- $\text{CH}_2\text{-R}$ -Einheit und dem Zr-Zentrum durch dessen Elektronenmangel hervorgerufen wird, der in dem Maße wächst, wie der Zirconocenkomplex sich entlang der Olefin-Insertions-Koordinate von einer 16-Elektronen- zu einer 14-Elektronen-Spezies entwickelt. Die Größe des Energiebetrags, um den eine solche agostische Wechselwirkung den Übergangszustand stabilisiert, ist noch Gegenstand von Diskussionen<sup>[89]</sup>.





ende gebildet, ohne daß eine Zr-H-Zwischenstufe auftritt (Schema 8).

Belege für die direkte  $\beta$ -H-Übertragung auf ein koordiniertes Olefin erhielten Kashiwa und Mitarbeiter aus Untersuchungen an Ethen/Propen-Copolymeren<sup>[97]</sup>: Für ein Zr-H-Zwischenprodukt ist zu erwarten, daß es mindestens ebenso schnell mit Ethen zu einer Zr-Ethyl-Einheit abreagiert wie mit Propen zu einer Zr-Propyl-Einheit; Ethylendgruppen sollten daher am Kettenanfang mindestens so häufig auftreten wie *n*-Propylendgruppen. Tatsächlich wurden aber bei vergleichbaren Konzentrationen von Ethen und Propen nur sehr wenige Ethylen gefunden. Die plausibelste Erklärung für diese Beobachtung ist, daß  $\beta$ -H-Übertragungen häufiger auf koordiniertes Propen als auf Ethen stattfinden; dies ist auch zu erwarten, wenn die Geschwindigkeit, mit der Propen in eine Zr-Polymer-Bindung inseriert, niedriger ist als die von Ethen<sup>[97]</sup>.

Dieser Mechanismus scheint jedoch nicht mit Beobachtungen übereinzustimmen, daß Polymermolekulargewichte oft linear mit der Ethen-<sup>[65c]</sup> oder Propenkonzentration<sup>[69b]</sup> zunehmen: Für einen Kettenabbruch durch eine  $\beta$ -H-Übertragung auf ein koordiniertes Monomer würde man erwarten, daß  $v_T$  genau wie  $v_P$  linear mit der Monomerkonzentration zunimmt, so daß in diesem Fall der mittlere Polymerisationsgrad  $P_N \approx v_P/v_T$  unabhängig von der Monomerkonzentration sein müßte. Diese Diskrepanz ist offensichtlich noch zu klären; sie soll im Zusammenhang mit der stereoselektiven Polymerisationskatalyse in Abschnitt 3.3 nochmal aufgegriffen werden.

Die Molekulargewichte von Polyolefinen, die mit Hilfe von MAO-aktivierten Zirconocenkatalysatoren erhalten wurden, nehmen mit der Konzentration des MAO-Cokatalysators zu<sup>[39, 69b, 98]</sup>, parallel zur Erhöhung der Kettenwachstumsgeschwindigkeiten. Auch der Einfluß der Zirconocenkonzentration auf die mittleren Molekulargewichte der Polymere verläuft parallel zu demjenigen auf die katalytische Aktivität: Die Molekulargewichte nehmen erheblich zu, wenn die Zirconocenkonzentration erniedrigt wird<sup>[39, 69b, 98]</sup>. Dies könnte auf Verdünnungseffekte zurückzuführen sein, die dissoziierte, Olefinhaltige Ionenpaare  $C^*$  gegenüber ihren assoziierten Vorstufen  $C$  begünstigen und so die Geschwindigkeit des Kettenwachstums gegenüber der des Kettenabbruchs anheben<sup>[99]</sup>. Alternativ hierzu schlagen Kaminsky und Mitarbeiter vor<sup>[39, 98]</sup>, daß eine bimolekulare Reaktion des aktiven Komplexes mit einer zweiten Zirconocenspezies das Wachstum der Polymerketten beendet, möglicherweise durch eine ähnliche Reaktion, wie sie für den Desaktivierungsprozeß in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde. Eine Klärung dieser Fragen ist von künftigen Untersuchungen an MAO-freien, kationischen Metallocen-Polymerisationskatalysatoren zu erwarten.

### 3. Stereoreguläre Polymere mit chiralen Metallocenkatalysatoren

Die Entdeckung von homogenen, für die Polymerisation von Propen und anderen  $\alpha$ -Olefinen geeigneten Zirconocenkatalysatoren belebte um 1980 die Diskussion einer seit langem schwebenden Frage<sup>[13]</sup> von neuem: Können auch homogen katalysierte Polymerisationen stereoregulär – unter Bildung von isotaktischen

Polymeren – ablaufen, wenn geeignet gebaute chirale Metallocene als Katalysatoren verwendet werden?

Chirale, für diesen Zweck geeignete<sup>[100]</sup> Metallocene wurden, nicht ganz zufällig<sup>[101]</sup>, gerade zu dieser Zeit verfügbar. Ausgehend von Ethylen-verbrückten Liganden<sup>[102]</sup> hatten Wild, Brintzinger et al. Ethylenbis(indenyl)- und Ethylenbis(tetrahydroindenyl)titan-Komplexe – *rac*-(en)(ind)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und *rac*-(en)(thind)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> – sowie deren Zirkonium-Analoga erhalten<sup>[103]</sup>. Die konformativ fixierten Indenyl- und Tetrahydroindenylliganden geben diesen Komplexen eine chirale Struktur (Abb. 3), die auch unter Katalysebedingungen erhalten bleibt.

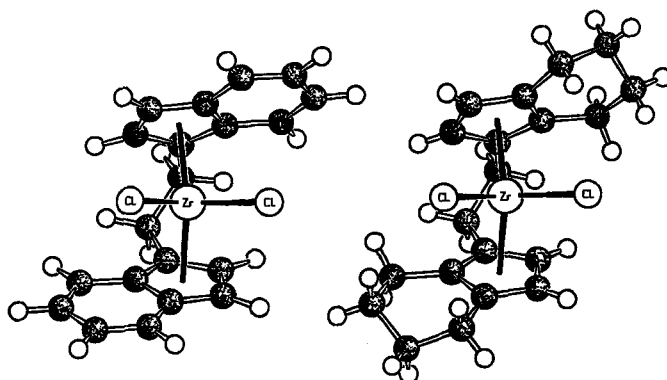


Abb. 3. Prototypische *ansa*-Zirconocenkatalysatoren; nach Wild et al. [103]: *rac*-(en)(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (links) und *rac*-(en)(thind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (rechts).

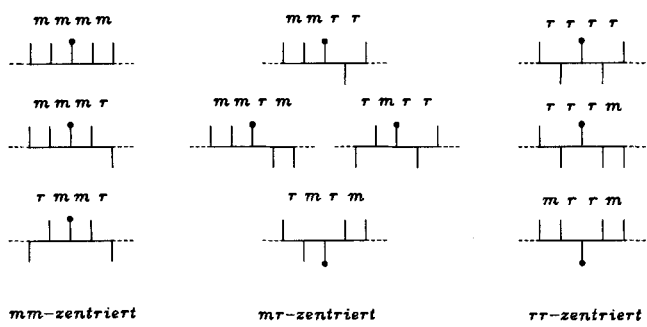
Nach der Aktivierung mit MAO ergaben diese *ansa*-Metallocene<sup>[104]</sup> in unabhängigen Versuchen von Ewen mit (en)(thind)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/MAO<sup>[105]</sup> und von Kaminsky und Külp mit *rac*-(en)(thind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>[106]</sup> aus Propen und anderen  $\alpha$ -Olefinen tatsächlich hochisotaktische Polymere. Diese Beobachtungen führten in der Folge zur ausgiebigen Erforschung der Fragen, welche Mechanismen der Stereokontrolle des Polymerwachstums durch diese Katalysatoren zugrunde liegen und welche Auswirkungen unterschiedliche Metallocenstrukturen auf die Taktizität und andere Eigenschaften der von ihnen erzeugten Polymere haben.

#### 3.1. Katalysatorstruktur und Stereoselektivität

Polypropene, die mit MAO-aktivierten, chiralen *ansa*-Zirconocenen wie *rac*-(en)(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> oder *rac*-(en)(thind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> hergestellt wurden, sind bezüglich ihrer Isotaktizität vergleichbar mit den Produkten von heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Für eine quantitative Diskussion dieser Verhältnisse sollen die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Methoden<sup>[107]</sup> hier kurz betrachtet werden, die heute zur Charakterisierung der Stereoregularität von Poly( $\alpha$ -olefinen) verwendet werden.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale eines Polymers lassen sich seiner Mikrostruktur am besten durch eine von Bovey<sup>[107a]</sup> entwickelte Notation zuordnen: Relative Konfigurationen benachbarter Stereozentren (Dyaden) werden mit *m* (*meso*) bei gleicher und mit *r* (*racemo*) bei ungleicher Ausrichtung der Hauptkettensubstituenten in einer Fischer-Projektion der Polymerkette bezeichnet. Bei Polypropen wird die chemische Verschiebung eines jeden

Methylgruppensignale von der Konfiguration zweier benachbarter stereogener Zentren auf jeder Seite beeinflusst<sup>[108]</sup>. Jedem Methylgruppensignal kann so eines von zehn möglichen Pentadenmustern zugeordnet werden, die aus den vier aufeinanderfolgenden *m*- oder *r*-Bezeichnungen bestehen, die die gerade beobachtete CH<sub>3</sub>-Gruppe symmetrisch umschreiben (Schema 9).



Schema 9. Die zehn möglichen stereochemischen Pentaden eines Polyolefins [107].

Alle zehn Pentadenresonanzsignale (*mmmm*, *mmmr*, *rmmr*, *mmrr*, *mrmm*, *rmrr*, *mrrm*, *rrrr*, *mrrr*, *mrrm*)<sup>[109]</sup> ergeben sich aus der zufälligen Konfigurationsverteilung der stereogenen Zentren von ataktischem Polypropylen<sup>[110]</sup> (Abb. 4). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von isotaktischem Polymer hingegen zeigt im Idealfall nur das Signal der *mmmm*-Pentade, das die identische Konfiguration aufeinanderfolgender Wiederholungseinheiten über lange Bereiche der Kette hinweg kennzeichnet.

Der Grad der Isotaktizität eines solchen Polymers wird zu meist durch das Verhältnis des Integrals der *mmmm*-Pentade zur Integralsumme aller Pentaden angegeben; diese Größe wird im folgenden als [*mmmm*] bezeichnet<sup>[111]</sup>. Moderne Heterogenka-

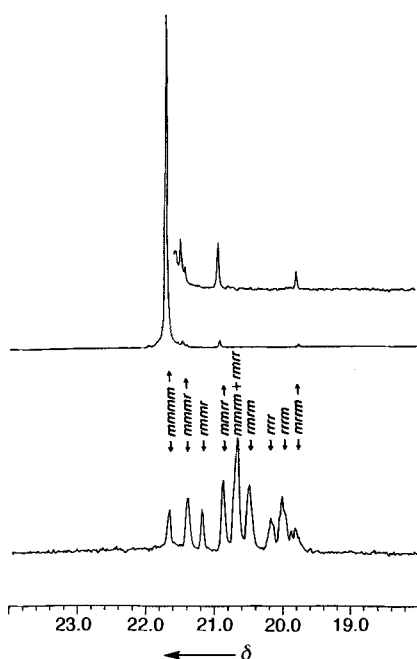
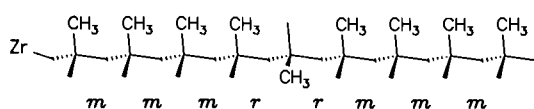


Abb. 4. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (CH<sub>3</sub>-Bereich) von isotaktischem Polypropylen mit [*mmmm*] > 90%, das mit *rac*-Me<sub>2</sub>Si(1-benz[e]indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO erzeugt wurde [117h, 120d] (oben), und von ataktischem Polypropylen mit Zufallsverteilung der Pentaden, das mit dem *meso*-Isomer desselben Katalysators erhalten wurde (unten).

talysatoren<sup>[8]</sup> erzeugen hochisotaktisches Polypropylen mit [*mmmm*] > 0.95. Mit MAO-aktivierten *ansa*-Metallocenkatalysatoren werden bei Raumtemperatur typischerweise Polymere mit [*mmmm*] ≈ 0.8–0.9 erhalten<sup>[106, 112, 113]</sup>. Bei erhöhter Polymerisationstemperatur ist die Stereoselektivität dieser Homogenkatalysatoren jedoch deutlich herabgesetzt<sup>[114a]</sup>.

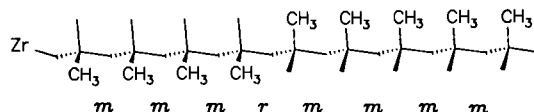
Anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Signale gelegentlich auftretender Stereofehler in so erhaltenen isotaktischen Polypropylen läßt sich zeigen, daß deren Stereoregularität durch die Chiralität des Metallocenkatalysators und nicht durch das stereogene Zentrum der zuletzt inserierten Einheit kontrolliert wird: Eine solche „Kettenend“-Kontrolle würde zu einer Dominanz der *mmmr*-Pentade als Fehlersignal führen, da auf eine gelegentlich eintretende Inversion der Kettenend-Konfiguration Einheiten derselben Konfiguration folgen würden. Für eine derartige „Kettenend“-Kontrolle ist daher ein Fehlerpentadenverhältnis von *mmmr*:*mmrr*:*mmrm*:*mrrm* = 1:0:1:0 zu erwarten. Tatsächlich findet man jedoch eine Verteilung von *mmmr*:*mmrr*:*mmrm*:*mrrm* = 2:2:0:1 (Schema 10). Wie schon früher für die Produkte

#### Katalysator-Kontrolle



$$mmmr : mmrr : mmrm : mrrm = 2 : 2 : 0 : 1$$

#### Kettenend-Kontrolle



$$mmmr : mmrr : mmrm : mrrm = 1 : 0 : 1 : 0$$

Schema 10. Pentadenverteilung der Stereofehler in isotaktischem Polypropylen bei der Stereokontrolle durch das Katalysatorzentrum (oben; siehe auch den vergrößerten Ausschnitt in Abb. 4) und bei der Stereokontrolle durch das Kettenende (unten).

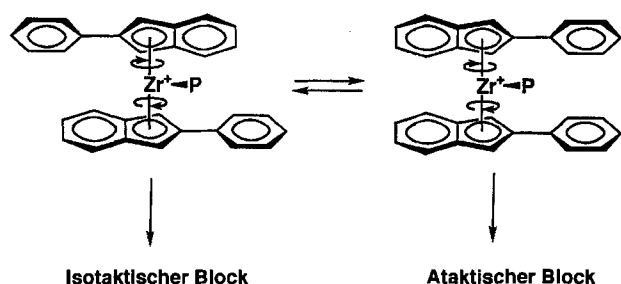
heterogener Katalysatoren<sup>[12]</sup> gezeigt wurde, läßt sich dieses Pentadenverhältnis aufgrund einer „Katalysatorzentren“-Kontrolle erklären<sup>[105, 115]</sup>. Die durch Fehlinseritionen bedingten *r*-Dyaden treten hier stets paarweise auf, da ein Katalysatorzentrum mit definierter Chiralität nach einer Fehlinserition beim Einbau weiterer Monomere die gleiche enantiofaciale Orientierung erzwingt wie zuvor (Schema 10).

Wie die Stereoselektivität chiraler Katalysatoren von der Struktur der Komplexe, insbesondere von unterschiedlichen Brücken und Substituentenmustern abhängt, wurde von mehreren Forschungsgruppen untersucht<sup>[116–120]</sup>. Für solche vergleichenden Untersuchungen sind die jeweiligen Polymerisationstemperaturen *T<sub>p</sub>* zu berücksichtigen<sup>[121]</sup>. Selbst Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>2</sub>/MAO, ein unverbrücktes Metallocen ohne Substituenten an den Cp-Liganden, erzeugt, wie Ewen zeigen konnten<sup>[105]</sup>, bei *T<sub>p</sub>* < –40 °C ein partiell isotaktisches Polypropylen

mit  $[mmmm] \approx 0.5$ . In diesem Fall belegen die nahezu gleichen Intensitäten der  $mmmr$ - und der  $mmrm$ -Pentade einen Kettenend-Kontrollmechanismus<sup>[105, 122]</sup>.

Ähnliche Beobachtungen machten Erker und Mitarbeiter<sup>[123]</sup> an unverbrückten Zirconocenen, deren Substituenten ein asymmetrisches C-Atom enthalten; diese ergeben bei Polymerisationstemperaturen von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und darunter isotaktische Polypropene mit  $[mmmm] \approx 0.4\text{--}0.8$ . Die partielle Kontrolle, die die zuletzt inserierte Monomereinheit über die Stereochemie der nachfolgenden Olefineinschiebungen ausübt, verschwindet bei Raumtemperatur nahezu vollständig. Offenbar führen die unzureichend gehinderte Rotation der Cp-Ringe und die erhöhte Konformationsbeweglichkeit der Polymerketten bei Raumtemperatur zu einem Verlust dieses Stereokontrollmechanismus.

Ein unverbrückter, chiraler Zirconiumkomplex, der isotaktisches Polypropen selbst bei  $T_p = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  produziert, wurde von Razavi und Atwood beschrieben<sup>[124a]</sup>. Mit MAO-aktiviertem  $(1\text{-Methylfluorenyl})_2\text{ZrCl}_2$  wurde Polypropen mit  $[mmmm] = 0.83$  und Katalysatorzentren-kontrollierter Pentadenverteilung erhalten. Wegen der Methylsubstituenten sind die Fluorenyl-liganden in diesem Komplex chiral angeordnet und in ihrer Rotation offenbar so stark gehindert, daß die Komplexenantiomere sich während des Kettenwachstums nicht ineinander umwandeln. Waymouth und Mitarbeiter haben kürzlich mit  $(2\text{-Phenylindenyl})_2\text{ZrCl}_2$  einen unverbrückten Metallocenkatalysator erhalten, der während des Kettenwachstums durch die gehinderte Drehung der Indenylgruppen offenbar zwischen chiralen und achiralen Anordnungen isomerisiert; dieser Katalysator liefert ein hoch dehnbares, ataktisch-isotaktisches Stereoblock-Polypropen mit elastomeren Eigenschaften (Schema 11)<sup>[125]</sup>.



Schema 11. Reversible Isomerisierung eines unverbrückten Zirconocenkatalysators zwischen chiraler und achiraler Struktur, die innerhalb jeder Polymerkette alternierende, isotaktische und ataktische Blöcke ergibt; nach Waymouth und Mitarbeitern [125]. Das so gebildete Polypropen ist ein Elastomer.

Eine kurze interanulare Brücke schränkt die Drehbarkeit der Cp-Liganden ein. Demgemäß werden für chirale *ansa*-Metallocene mit einer ein- oder zweiatomigen Brücke, zumindest bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen, hohe Stereoselektivitäten erhalten<sup>[116–120]</sup>. Bei technisch interessanten Temperaturen von  $50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  hingegen ergibt sich zumeist ein ausgeprägter Abfall der Polymerstereoregularität. Der Einbau der Ethylenbrücke von  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$  (die zwischen den  $\delta$ - und  $\lambda$ -Konformationen des Chelatrings fluktuieren kann<sup>[126a]</sup>) in ein carbocyclisches System<sup>[127]</sup> oder ihr Ersatz durch einatomige Silandiyl-

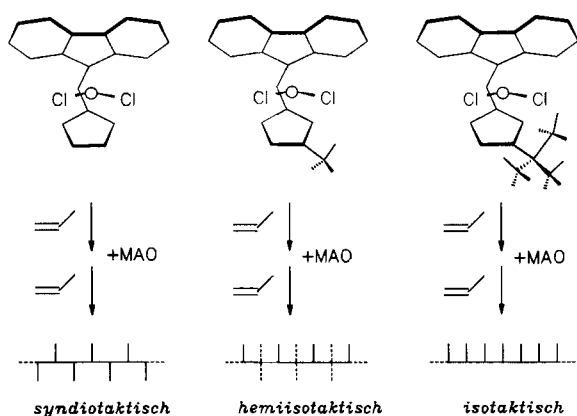
oder Germandiylbrücken<sup>[114b, 116c, 117b]</sup> erhöht die Stereoselektivitäten der Katalysatoren, wenn auch nur in begrenztem Maße<sup>[117g]</sup>. Selbst in *ansa*-Metallocenen mit kurzer  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Brücke bleibt ein hoher Grad an Beweglichkeit zwischen der  $\text{ZrX}_2$ -Einheit und dem Ligandengerüst erhalten<sup>[126b]</sup>. Kraftfeld-Rechnungen zeigen, daß diese Beweglichkeit durch Substituenten an den Cp-Ringen in  $\alpha$ -Stellung zum Brückenatom erheblich eingeschränkt wird<sup>[126b]</sup>. Chirale *ansa*-Metallocenkatalysatoren mit  $\alpha\text{-CH}_3$ -Substituenten an beiden  $\text{C}_5$ -Ringen zeigen demgemäß eine erhöhte Stereoselektivität<sup>[118–120]</sup>.

Von besonderer Bedeutung für die Stereoregularität der Polymere sind jedoch die Substituenten in  $\beta$ -Position zum Brückenkopfatome eines *ansa*-Zirconocens. Diese Substituenten befinden sich in direkter Nachbarschaft zu den Koordinationsstellen, an die die wachsende Kette und das  $\alpha$ -Olefinsubstrat gebunden sind. In den chiralen Komplexen  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$  fungieren die CH- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen der anelierten  $\text{C}_6$ -Ringe als  $\beta$ -Substituenten, die die benachbarten Koordinationsstellen flankieren. Werden die  $\beta$ -Positionen von sterisch sehr anspruchsvollen oder besonders weit herausragenden Substituenten besetzt, wie in  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}i\text{-Bu-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ <sup>[120a, b]</sup>, in Bercaws  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-SiMe}_3\text{-4-}i\text{-tert-butyl-C}_5\text{H}_2)_2\text{YH}]_2$ <sup>[144]</sup> oder in Spalecks  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-methyl-4-aryl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ <sup>[117b]</sup>, so werden isotaktische Polypropene mit  $[mmmm] > 0.95$  sogar bei Temperaturen von  $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Chirale *ansa*-Zirconocenkomplexe mit zwei identischen Ligandeneinheiten sind  $\text{C}_2$ -symmetrisch. In einem solchen  $\text{C}_2$ -symmetrischen Komplex sind beide Koordinationsstellen äquivalent, so daß Olefininsertionen an beiden Koordinationsstellen mit gleicher enantiofacialer Bevorzugung ablaufen. Die einseitige Abschirmung jeder Koordinationsstelle ist eine notwendige Voraussetzung dieser Stereoselektivität. Dies wird durch die Beobachtung belegt, daß ataktisches Polypropen entsteht, wenn jede der beiden Koordinationsstellen durch zwei  $\beta$ -Substituenten flankiert wird, wie etwa bei  $(\text{en})(3\text{-methyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  oder seinem silanverbrückten Analogon  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-methyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[116c, 117b]</sup>. Die beidseitige Abschirmung jeder Koordinationsstelle durch eine CH- und eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe macht diese offenbar indifferent in bezug auf die enantiofaciale Orientierung eines angreifenden Olefins. Dasselbe Resultat – die Bildung von weitgehend ataktischem Polypropen – ergibt sich auch bei der Verwendung des *meso*-Isomers eines *ansa*-Metallocenkatalysators<sup>[105]</sup> (Schema 12).

Die Zusammenhänge zwischen der Stereoselektivität von *ansa*-Metallocenkatalysatoren und der räumlichen Ausrichtung ihrer  $\beta$ -Substituenten wurden in einer Reihe eleganter Arbeiten von Ewen und Mitarbeitern über  $\text{Me}_2\text{C}$ -verbrückte Fluorenylkomplexe genutzt (Schema 12)<sup>[116d–h]</sup>. Der Komplex  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2$  ist nicht mehr  $\text{C}_2$ -symmetrisch; ein unsubstituierter und – in seiner Fluorenyleinheit – ein zweifach  $\beta$ -substituierter  $\text{C}_5$ -Ringligand verleihen ihm stattdessen  $\text{C}_s$ -Symmetrie<sup>[124b, c]</sup>. Dieser Komplex bewirkt in Gegenwart von MAO oder kationischen Aktivatorn die Bildung von hochsyndiotaktischem Polypropen<sup>[116d–g, 117d]</sup>.

Syndiotaktisches Polypropen ist idealerweise durch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit einem *rrrr*-Pentadensignal charakterisiert, da hier die Konfiguration entlang der Kette von jeder Einheit zur nächsten alterniert<sup>[128]</sup>. Mit Ewens syndiospezifischem Ka-



Schema 12. Beziehungen zwischen Katalysatorstruktur und Stereoselektivität; nach Ewen und Mitarbeitern [116d–h]: Syndiotaktisches Polypropylen wird mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  erzeugt; eine  $\beta\text{-CH}_3$ -Gruppe am  $\text{C}_5$ -Ring ergibt hemiisotaktisches Polymer, in dem jede zweite Einheit eine Zufallskonfiguration aufweist; Einführung einer  $\beta\text{-tert-Butyl}$ -Gruppe ergibt streng isotaktisches Polypropylen.

talsator konnte dieses Polypropylenisomer erstmals in größeren Mengen, mit Werten von  $[\text{rrrr}] > 0.9$  und einer Pentadenverteilung erhalten werden, die eine Kontrolle der Stereoregularität durch die Katalysatorzentren belegt [116d]. Die alternierende, enantiofaciale Orientierung aufeinanderfolgender Monomerinsertionen, die diese besondere Taktizität verursacht, hängt zweifellos damit zusammen, daß in  $\text{C}_5$ -symmetrischen Metallocenen, im Gegensatz zu Verbindungen mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie, die beiden Koordinationsstellen nicht mehr homotop, sondern enantiotop zueinander sind [129c].

Die Zusammenhänge zwischen dem Substituentenmuster eines Metallocens und der Stereoregularität seiner Polymerprodukte wurden weiterhin durch Ewens Beobachtung vertieft, daß noch ein weiteres Polypropylen-Stereoisomer erhalten wird, wenn als Katalysator MAO-aktiviertes  $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeC}_5\text{H}_4)(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2$  verwendet wird [116e–g, 117d]. Dieser Komplex, in dem eine Koordinationsstelle mit einem, die andere mit zwei  $\beta$ -Substituenten abgeschirmt ist (Schema 12), erzeugt hemiisotaktisches Polypropylen [129]; in diesem Polymer ist jede zweite Einheit identisch konfiguriert, während die Konfigurationen der dazwischen liegenden Zentren zufällig verteilt sind. Durch die vollständige Blockierung einer Koordinationsstelle mit einer *tert*-Butylgruppe und einem Fluorenyl- $\text{C}_6$ -Ring und die einseitige Abschirmung der anderen durch den zweiten Fluorenyl- $\text{C}_6$ -Ring im Komplex  $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuC}_5\text{H}_4)(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  konnten Ewen und Elder schließlich wieder isotaktisches Polypropylen erhalten [116h].

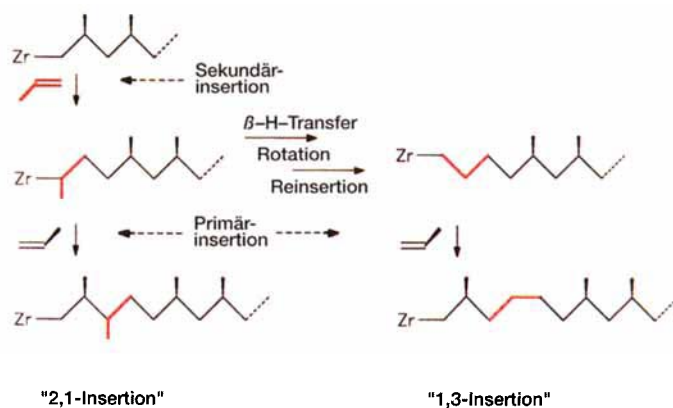
Die Stereoselektivität von  $\text{C}_2$ -symmetrischen Katalysatoren, beispielsweise  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , ist sowohl von der Zirconocen- und MAO-Konzentration [131] als auch von einem Austausch von MAO gegen Boran- oder Borataktivatoren nahezu unbeeinflusst [116f, g, 132a, b]. Bei  $\text{C}_5$ -symmetrischen, syndiospezifischen Katalysatoren wie  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hingegen bewirkt die Erniedrigung der MAO- oder der Olefinkonzentration eine Zunahme der *rmrr*-Fehlerpentaden [116e, f, 132a].

Ewen et al. [116f] sowie Herfert und Fink [132a] konnten zeigen, daß sich diese Abhängigkeit notwendigerweise aus einer entscheidenden Voraussetzung für die syndiotaktische Polymerisa-

tion ergibt. Aufeinanderfolgende Monomerinsertionen müssen jeweils an gegenüberliegenden Koordinationsstellen erfolgen. Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn die Polymerkette an der Stelle des zuvor koordinierten Olefins verbleibt, bis die nächste Monomerinsertion erfolgt. Stereofehler mit separierten *m*-Dyaden müssen auftreten, wenn die Kette von einer zur anderen Koordinationslücke wandert, ohne daß eine Monomerinsertion erfolgt. Ein solcher Vorgang [133] gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn die Geschwindigkeit der Monomerinsertionen durch niedrige Olefin- oder MAO-Konzentration verringert wird.

Vergleichbare Änderungen in der Stereoregularität von hemiisotaktischen Polypropylenen, die von Herfert und Fink [132c] sowie von Farina und Mitarbeitern [129b] beobachtet wurden, und von partiell isotaktischen, mit asymmetrischen Katalysatoren gebildeten Polymeren [130] untermauern die Bedeutung der relativen Geschwindigkeiten von Monomerinsertion und Platzwechsel der Kette für Katalysatoren, die nicht  $\text{C}_2$ -symmetrisch sind.

Die Monomerinsertion in Metallocenkatalysatoren verläuft – wie auch bei der heterogenen Katalyse [10, 12] – im allgemeinen regioselektiv durch 1,2-Insertion, so daß jeweils primäre Zr-Alkyl-Spezies entstehen. Durch Metallocenkatalyse erzeugte Polyolefine enthalten jedoch zumeist auch geringe Anteile an regioinvertierten Einheiten [114a, 135, 136]. In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Struktur des eingesetzten Metallocens findet man entweder Kopf-Kopf-Verknüpfungen als Folge von 1,2-Insertionen in regioinvertierte, sekundäre Zr-Alkyl-Einheiten oder Tetramethyleinheiten (1,3-Insertionen). Letztere entstehen durch Isomerisierung einer sekundären Zr-Alkyl-Einheit zu einer terminalen Zr-Alkyl-Einheit, gefolgt von einer normalen 1,2-Insertion [114a, 136] (Schema 13). Metallo-



Schema 13. Alternative Sequenzen, die aus einer sekundären Olefininsertion entstehen können [114a, 136]. Eine (relativ langsame) primäre Insertion ergibt die für eine 2,1-Insertion typische Kopf-Kopf-Verknüpfung; durch Umlagerung der sekundären Zr-Alkyl-Einheit in ihr endständiges Isomer und durch eine nachfolgende Primärinsertion entsteht eine Tetramethylen- oder 1,3-Fehleinschiebungs-Einheit.

cenkatalysatoren erzeugen diese Regioirregularitäten mit unterschiedlicher Häufigkeit [69b]. Mit  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  entstehen ausschließlich 1,3-Insertionen (ca. 1%), bei  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  treten beide Fehlininsertionen auf, und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$  erzeugt bei 40 °C nur 2,1-Fehleinschiebungen (Fehler ca. 0.6%). Hochaktive Katalysatoren scheinen haupt-

sächlich Kopf-Kopf-Verknüpfungen zu erzeugen, während „langsamere“ Katalysatoren bevorzugt 1,3-Insertionen bewirken<sup>[117b, 120d]</sup>. Auswirkungen dieser Kettenfehler auf die Katalysatoraktivität werden in Abschnitt 3.3 behandelt.

Irregularitäten der oben beschriebenen Art bewirken eine deutliche Erniedrigung der Polymerschmelzpunkte (vgl. Abschnitt 3.4). Daher kommt den Mechanismen, die zu derartigen Fehlern führen, beträchtliche praktische Bedeutung zu. Die Häufigkeit solcher Regiofehler scheint hauptsächlich vom sterischen Anspruch der Substituenten am Cp-Liganden bestimmt zu werden. So fördern sterisch anspruchsvolle  $\beta$ -Substituenten das Auftreten von Regioirregularitäten, während  $\alpha$ -Methylgruppen ihre Häufigkeit verringern<sup>[120a-c]</sup>.

Die sterischen Verhältnisse in einem Metallocenkomplex lassen sich durch die „Koordinationslücken-Apertur“, d. h. durch den größtmöglichen Winkel, den zwei Flächen zueinander einnehmen, die sich im Metallzentrum schneiden und die van-der-Waals-Oberfläche der  $\beta$ -Substituenten an beiden Cp-Ringen berühren, sowie durch den „lateralen Ausdehnungswinkel“, der durch die  $\alpha$ -Substituenten begrenzt wird, die in die Koordinationslücke hineinragen, quantifizieren (Abb. 5)<sup>[137a]</sup>.

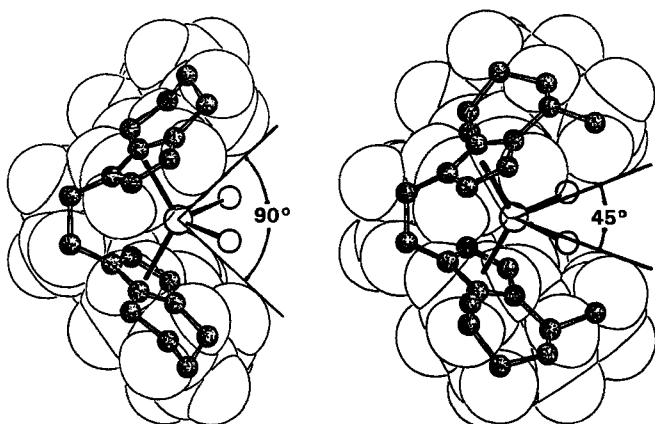


Abb. 5. Rechts: enge Koordinationslücken-Apertur [137] von  $rac\text{-C}_2\text{H}_4(4,7\text{-dimethyltetrahydroindenyl})_2\text{ZrCl}_2$ , das nach Befunden von Spaleck und Mitarbeitern [117i] ungewöhnlich häufige 1,3-Fehleinschiebungen erzeugt (Molekül-Modell), im Vergleich zur Struktur von unsubstituiertem  $rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{tetrahydroindenyl})_2\text{ZrCl}_2$  im Kristall [103] (links, siehe Abb. 3).

Für eine 2,1-Insertion kann aufgrund der lateralen Ausrichtung des Olefinsubstituenten angenommen werden, daß ihr Platzbedarf in Richtung des Aperturwinkels kleiner, in lateraler Richtung jedoch größer ist als der einer regulären 1,2-Einschiebung. Regioinversionen werden daher durch solche Zirconocen-katalysatoren gefördert, deren  $\beta$ -Substituenten den Aperturwinkel stark einengen, vorausgesetzt, daß nicht auch  $\alpha$ -Substituenten in die Koordinationslücke hineinragen und dadurch den lateralen Ausdehnungswinkel verengen<sup>[137b, c]</sup>. Einen ungewöhnlich hohen Anteil von 1,3-Insertionen erhielten Spaleck und Mitarbeiter mit dem Katalysator  $(en)(4,7\text{-dimethylthind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[117i]</sup>, dessen *endo*-orientierte 4-Methylsubstituenten den Aperturwinkel sehr stark einschränken (Abb. 5).

### 3.2. Mechanismen der stereochemischen Kontrolle

Die Mechanismen, durch die chirale *ansa*-Metallocene die Stereochemie des Polymerwachstums kontrollieren, sind heute recht gut verstanden. Wie gewöhnlich ergibt auch hier die stereochemische Analyse verlässlichere Information über Reaktionsmechanismen als andere Methoden. Eine solche Analyse wird durch den Umstand erleichtert, daß die Stereoregularität von isotaktischen Polyolefinen weder durch die MAO- noch durch die Zirconocenkonzentration nennenswert beeinflusst wird<sup>[120c, 132a]</sup> (vgl. jedoch Lit.<sup>[131]</sup>) und daß sogar die zur Erzeugung der reaktiven kationischen Spezies verwendeten Aktivator sowie unterschiedliche Lösungsmittel die Stereoselektivität nahezu unbeeinflusst lassen<sup>[116f, g, 132b, 151b]</sup>.

Erste wichtige Hinweise auf die Faktoren, die die Stereoselektivität von  $C_2$ -symmetrischen, chiralen Metallocenkatalysatoren bestimmen, ergaben sich aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen von Zambelli und Mitarbeitern. Diese verfolgten den Verlauf der Insertion von Propen und 1-Buten in  $^{13}\text{C}$ -angereicherten  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Endgruppen, die in MAO-aktiviertes  $(en)(ind)_2\text{TiMe}_2$  durch Alkylgruppenaustausch mit  $\text{Al}(^{13}\text{CH}_3)_3$  und  $\text{Al}(^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  eingeführt wurden<sup>[138]</sup>. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

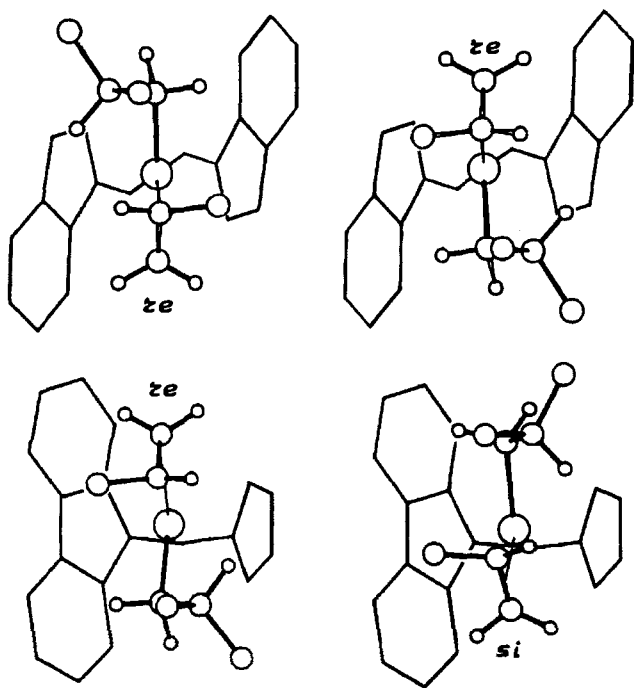
1. Propen schiebt sich in eine  $(en)(ind)_2\text{Ti-}^{13}\text{CH}_3$ -Bindung ohne signifikante Stereoselektivität ein, wie die nahezu gleich intensiven Signale der diastereomeren Endgruppen anzeigen.
2. Die Insertion von Buten in eine  $(en)(ind)_2\text{Ti-}^{13}\text{CH}_3$ -Bindung erfolgt mit geringer Selektivität (ca. 2:1).
3. Vollständige Stereoselektivität ergibt sich für die Einschiebung von Propen oder Buten in eine  $(en)(ind)_2\text{Ti-}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Bindung.
4. Diese Resultate gleichen denen, die früher mit entsprechend aktivierten heterogenen Polymerisationskatalysatoren erhalten worden waren<sup>[12]</sup>.

Eine effiziente Kontrolle des chiralen Katalysators über die enantiofaciale Orientierung des eintretenden Olefins ist also nur dann gegeben, wenn ein Metall-Alkyl-Segment mit mindestens zwei C-Atomen vorhanden ist. Diese Gruppe wirkt offenbar als eine Art Hebel, der den Effekt der  $\beta$ -Substituenten auf die Orientierung des eintretenden  $\alpha$ -Olefins überträgt.

Die Natur dieses Stereokontrollmechanismus wurde von Corradini, Guerra und ihren Mitarbeitern durch Kraftfeld-Rechnungen geklärt<sup>[139]</sup>. Wie früher bereits für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren postuliert<sup>[12b]</sup>, zeigt sich auch hier, daß abstoßende Wechselwirkungen diejenige Orientierung des Olefins zur Metall-Alkyl-Bindung erzwingen, die den Olefinsubstituenten in *trans*-Position zum (d. h. weg vom)  $\beta$ -C-Atom der metallgebundenen Alkylkette platziert. Die am Metallatom koordinierte Alkylkette ihrerseits bevorzugt jene Orientierung, die das  $\text{C}(\alpha)\text{-C}(\beta)$ -Segment in den sterisch am wenigsten gehinderten Sektor des Metallocen-Ligandengerüsts platziert (Schema 14). In der Folgezeit in anderen Gruppen durchgeführte Modelluntersuchungen mit Hilfe von detaillierteren Kraftfeld- und ab-initio-Methoden<sup>[85, 86]</sup> stützen diesen Vorschlag.

Analoge Betrachtungen gelten für die Stereokontrollmechanismen bei den *ansa*-Metallocenderivaten, die syndiotaktisches oder hemiisotaktisches Polypropylen liefern<sup>[116e-g, 138e, g-i, 140]</sup>. In jedem Fall scheint sich das  $\text{C}(\alpha)\text{-C}(\beta)$ -Segment der wachsenden Polymerkette so zu orientieren, daß die Wechselwirkung mit den benachbarten  $\beta$ -Substituenten minimiert wird (Schema 15); ein eintretendes Olefin wird dann in jene Orientierung gezwun-





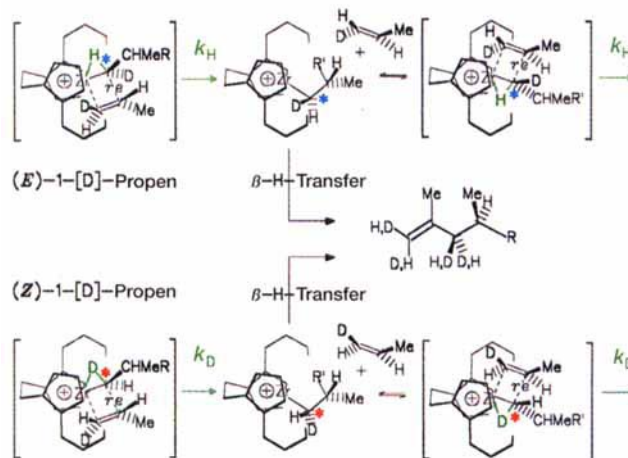
Schema 14. Modelle für die Stereokontrolle der Olefininsertion in *ansa*-Zirconocen-katalysatoren nach Corradini, Guerra und Mitarbeitern [139]. Die wachsende Alkylkette besetzt einen offenen Sektor im Ligandengerüst; im Reaktionskomplex platziert das Olefin die  $\text{CH}_3$ -Gruppe *trans* zum  $\text{C}(\alpha)\text{-C}(\beta)$ -Kettensegment. Für  $\text{C}_2$ -symmetrische Komplexe ergibt die identische enantiofaciale Olefinorientierung an beiden Koordinationsstellen isotaktisches Polymer (oben); für  $\text{C}_s$ -symmetrische Komplexe alterniert die enantiofaciale Orientierung zwischen den Koordinationsstellen und ergibt syndiotaktisches Polymer (unten).

gen, die die beiden Alkylsubstituenten an der neu entstehenden  $\text{C}\cdots\text{C}$ -Bindung *trans* zueinander anordnet<sup>[141]</sup>.

Experimentelle Belege für diese Katalysatorzentren-Kontrolle via Kettensegmentorientierung wurden von Pino und Mitarbeitern gefunden<sup>[142]</sup>. Chirale Hydrotrimere und Hydrotetramere<sup>[143a]</sup> mit der dem Modell entsprechenden absoluten Konfiguration wurden bei der Hydrooligomerisierung von Propen mit enantiomerenreinem  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrMe}_2$ <sup>[103, 125]</sup> in Gegenwart von MAO und  $\text{H}_2$  erhalten. Die Bildung optisch aktiver Oligomere mit olefinischen Endgruppen in ähnlichen,  $\text{H}_2$ -freien Reaktionssystemen wurde von Kaminsky und Mitarbeitern<sup>[143b]</sup> untersucht; auch hier folgt die Stereochemie der Produkte den oben genannten Regeln.

Weitere Untersuchungen zum Ursprung der Stereoselektivität wurden unter Verwendung von  $\alpha$ -deutierten Monomeren durchgeführt. Ähnlich wie bei achiralen Zirconocen- und Scandocenkatalysatorsystemen<sup>[80, 82]</sup> konnten für die Hydrodimerisierung von (*E*)- und (*Z*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-1-Hexen mit chiralen *ansa*-Zirconocen- und Scandocenkatalysatoren stereokinetische Isotopeneffekte von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.4$  beobachtet werden<sup>[144–146]</sup>. Dies belegt, daß die Insertionsreaktion den Übergangszustand bevorzugt, bei dem sich das  $\alpha$ -H- und nicht das  $\alpha$ -D-Atom der zuvor gebildeten  $\text{Zr-CHD-R}$ -Einheit in der Position befindet, die für eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung geeignet ist. Stereokinetische Isotopeneffekte von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.3$  wurden kürzlich auch direkt für die isotaktische Polymerisation mit Propen mit  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  und anderen chiralen Zirconocen-katalysatoren aus Änderungen der mittleren Molmassen der mit (*E*)- bzw. (*Z*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-Propen erhaltenen Polymere bestimmt

(Schema 15)<sup>[145b]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, daß  $\alpha$ -agostische Wechselwirkungen die relativen Stabilitäten alternativer Übergangszustände für die Insertion eines Olefins in eine Metall-Alkyl-Bindung bestimmen.

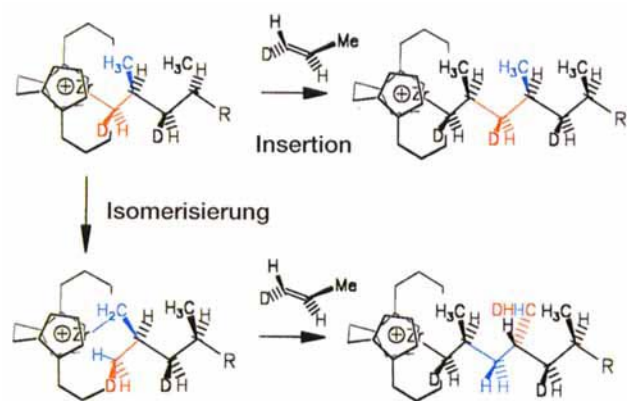


Schema 15. Stereokinetische Isotopeneffekte bei der isotaktischen Polypropylenbildung belegen eine  $\alpha$ -agostische Stabilisierung des Übergangszustands für die Olefininsertion [145]. Das Kettenwachstum erfolgt – aufgrund eines  $\text{Zr} \leftarrow \text{H-C}(\alpha)$ -stabilisierten Übergangszustands – rascher mit (*E*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-Propen als mit (*Z*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-Propen, bei dem der Übergangszustand durch eine  $\text{Zr} \leftarrow \text{D-C}(\alpha)$ -Wechselwirkung stabilisiert ist; dies ist an der ca. 1.3fach größeren Kettenlänge für (*E*)- als für (*Z*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-Propen erkennbar.

Solche  $\alpha$ -agostische Wechselwirkungen können daher als eigentlicher Ursprung der Stereoselektivität von chiralen *ansa*-Metallocenkatalysatoren betrachtet werden. Von den zwei alternativen Orientierungen des  $\text{Zr-C}(\alpha)\text{-C}(\beta)$ -Fragments, die sich aus der  $\alpha$ -agostischen Bindung des einen oder des anderen  $\alpha$ -H-Atoms an das Metallzentrum ergeben, ist eine sterisch unzugänglich; sie würde zur Kollision der wachsenden Kette mit dem  $\beta$ -Substituenten des Liganden führen. Die andere Anordnung ist von abstoßenden Wechselwirkungen unbelastet und in der Tat nahezu identisch mit der von Corradini und Mitarbeitern<sup>[139]</sup> allein aufgrund von nichtbindenden van-der-Waals-Wechselwirkungen vorgeschlagenen (siehe Schema 14). Das Modell der  $\alpha$ -agostischen Wechselwirkungen beschreibt also die *re*- oder *si*-Orientierung des sich einschiebenden Olefins als Konsequenz der Notwendigkeit, das  $\beta$ -C-Atom der wachsenden Kette in die sterisch weniger gehinderte Position an einem starren  $\text{Zr-H}(\alpha)\text{-C}(\alpha)$ -Dreiring zu platzieren.

Die Unzugänglichkeit einer der beiden  $\text{Zr-H}(\alpha)$ -Wechselwirkungen, die dieses Modell beinhaltet, wirft die Frage nach dem Ursprung der Stereoehler auf, die homogene Katalysatoren besonders bei erhöhter Polymerisationstemperatur erzeugen. Erhöhte Geschwindigkeiten für die Bildung von Stereoehlern wurden kürzlich von Cipullo und Busico sowie von Resconi und Mitarbeitern bei erniedrigter Olefinkonzentration beobachtet<sup>[131]</sup> und auf eine nachträgliche, mit der Olefininsertion konkurrierende Epimerisierung der zuletzt insertierten Einheit zurückgeführt. Direkte Hinweise für die Entstehung von Stereoehlern durch Kettenend-Isomerisierung wurden von Leclerc und Brintzinger aus der Verteilung von D-Atomen in isotaktischen Polymeren erhalten, die mit chiralen Katalysatoren aus (*E*)- oder (*Z*)-1-[ $\text{D}_1$ ]-Propen gewonnen wurden<sup>[145]</sup>. Das Auftreten von

$\text{CH}_2\text{D}$ - anstelle von  $\text{CH}_3$ -Gruppen in der *mrrm*-Stereofehler-Position belegt, daß diese Fehler größtenteils auf die in Schema 16 dargestellte Isomerisierung zurückgehen. *ansa*-Zirconocenkatalysatoren mit besonders hoher Stereoselektivität<sup>[117b, 120b, d]</sup> scheinen diese Eigenschaft – zumindest auch – ihrer Fähigkeit zu verdanken, den Anteil solcher Isomerisierungsreaktionen gegenüber demjenigen der Olefininsertion zu unterdrücken.



Schema 16. Das Entstehen von Stereofehlern durch Kettenend-Isomerisierung [145]. In isotaktischem Polypropen, das mit  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{thind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  aus (*E*)- oder (*Z*)-1-[D]-Propen erzeugt wurde, enthalten isolierte (*mrrm*-zentrierte) Stereofehler  $\text{CH}_2\text{D}$ - anstelle von  $\text{CH}_3$ -Gruppen; die stereoinvertierten  $\text{CH}_3\text{D}$ -Gruppen müssen aus den olefinischen  $\alpha$ -CHD-Endgruppen durch eine Isomerisierung hervorgehen, deren Mechanismus gegenwärtig noch diskutiert wird [131a, b].

### 3.3. Aktivität von *ansa*-Zirconocenkatalysatoren

Normalerweise würde man erwarten, daß sich die Geschwindigkeit einer Reaktion verringert, wenn sie dadurch stereoselektiv wird, daß einzelne der möglichen Reaktionspfade durch Einführung sterischer Hindernisse blockiert werden. Doch schon die ersten Polymerisationsexperimente mit *rac*-(*en*)(*thind*) $_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  zeigten erheblich höhere Polymerisationsaktivitäten als mit dem unsubstituierten und unselektiven Katalysator  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[1106, 117g]</sup>. Selbst der sterisch stark gehinderte, chirale Katalysator *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  ist bei der Polymerisation von Propen aktiver als  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[120c]</sup>.

Offensichtlich kompensieren begünstigende Effekte die sterische Hinderung bei chiralen *ansa*-Metallocenen: So könnten die  $\beta$ -Substituenten die Bildung polymerisationsaktiver, Olefin-kordinierter Ionenpaare auf Kosten der vermutlich weitgehend inaktiven Kontaktionenpaare fördern oder auch die Bildung eines Übergangszustands mit  $\alpha$ -agostischer Wechselwirkung dadurch begünstigen, daß ansonsten hiermit konkurrierende  $\beta$ -agostische Bindungen destabilisiert werden.

Bezüglich der Auswirkung unterschiedlicher Brückeneinheiten findet man für Verbindungen mit  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Brücke zumeist höhere Polymerisationsaktivitäten als bei  $\text{C}_2\text{H}_4$ -verbrückten Komplexen mit ansonsten vergleichbarer Struktur<sup>[116f, 117g]</sup>; dies läßt sich wahrscheinlich auf eine Aufweitung der Koordinationslücken-Winkel durch die kürzere Brückeneinheit zurückführen<sup>[137]</sup>. Zirconocenkomplexe mit drei- oder viergliedrigen Brücken haben sich in Gegenwart von MAO bisher als nahezu inaktiv für die Propenpolymerisation erwie-

sen<sup>[117b, 148–150a]</sup>. Dies gilt auch für chirale Zirconocene mit zwei  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Brücken<sup>[150b]</sup>. Strukturuntersuchungen an diesen inaktiven Komplexen zeigen, daß die geometrischen Erfordernisse ihrer interanularen Brücken zumindest einen und in einigen Fällen auch zwei der Substituenten an den  $\text{C}_5$ -Ringen in die Nähe der meridionalen Zentroid-Zr-Zentroid-Ebene plazieren (Abb. 6). Substituenten in dieser Stellung scheinen die sonst rasche Olefininsertion zu behindern, wahrscheinlich durch sterische Kollision mit dem Alkylsubstituenten des Olefins, der sich im Übergangszustand der Insertion ebenfalls nahe an dieser Ebene befindet. In Übereinstimmung hiermit erweisen sich solche Katalysatoren im allgemeinen als aktiv für die Polymerisation von Ethen, die ja ohne Hinderung durch einen Olefinsubstituenten abläuft<sup>[117b, 150, 151a]</sup>.

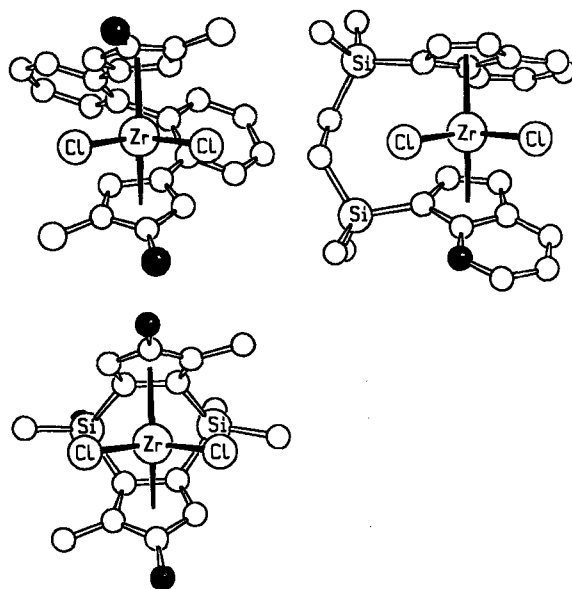


Abb. 6. Strukturen von *ansa*-Zirconocenkomplexen im Kristall, die durch MAO für die Propenpolymerisation nicht aktiviert werden [117b, 150]. Ein Substituent am  $\text{C}_5$ -Ring in der Nähe der meridionalen Zentroid-Zr-Zentroid-Ebene blockiert offenbar die Insertion von Propen (nicht aber die von Ethen).

Auch unterschiedliche Substituenten am cyclischen Liganden können die Katalysatoraktivität beträchtlich beeinflussen. Geringe Aktivitäten bei der MAO-aktivierten Propen-Polymerisation werden für *tert*-Alkyl-substituierte *ansa*-Zirconocene  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-R-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{R} = \text{tert-Butyl}$  oder 1-Methylcyclohexyl ermittelt<sup>[120c]</sup>. Kinetische Messungen von Fischer und Mülhaupt ergaben, daß solche Katalysatorsysteme höhere Anfangsaktivitäten aufweisen als die aktivsten Bis(benzindenyl)-Katalysatoren; sie unterscheiden sich von diesen jedoch durch eine sehr rasche Desaktivierung auf ein niedriges stationäres Restaktivitätsniveau<sup>[69d]</sup>.

Die Anellierung weiterer Sechsringe wie in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{benz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  führt zu Produktivitätssteigerungen um das Dreis- bis Vierfache<sup>[117h, i, 120d]</sup>. Diese hohen Aktivitäten resultieren wahrscheinlich daraus, daß die räumlich anspruchsvollen, anellierten Ligandensysteme die kationischen Reaktionszentren sterisch oder elektronisch gegen die Koordination eines MAO-gebundenen Anions oder einer zweiten Metalloceneinheit abschirmen. Insgesamt ist jedoch über den Einfluß elektroni-

scher Faktoren auf die Katalysatoraktivitäten nur wenig bekannt<sup>[119b, 152]</sup>.

Isospezifische Metallocenkatalysatoren polymerisieren Propen meist um den Faktor 4–5 langsamer als Ethen<sup>[132a]</sup>. Die Präferenz für Ethen ist jedoch weniger ausgeprägt als bei  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  mit unsubstituierten Cp-Liganden<sup>[39e, f]</sup>. Ewens  $C_s$ -symmetrischer, syndiospezifischer Katalysator ist insofern einzigartig, als er Propen mit höherer Aktivität polymerisiert als Ethen<sup>[132a]</sup>. Höhere  $\alpha$ -Olefine wie 1-Buten<sup>[106]</sup> und 1-Hexen<sup>[50c]</sup> oder sogar in 4-Stellung verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-hexen<sup>[152]</sup> werden mit nur geringfügig geringeren Aktivitäten polymerisiert als Propen. Die geringe Chemoselektivität dieser Katalysatoren erweist sich für ihr Verhalten bei Copolymerisationsreaktionen als wesentlich (vgl. Abschnitt 4.1).

Untersuchungen mit chiralen Olefinen wie 4-Methyl-1-hexen zeigen, daß die einzelnen enantiomeren Katalysatorzentren, in homogenen und auch in heterogenen Katalysatorsystemen, eines der Olefinenantiomere etwas bevorzugt in die wachsende Kette einbauen<sup>[153b, c]</sup>.

Bei  $\alpha$ -Olefinen mit Verzweigung in 3-Stellung, beispielsweise 3-Methyl-1-penten, weisen *ansa*-Zirconocen-katalysatoren verschwindende Aktivitäten auf<sup>[154]</sup>. Styrol, formal ebenfalls ein in 3-Stellung verzweigtes Olefin, ließ sich bisher mit MAO-aktivierten Metallocenkatalysatoren nicht mit nennenswerten Geschwindigkeiten polymerisieren<sup>[36]</sup>.  $\text{CpTiR}_3/\text{MAO}$ -Systeme, die diese Reaktion katalysieren<sup>[7b]</sup>, polymerisieren Styrol offenbar durch 2,1-Verknüpfung, d. h. unter Bildung sekundärer Insertionsprodukte<sup>[138b, 155]</sup>. Es scheint daher, daß die Regioselektivität von *ansa*-Zirconocen-katalysatoren für 1,2-Insertionen mit der Präferenz von Styrol für 2,1-Insertionen nicht vereinbar ist.

Gelegentlich auftretende Regiofehler hemmen die Polymerisation normaler  $\alpha$ -Olefine durch MAO-aktivierte Metallocenkatalysatoren beträchtlich<sup>[114, 120, 136, 156, 157]</sup>. Kashiwa, Tsutsui und Mitarbeiter fanden<sup>[156]</sup>, daß die Aktivitäten von  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  für die Polymerisation von Propen und 1-Buten auf das zehn- bzw. sechzigfache anstiegen, wenn  $\text{H}_2$  zugegen ist. Die so erzeugten Polymere enthielten keine Fehlininsertionen mehr. Offensichtlich bewirkt die Hydrierung eine Entfernung der blockierenden 2,1-Einheiten und den Start neuer, schnell wachsender Polymerketten.

Busico, Cipullo und Corradini<sup>[157]</sup> haben ermittelt, wie häufig bei der Hydroooligomerisierung von Propen mit  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  Oligomere mit primären und sekundären Endgruppen durch Hydrogenolyse vom Zr-Zentrum freigesetzt werden. Aus ihren Daten ergibt sich, daß die Insertion in eine sekundäre Zr-Alkyl-Bindung ca. 100fach langsamer verläuft als in eine primäre Zr-Alkyl-Einheit<sup>[158]</sup>. 2,1-Insertionen mit einer Häufigkeit von 1% reichen folglich aus, um ca. 90% der Katalysatorzentren in sekundären Zr-Alkyl-Einheiten abzufangen, wenn kein  $\text{H}_2$  vorhanden ist. Busicos Abschätzungen lassen beträchtlich erhöhte Aktivitäten für einen Katalysator erwarten, der nicht durch gelegentliche 2,1-Fehleinschiebungen blockiert würde.

Die Aktivitäten chiraler Zirconocen-katalysatoren werden auch durch die MAO-Konzentration beeinflusst. Eine zunehmende Aktivierung erfolgt bei Al:Zr-Verhältnissen bis zu 1–5000:1; bei höheren Al:Zr-Verhältnissen wird eine Hemmung beobachtet<sup>[75, 132a]</sup>. Aktivitätsmaxima bei Al:Zr-Verhältnissen zwischen 1000 und 10000 wurden für  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[106, 116b]</sup>,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[116c, 117c]</sup> und  $\text{Me}_2\text{C}$ -

$(\text{Cp})(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ <sup>[116d–f]</sup> ermittelt. Offensichtlich wirken sich hier Gleichgewichtsreaktionen noch unbekannter Art aus, die eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies miteinander verbinden.

Ein ungelöstes Rätsel ist auch der Einfluß der Monomerkonzentration auf die Katalysatoraktivität. Mehrere kürzlich erschienene Arbeiten berichten über Polymerisationsaktivitäten, die überproportional mit der Olefinkonzentration – etwa  $[\text{Olefin}]^{1.4–1.7}$  – zunehmen<sup>[69e, 120d, 132c]</sup>. Ob diese Beobachtungen bedeuten, daß am Übergangszustand der Insertion mehr als ein Monomermolekül beteiligt ist<sup>[76]</sup> – eine Ansicht, die sich mit den derzeit vorherrschenden Vorstellungen nur schwer vereinbaren läßt – oder ob sie daher rühren, daß ein zweites Olefin über einen anderen Reaktionsschritt – z. B. die Reaktivierung des Katalysators nach 2,1-Insertion<sup>[156, 157]</sup> – die Gesamtaktivität erhöht, wird in Zukunft zu klären sein.

### 3.4. Polymerisationsgrad und Kristallinität

Eine weitere Größe, die sich in weiten Grenzen durch die Auswahl des Metallocens einstellen läßt, ist der Polymerisationsgrad der Polyolefinprodukte. Die ersten isospezifischen *ansa*-Metallocene, wie  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  oder  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , lieferten Polypropen mit Molekulargewichten zwischen  $M_w \approx 50000 \text{ g mol}^{-1}$  bei Raumtemperatur und  $M_w \approx 10000 \text{ g mol}^{-1}$  bei erhöhten Polymerisationstemperaturen von 60–70 °C<sup>[106, 112, 114, 116c, 117g]</sup>. Damit wurden die Polymerisationsgrade des ataktischen Polypropens um fast zwei Größenordnungen übertroffen, das unter sonst gleichen Bedingungen mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  entsteht. Diese drastische Zunahme des Polymerisationsgrades geht wohl, zumindest teilweise, auf eine höhere Kettenwachstumsgeschwindigkeit  $v_p$  bei *ansa*-Metallocenkatalysatoren zurück<sup>[117g]</sup>. Neben dem schnelleren Kettenwachstum könnten die  $\beta$ -Substituenten aber auch durch eine verringerte Kettenabbruchgeschwindigkeit zur Steigerung des Polymerisationsgrades beitragen, indem sie die für eine  $\beta$ -Hydrideliminierung erforderliche Annäherung der  $\beta$ -Methingruppe an das zentrale Metallatom sterisch hindern. Allerdings führen sterisch sehr anspruchsvolle  $\beta$ -Substituenten, beispielsweise die *tert*-Butylgruppen in  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\text{-ZrCl}_2/\text{MAO}$ , zu relativ niedrigen Molekulargewichten, insbesondere bei höheren Temperaturen<sup>[69b, 120a–c]</sup>. Relativ hohe Anteile an Isopropylendgruppen der so erhaltenen Polypropene deuten hier auf häufigen Kettenabbruch durch Alkyltausch mit Al-Zentren hin, vermutlich vor allem mit dem in MAO stets vorhandenen Trimethylaluminium<sup>[120c]</sup>.

Die mit Metallocenkatalysatoren erreichten Molekulargewichte lagen zunächst weit unter denjenigen heterogener Ziegler-Natta-Katalysatoren. Höhere Molekulargewichte wurden bald mit den analogen Hafniumkomplexen  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  und  $(\text{en})(\text{thind})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  erreicht, allerdings auf Kosten erheblicher Aktivitätsverluste<sup>[116b, c, 135]</sup>. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Einführung zusätzlicher  $\alpha$ -Methylsubstituenten an beiden Cp-Ringen den Polymerisationsgrad auf das Drei- bis Fünffache steigert<sup>[118, 120a–c]</sup>. Mit  $\alpha$ -Methyl-substituierten Zirconocenen wie  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benzind})_2\text{ZrCl}_2$  läßt sich heute bei  $T_p = 50^\circ\text{C}$  isotaktisches Polypropen mit Molekulargewichten von  $M_w = 100000$ –



400 000 g mol<sup>-1</sup> erhalten<sup>[117f, h, 120d]</sup>. Polypropen mit  $M_w$  bis zu 1 000 000 g mol<sup>-1</sup> liefert das von Spaleck und Mitarbeitern entwickelte Katalysatorsystem Me<sub>2</sub>Si(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>[117h]</sup>.

Endgruppenuntersuchungen an Ethen/Propen-Copolymeren<sup>[97]</sup> und die Abhängigkeit der Hydrooligomerenverteilung von der Olefinkonzentration<sup>[157c]</sup> belegen, daß das Monomer am Kettenabbruch beteiligt ist. Offensichtlich erfolgt die  $\beta$ -Hydridübertragung hier direkt auf ein koordiniertes Propenmolekül (siehe Schema 8). Von der Monomerkonzentration weitgehend unabhängige Polymerisationsgrade von Polypropenen, die mit *ansa*-Metallocenen ohne  $\alpha$ -Methylsubstituenten entstehen, sprechen ebenfalls für einen solchen Kettenabbruch durch Übertragung auf das koordinierte Olefin<sup>[120d, 157c]</sup>. Dagegen steigt bei  $\alpha$ -Methyl-substituierten Metallocenen der Polymerisationsgrad annähernd linear mit der Olefinkonzentration<sup>[117h, 120d]</sup>. Danach verläuft der Kettenabbruch hier nicht mehr unter Beteiligung des Monomers, sondern vor allem durch direkte  $\beta$ -Hydridübertragung auf das zentrale Metallatom. Die Molekulargewichtssteigerung durch  $\alpha$ -Methylsubstitution resultiert offenbar vor allem aus der Unterdrückung der Kettenabbrüche, die ansonsten durch direkten  $\beta$ -Hydridtransfer auf das Monomer zustandekommen.

Für die mit *ansa*-Metallocenen erhaltenen stereoregulären Polyolefine sind enge Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten von  $M_w/M_n \approx 2$ <sup>[105, 106, 112, 114, 117g, 118, 120]</sup> ebenso typisch wie für die mit Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO erhaltenen ataktischen Polymere<sup>[39e, g]</sup>. Auch bei substituierten *ansa*-Zirconocenen scheint also nur ein Typ von polymerisationsaktiven Zentren die Bildung aller Polymerketten zu bewirken (single-site catalysts).

Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten von  $M_w/M_n \approx 1$  sind für „lebende“ Polymerisationen charakteristisch, bei denen alle Ketten aufgrund fehlender Abbruchreaktionen permanent an die aktiven Zentren gebunden bleiben, an denen sie etwa gleichzeitig initiiert wurden<sup>[90]</sup>. Solche engen Verteilungen werden typischerweise für Polymere gefunden, die durch ROMP (Ring-Opening Metathesis Polymerization)<sup>[159, 160]</sup> oder GTP (Group-Transfer Polymerization)<sup>[161a, b]</sup> entstehen; bei Polyolefinen konnten sie bisher weder mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren noch mit Zirconocenkatalysatoren erreicht werden. Polymerisationssysteme mit meßbarer Lebensdauer der Metall-gebundenen Polymerkette wurden bei Scandocenkatalysatoren beobachtet<sup>[62]</sup>; ihre Nutzung zur Herstellung von Ethen/Methacrylat-Blockcopolymeren wird noch zu besprechen sein (siehe Abschnitt 4.1 und 4.2), ebenso wie die teilweise lebende Polymerisation cyclischer Olefine mit Zirconocenkatalysatoren. Die Entwicklung wirklich lebender Polymerisationssysteme für  $\alpha$ -Olefine bleibt eine Herausforderung<sup>[162]</sup>.

Die Stereo- und die Regioregularität sowie der Polymerisationsgrad eines Polypropens bestimmen dessen Kristallinität und mechanische Eigenschaften ebenso wie sein Schmelzverhalten. Mit klassischen Heterogenkatalysatoren hergestelltes Polypropen kristallisiert in der  $\alpha$ -Modifikation mit parallel ausgerichteten Helices<sup>[163]</sup>; bei dem mit homogenen, C<sub>2</sub>-symmetrischen *ansa*-Zirconocenkatalysatoren hergestelltem Polypropen hingegen treten häufig signifikante Anteile der bis dahin nur selten beobachteten<sup>[164]</sup>  $\gamma$ -Modifikation auf<sup>[114, 165–167b]</sup>. Brückner und Mitarbeiter zeigten, daß sich in der  $\gamma$ -Modifikation aufeinanderfolgende Lagen um 81° gegeneinander verdreht

Helices abwechseln<sup>[166]</sup>. Der durch Weitwinkelröntgenstreuung (WAXD) bestimmbare Anteil der  $\gamma$ -Modifikation scheint umgekehrt proportional zur mittleren Länge ungestörter isotaktischer Sequenzen,  $n_{iso}$ , zu sein, wobei sowohl Stereo- und Regiofehler als auch Endgruppen als Störstellen wirken<sup>[69b, d, 168]</sup>.

Schmelzpunkte von isotaktischen Polypropenen wurden durch statistische Faktoranalyse mit dem Substitutionsmuster der verwendeten Zirconocenkatalysatoren korreliert, ohne die Auswirkungen unterschiedlicher Anteile an Regio- und Stereofehlern und Kettenlängen zu differenzieren<sup>[169a]</sup>. Die Schmelzpunkte und die Kristallinität von Polyolefinen korrelieren offenbar mit der mittleren isotaktischen Sequenzlänge<sup>[69d]</sup>. Dagegen scheinen nichtkristalline Abschnitte innerhalb der Polymerketten wesentlich zur Zähigkeit des Materials beizutragen<sup>[117e, 169b]</sup>. Vermutlich bilden solche nichtkristallinen Segmente flexible Brücken zwischen einzelnen Polymerkristalliten (Abb. 7).

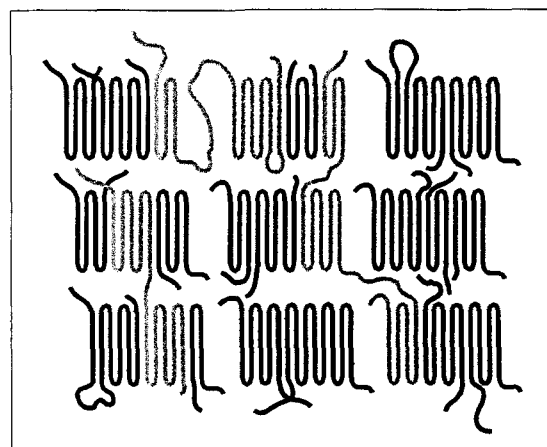


Abb. 7. Nichtkristalline Segmente innerhalb längerer Polymerketten wirken als flexible „Binder-moleküle“; sie verknüpfen die kristallinen Polymerdomänen und machen das Polymer zäher (weniger spröde).

Mehrere Kristallmodifikationen wurden inzwischen auch für das mit C<sub>s</sub>-symmetrischen Metallocenkatalysatoren erhältliche syndiotaktische Polypropylen beschrieben<sup>[167c, 170–173]</sup>. Auch hier scheint der Kristallinitätsgrad mit der Länge ungestörter syndiotaktischer Sequenzen zu korrelieren<sup>[174]</sup>. Die für Polypropen ungewöhnliche Transparenz resultiert dabei aus einem niedrigen Kristallinitätsgrad und einer geringen Kristallitgröße<sup>[169b]</sup>. Allerdings kann durch längeres Tempern knapp unterhalb der Schmelztemperatur auch hochkristallines, syndiotaktisches Polypropen mit Schmelzpunkten von 160 °C und mehr erhalten werden<sup>[171b]</sup>. Die Beziehungen zwischen der Struktur der mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Polyolefine und ihren thermischen, mechanischen und optischen Eigenschaften sind derzeit Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>[167, 175]</sup>.

#### 4. Olefincopolymerisation und neue Polyolefine

Wenn die Entwicklung homogener, chiraler Metallocenkatalysatoren zunächst auch als Schlüssel zu einem tieferen Verständnis der grundlegenden Zusammenhänge bei der stereospezifischen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen angesehen werden

kann, so wurden mit syndiotaktischem und hemiisotaktischem Polypropylen bereits zwei Beispiele für Polyolefine genannt, die mit klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Im folgenden Abschnitt sollen weitere Beispiele für neue, mit Metallocenkatalysatoren zugängliche Polyolefinmaterialien aufgeführt werden, die die Grenzen der klassischen heterogenen Polymerisationskatalyse überschreiten.

#### 4.1. Copolymere mit Ethen und höheren $\alpha$ -Olefinen

Olefinopolymere, insbesondere die von Ethen mit Propen und/oder einem höheren  $\alpha$ -Olefin, sind technisch von großer Bedeutung; ihre Produktionsvolumina sind mit denen der Homopolymere vergleichbar. Neue Möglichkeiten, die Eigenschaften solcher Olefinopolymere mit Metallocenkatalysatoren zu kontrollieren, hat in der Industrie erhebliches Interesse geweckt.

Lineares Polyethen mit einer durch regelmäßige Kurzkettenverzweigungen herabgesetzten Kristallinität und Dichte (Linear Low-Density Polyethene, LLDPE) wird durch Copolymerisation von Ethen mit 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen hergestellt<sup>[176]</sup>. Vorteilhaft mechanische Eigenschaften, die sich von denen des radikalisch im Hochdruckverfahren erhaltenen, langkettenverzweigten LDPE (Low-Density Polyethene) abheben, machen LLDPE zu einem der wichtigsten Polyolefin-Materialien. Die Copolymerisation von Propen mit geringen Mengen an Ethen liefert Copolymere mit abgesenktem Schmelzpunkt und geringerer Kristallinität<sup>[177]</sup>. Der Einbau größerer Ethenmengen führt zu amorphen, kautschukelastischen Copolymeren (EP-Rubber). Durch „Blending“ des steifen, aber sehr spröden Homopolypropens mit solchen EP-Rubbern werden mehrphasige Materialien mit ausgewogener Zähigkeits-StEIFigkeits-Balance für eine Vielzahl neuer Anwendungen erhalten<sup>[178, 179]</sup>.

Die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften solcher Copolymere hängen nicht nur von ihrem Comonomergehalt ab, sondern in erheblichem Maße auch von der Verteilung der Comonomere auf unterschiedliche Polymerketten wie auch entlang jeder einzelnen Kette. Während mit einem Katalysator, der die Comonomere gleichmäßig über die Polymerkette verteilt, gewöhnlich ein amorphes Produkt erhalten wird, finden sich bei blockartiger Comonomerverteilung oft noch bei hohem Comonomergehalt kristalline Anteile im Produkt.

Das Copolymerisationsverhalten eines Katalysators, d.h. die Einbaugeschwindigkeiten von konkurrierenden Comonomeren in Abhängigkeit vom zuletzt inserierten Monomer wird gewöhnlich mit Hilfe seiner Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  beschrieben<sup>[176a, 180]</sup>. Diese sind als die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für einen Homopolymerisationsschritt ( $k_{ii}$ ) zu derjenigen für den Copolymerisationsschritt ( $k_{ij}$ ) definiert, wobei  $i=1$  oder  $2$  für die beiden Monomere steht:  $r_i = k_{ii}/k_{ij}$ <sup>[181, 182]</sup>. Das Produkt  $r_1 r_2$  ist ein Indikator für die Verteilung der Monomere entlang der Polymerkette<sup>[176]</sup>. Katalysatoren mit  $r_1 r_2 > 1$  neigen zum blockartigen Einbau der Comonomere, solche mit  $r_1 r_2 < 1$  zum alternierenden Einbau isolierter Comonomere<sup>[183]</sup>.

Werte von  $r_1 r_2 > 1$  sind typisch für Ethen/Propen-Copolymere, die mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugt wurden<sup>[177b, 184b]</sup> (Tabelle 1), und belegen deren Tendenz zum

Tabelle 1. Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  für Ethen und ein zweites  $\alpha$ -Olefin. Für heterogene Katalysatoren (Nr. 1–3) zeigen die Werte von  $r_1 r_2 > 1$  an, daß die Monomere bevorzugt blockweise eingebaut werden; für Metallocenkatalysatorsysteme (Nr. 4–9) werden einer Zufallsverteilung entsprechende oder überwiegend alternierende Monomersequenzen durch Werte von  $r_1 r_2 \leq 1$  belegt.

Nr.	Katalysator	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
1	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub> [176c]	7.3	0.76 [a]	5.5
2	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> [184a]	–	– [a]	4
3	SiO <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> [184a]	5–10	0.2–0.34 [a]	1.9
4	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO [190]	48	0.015 [a]	0.72
5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO [194a]	2.57	0.39 [a]	1.0
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (thind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO [194a]	2.90	0.28 [a]	0.81
7	Me <sub>2</sub> C(Cp)(flu)ZrCl <sub>2</sub> /MAO [197]	1.3	0.20 [a]	0.26
8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (thind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO [193]	59	0.012 [b]	0.71
9	Me <sub>2</sub> Si(ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO [193]	25	0.016 [b]	0.4

[a] Ethen/Propen. [b] Ethen/1-Hexene.

blockartigen Comonomereinbau. Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren weisen darüber hinaus stets unterschiedliche aktive Zentren auf, deren Copolymerisationsverhalten im allgemeinen verschieden ist<sup>[6, 176b, 185]</sup>. Die Analyse solcher Copolymere, beispielsweise mit TREF (Temperature Rising Elution Fractionation)<sup>[186]</sup> und Kreuzfraktionierung (Abb. 8), zeigt den bevorzugten Einbau des höheren  $\alpha$ -Olefins an den Zentren, die kürzere Ketten liefern, d.h. in niedermolekulare Fraktionen<sup>[187]</sup>. Diese Eigenheit heterogener Ziegler-Natta-Katalysa-

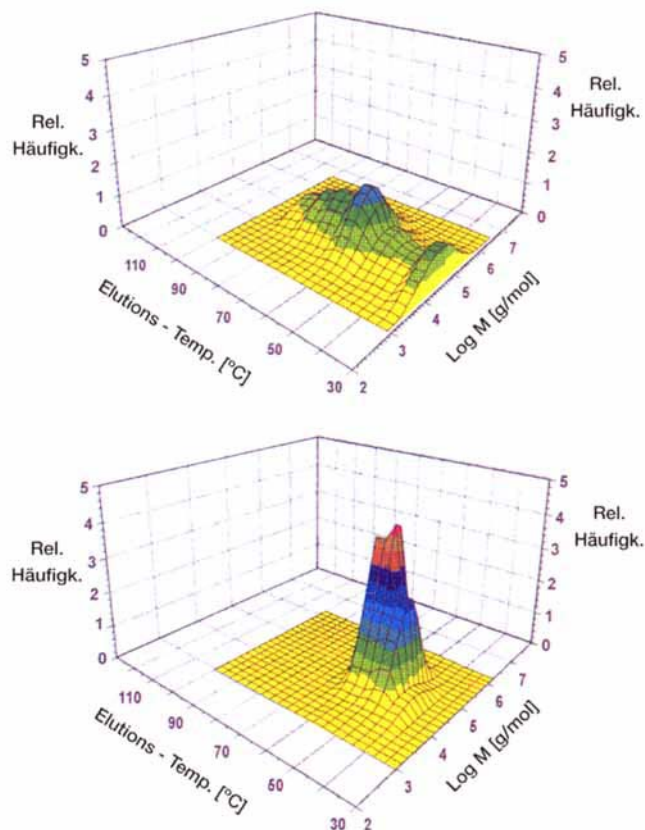


Abb. 8. Kreuzfraktionierung (nach Holtrup) von konventionellen (oben) und Metallocen-katalysierten Ethen/Buten-LLDPE-Copolymeren (unten). Während das durch klassische Heterogenkatalyse erhaltene Copolymer als Gemisch unterschiedlich zusammengesetzter Polymerketten ungleicher Länge anfällt, zeichnen sich die Metallocen-Copolymere durch chemische Einheitlichkeit und enge Molekulargewichtsverteilung aus.

toren ergibt oft deutlich erhöhte extrahierbare Anteile und eine Klebrigkeit der Copolymere, zwei allgemein unerwünschte Eigenschaften.

Schon bei ersten Versuchen mit dem chiralen *ansa*-Metallocenkatalysator (en)(thind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO beobachteten Kaminsky und Mitarbeiter, daß die Polymerisation von Propen oder 1-Buten nur wenig langsamer als die von Ethen ist<sup>[39c-h, 188]</sup>. Dementsprechend wurden unter vergleichbaren Polymerisationsbedingungen comonomerreichere Polymerisate erhalten als mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren<sup>[176, 177]</sup>. Diese und spätere Untersuchungen<sup>[189-193]</sup>, insbesondere in den Arbeitsgruppen von Zambelli<sup>[122, 136b]</sup>, Chien<sup>[194]</sup>, Soga<sup>[195]</sup> und Kashiwa<sup>[66, 97]</sup> zeigten, daß die mit Metallocenkatalysatoren erhaltenen Copolymere aus einheitlich gebauten Ketten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung bestehen, wie sie für Single-site-Katalysatoren typisch ist. Hierbei kommt die Comonomerverteilung entlang der Polymerkette einer ideal Bernoulli-verteilten Copolymerisation oft recht nahe, wie Werte von  $r_1 r_2 \approx 1$  belegen (Tabelle 1)<sup>[196]</sup>. Die Kreuzfraktionierung eines durch Metallocenkatalyse erhaltenen Copolymers (Abb. 8) macht dessen chemische Einheitlichkeit und den vom Polymerisationsgrad unabhängigen Comonomergehalt deutlich. Solche Copolymere sind transparenter und schlagzäher als konventionelles LLDPE und deshalb beispielsweise für Folien und Siegel-schichten besser geeignet<sup>[196]</sup>.

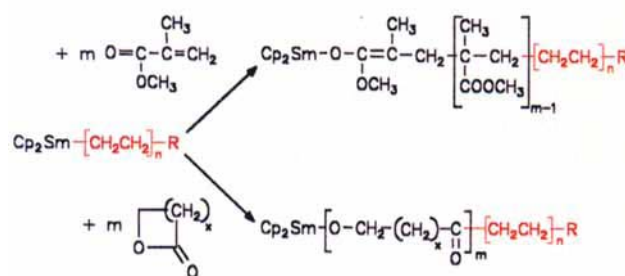
Auch das Copolymerisationsverhalten von Metallocenkatalysatoren hängt von der Struktur des Metallocens ab<sup>[197]</sup>. Überraschenderweise bauen chirale *ansa*-Metallocene höhere  $\alpha$ -Olefine wesentlich rascher ein als einfache unverbrückte Metallocene. Noch effektiver werden höhere  $\alpha$ -Olefine von dem syndiospezifischen Metallocenkatalysator Me<sub>2</sub>C(Cp)(fluorenyl)ZrCl<sub>2</sub> eingebaut. Diese Tendenz entspricht einem gleichermaßen abnehmenden Aktivitätsunterschied zwischen Ethen- und  $\alpha$ -Olefin-Homopolymerisation mit den entsprechenden Metallocenen<sup>[132a]</sup>. Selbst Monomere, die sich mit Metallocenkatalysatoren nicht homopolymerisieren lassen wie Isobuten<sup>[188f]</sup>, Styrol oder 1,3-Diene<sup>[188e, 191]</sup>, konnten, wenn auch in geringen Mengen, in eine Reihe von Copolymeren eingebaut werden<sup>[39c, 188, 189d, 191, 194d]</sup>.

In bezug auf die Comonomerauswahl noch weniger eingeschränkt als Metallocenkatalysatoren sind Monocyclopentadienylkomplexe wie MAO-aktivierte, Dimethylsilylverbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe von Titan (Abb. 9)<sup>[7a, 189c, 198]</sup>. Diese Katalysatorsysteme bauen selbst die durch  $\beta$ -Hydrideliminierung gebildeten Vinylendgruppen bereits terminierter Polymerketten in die wachsenden Ketten ein, so daß langkettenverzweigte Ethencopolymere erhalten wer-

den<sup>[189c, 198a]</sup> im Unterschied zum streng linearen LLDPE, das mit normalen Metallocenkatalysatoren entsteht. Auch die Ethencopolymerisation mit Styrol gelingt mit diesen Katalysatoren<sup>[7a]</sup>, wobei Styrol meist isoliert und mit geringer Regioselektivität eingebaut wird. Ob Ethen/Styrol- und Styrol/1,3-Dien-Copolymere auch, wie in einigen Fällen berichtet wurde<sup>[199-201]</sup>, mit dem von der syndiospezifischen Styrolpolymerisation<sup>[7b]</sup> bekannten, unverbrückten Titankomplex CpTiCl<sub>3</sub>/MAO herstellbar sind, ist noch nicht vollständig geklärt<sup>[202]</sup>.

Eine alte Herausforderung für die Ziegler-Natta-Katalyse ist die Copolymerisation von Ethen oder Propen mit polar funktionalisierten Olefinen wie Acrylaten oder Vinylethern. Entsprechende Copolymere könnten Standardpolyolefine mit einigen der vorteilhaften Eigenschaften von Polyacrylaten oder Polyvinylethern ausstatten, so z.B. mit deren hoher Affinität zu polaren Oberflächen. Wenn Metallocenkatalysatoren auch meist ähnlich empfindlich gegenüber Sauerstoff-haltigen funktionellen Gruppen zu sein scheinen wie die klassischen Heterogenkatalysatoren, so wurden mit ihnen neuerdings doch Fortschritte bei der Homo- und Copolymerisation von funktionalisierten Monomeren erzielt; diese werden in Abschnitt 4.3 zu besprechen sein.

Die in Abschnitt 3.4 erwähnte lebende Polymerisation von Olefinen würde die Herstellung von Olefin-Blockcopolymeren, unter Umständen auch mit polaren Monomeren, ermöglichen. Auch in dieser Hinsicht wurde über Fortschritte – mindestens für Minuten am zentralen Metallatom verbleibende Polymerketten – berichtet. Von Turner und Hlatky bei tiefer Temperatur mit kationischen Hafnocenkatalysatoren erhaltene Ethen/Propen-Blockcopolymere belegen, daß Hafnium-Polymer-Bindungen bei solchen Temperaturen einen begrenzten Zeitraum überdauern<sup>[203]</sup>. Yasuda und Mitarbeiter<sup>[204]</sup> nutzten die Stabilität von Lanthanoid-Alkyl-Bindungen<sup>[62]</sup> für die Herstellung von Ethen-Blockcopolymeren mit polaren Polyacrylat- oder Polyesterblöcken: Ihren nach einer Ethenpolymerisation lebende Polyethenketten tragenden Samarocenkatalysator verwendeten sie für die Initiierung von Group-Transfer-Polymerisationen oder ringöffnenden Lactonpolymerisationen (Schema 17).



Schema 17. Block-Copolymere aus Ethen und polaren Monomeren, die von Yasuda und Mitarbeitern [204] mit einem Samarocenkatalysator erhalten wurden. Lebende Sm-Polyethen-Systeme werden dazu verwendet, Gruppentransfer- oder Ringöffnungspolymerisationen von ungesättigten oder cyclischen Estern zu initiieren.

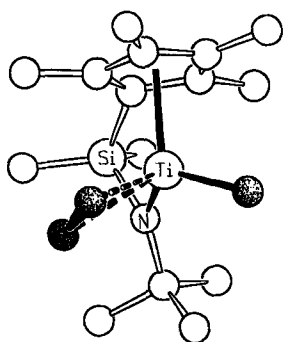


Abb. 9. Monocyclopentadienyltitan-Komplex mit Me<sub>2</sub>Si-verbrücktem Alkylamido-Ligandengerüst [7a], der in Gegenwart von MAO die Bildung von Langketten-verzweigten Copolymeren katalysiert [198] (ab-initio-Modell für den C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Komplex von Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>)(tBuN)Ti-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>) [88 b].

<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an Ethen/Propen-Copolymeren ermöglichen heute die nahezu vollständige Zuordnung aller Signale zu Wiederholungseinheiten oder Endgruppen<sup>[97, 205]</sup>. Danach liefern isospezifische *ansa*-Metallocene erwartungsgemäß Copolymere mit überwiegend *meso*-orientierten Seitengruppen<sup>[197]</sup>. Untersuchungen von Zambelli und Mitarbeitern an

Propencopolymeren mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Ethen zeigten zudem, daß die enantiofaciale Selektivität des Katalysators durch Etheneinbau nicht gemindert wird, ein Beweis dafür, daß die Stereoselektivität dieser Katalysatoren auf das chirale Metallocen selbst und nicht auf die zuletzt inserierte Monomereinheit zurückgeht<sup>[122]</sup>.

Ebenfalls mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersuchten Kashiwa und Mitarbeiter die Endgruppen von Ethen/Propen-Copolymeren<sup>[97]</sup>. Das vorherrschende Auftreten von *n*-Propylendgruppen und das fast vollständige Fehlen von Ethylendgruppen belegen, daß der Kettenabbruch hauptsächlich durch direkten  $\beta$ -Hydridtransfer auf ein koordiniertes Propenmolekül – und nicht auf das Metall mit anschließender Monomerinsertion – erfolgt, wie in Abschnitt 2.4 bereits diskutiert wurde. Ein schon vorher bei heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren beschriebener Comonomereffekt<sup>[176b]</sup> wird auch bei der Olefincopolymerisation mit MAO-aktivierten Metallocenkatalysatoren beobachtet<sup>[66, 182, 188, 206]</sup>. Bei sonst identischen Bedingungen übertrifft die Bruttogeschwindigkeit der Copolymerisation von Ethen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen oft die der Ethenhomopolymerisation. Dies ist um so überraschender, als Ethen von allen  $\alpha$ -Olefinen die höchste Homopolymerisationsgeschwindigkeit aufweist und stets bevorzugt in Copolymeren eingebaut wird. Es ist noch ungeklärt, ob dieser Comonomereffekt aus einer rascheren Insertion in  $\text{Zr-CH}_2\text{-CHR}$  als in  $\text{Zr-CH}_2\text{-CH}_2$ -Polymereinheiten (beispielsweise aufgrund einer sterischen Destabilisierung des mit weiterer Insertion konkurrierenden  $\beta$ -agostischen Zwischenzustandes<sup>[26i, 63, 89, 120a]</sup>, auf kooperative Wechselwirkung zwischen beiden Olefinen (beispielsweise in einem Übergangszustand mit zwei koordinierten Olefinmolekülen<sup>[76i]</sup>) oder einfach auf eine bessere Löslichkeit des Copolymers im Reaktionsmedium<sup>[206b]</sup> zurückzuführen ist (die eine raschere Monomerdiffusion zum aktiven Zentrum zur Folge hätte).

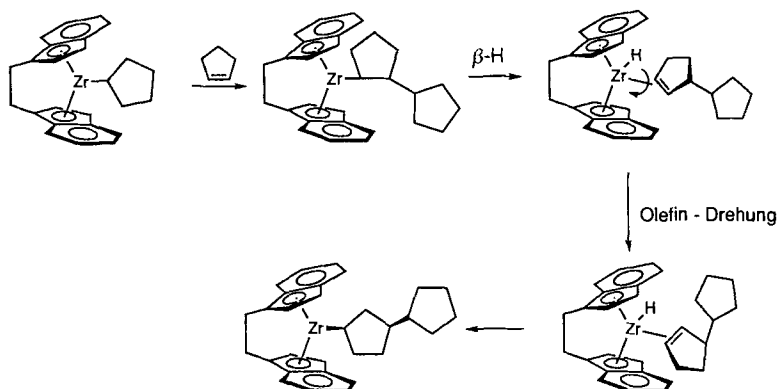
#### 4.2. Cycloolefinpolymerisation und Diolefinpolymerisation

Metallocenkatalysatoren haben eine besondere Fähigkeit, cyclische Olefine selektiv – ohne die für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren typische Konkurrenzreaktion einer ringöffnenden Metathese<sup>[4a]</sup> – zu polymerisieren. Untersuchungen von Kaminsky und Mitarbeitern zeigen<sup>[207a]</sup>, daß chirale *ansa*-Metallocene wie  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$  oder dessen  $\text{Me}_2\text{Si}$ -verbrücktes Analogon cyclische Olefine wie Cyclobuten, Cyclopenten, Norbornen oder Dimethanooctahydronaphthalin (nicht aber Cyclohexen) mit hoher Aktivität polymerisieren (Schema 18).



Schema 18. Cyclische Olefine, die Kaminsky und Mitarbeiter [207] bei Ring-erhaltenden Polymerisationsreaktionen mit  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  oder  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  umsetzen konnten.

Die mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Cycloolefinhomopolymere sind hochkristallin; ihre Schmelzpunkte liegen um  $400^\circ\text{C}$  oder höher<sup>[207]</sup>, teilweise bereits oberhalb der Zersetzungstemperatur. Die Strukturaufklärung dieser Polymere wird durch ihre Unlöslichkeit in üblichen Lösungsmitteln erschwert. Collins und Kelly konnten anhand von entsprechenden Hydrooligomeren nachweisen, daß die Zirconocen-katalysierte Cyclopentenpolymerisation nicht, wie ursprünglich von Kaminsky und seinen Mitarbeitern angenommen<sup>[207b]</sup>, über normale 1,2-Insertion, sondern über eine 1,3-Insertion erfolgt<sup>[208a]</sup>. Der von ihnen vorgeschlagene Mechanismus – einer 1,2-Insertion folgt eine  $\beta$ -Hydrideliminierung, die Rotation der olefinischen Endgruppe und die Reinsertion zum 1,3-Produkt – entspricht weitgehend dem für gelegentlich vorkommende 1,3-Insertionen von Propen (Schema 19)<sup>[114, 136a, b, 208b]</sup>. Die nach einer 1,2-Insertion von Cyclopenten gebildete Spezies ist vermutlich sterisch überladen. Eine erneute Insertion eines Cyclopentenmoleküls daher erst nach Isomerisierung des Primärprodukts zur 1,3-verknüpften Cyclopentyleinheit möglich. Die Cyclopentenpolymerisation ist damit das erste Beispiel einer Metallocen-katalysierten Insertions-Isomerisierungs-Polymerisation<sup>[209]</sup>. Die mit chiraalem  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  hergestellten Polycycloolefine sind zweifellos stereoregulär<sup>[208, 209]</sup>; ob sie, ähnlich wie die mit



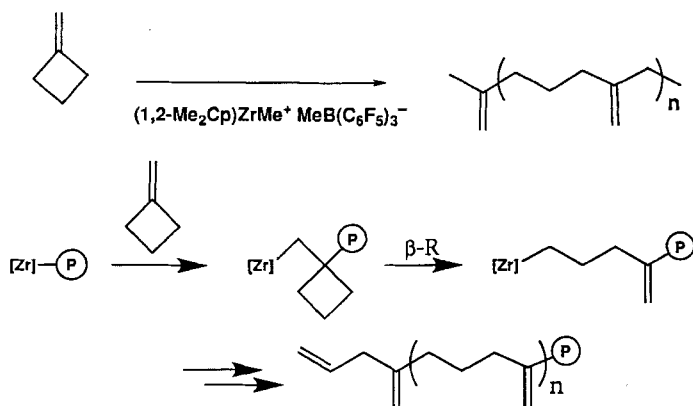
Schema 19. Mechanismus für die Bildung von 1,3-verknüpftem Polycyclopenten; nach einem Vorschlag von Collins und Mitarbeitern [208].

diesem Katalysator hergestellten Poly( $\alpha$ -olefine), isotaktisch aufgebaut sind, konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die oben genannten homopolymerisierbaren Cycloolefine, aber auch Cyclohepten und Cycloocten, lassen sich mit acyclischen  $\alpha$ -Olefinen wie Ethen oder Propen problemlos copolymerisieren<sup>[207, 210]</sup>. Oft treten drastische Reaktivitätsunterschiede zwischen den Comonomeren auf. Bei der Ethen/Cyclopenten-Copolymerisation mit  $(\text{en})(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  wird Ethen bis zu 300mal schneller inseriert als Cyclopenten ( $r_1 = 80\text{--}300$ ); bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit dem gleichen Katalysatorsystem hingegen erfolgt der Einbau von Ethen nur etwa dreimal rascher als der von Norbornen ( $r_1 = 1.5\text{--}3.2$ ), so daß hier eine breite Palette von unterschiedlichen Ethen/Norbornen-Copolymeren zugänglich ist<sup>[207]</sup>. Überraschenderweise wird bei der Ethen/Cyclopenten-Copolymerisation eine 1,2-Insertion des Cyclopentens beobachtet<sup>[207]</sup>. Der Einbau von Ethen erfolgt offenbar schneller als die Isomerisierung zur 1,3-verknüpften Cyclopentaneinheit. Im Unterschied zu den Cyclo-

olefinhomopolymeren sind die Copolymere zumeist amorph, zeichnen sich aber oft durch hohe Glasübergangstemperaturen aus.

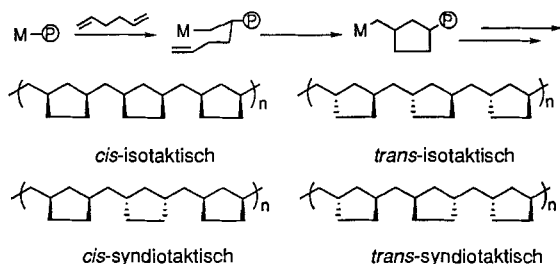
Eine interessante – im Gegensatz zur Erhaltung des Rings bei der Polymerisation interner Cycloolefine – ringöffnende Polymerisation wurde kürzlich von Marks und Mitarbeitern vorgestellt<sup>[211]</sup>. Die Polymerisation von Exomethylencyclobutan mit  $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrMe}^+ \cdots \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-]$  liefert – anstelle von Poly(1-methylencyclobutan-1-yl) – das durch Ringöffnung gebildete Poly(2-methylen-1-buten-4-yl) (Schema 20). Die Insertion des disubstituierten Olefins in die Zr-Alkyl-Einheit



Schema 20. Ringöffnende Polymerisation von Methylcyclobutan; nach Marks und Mitarbeitern [211]. Ein Ringöffnender  $\beta$ -Alkyltransfer läuft offenbar rascher ab als die Insertion von Methylcyclobutane in die sterisch gehinderte Cyclobutylmethyl-Zr-Bindung.

mit quarternärem  $\beta$ -Kohlenstoffatom scheint hier so verlangsamt zu sein, daß die  $\beta$ -Alkyl-Eliminierung zum sterisch anspruchsloseren Ringöffnungsprodukt der bevorzugte Reaktionspfad wird. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß immer noch die Insertion des disubstituierten Olefins und nicht etwa die ringöffnende  $\beta$ -Alkyl-Eliminierung, die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, die bei 25 °C Umsatzzahlen von ca. 400 h<sup>-1</sup> erreicht.

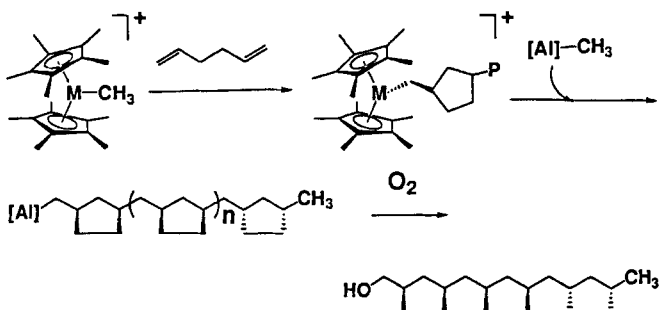
Ein anderer Polymerisationstyp, die Cyclopolymerisation nichtkonjugierter  $\alpha,\omega$ -Diene, führt wiederum zu 1,3-Cycloalkandiyleinheiten in der Polymerhauptkette, die diesmal allerdings nicht direkt, sondern über Methylengruppen miteinander verknüpft sind<sup>[93, 95b, 212–217]</sup>. Der 1,2-Insertion einer Vinylendgruppe des Diens folgt hier eine rasche intramolekulare Cyclisierung (Schema 21). Die Mikrostruktur der entstehenden



Schema 21. Cyclopolymerisation von nichtkonjugierten Dienen; nach Waymouth und Mitarbeitern [93, 95, 213–217]. Die *trans*-isotaktische Form ist ein chirales Polymer; Polymere mit beträchtlichen molaren Drehwerten konnten mit *R*- oder *S*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(thind), ZrCl<sub>4</sub>/MAO erhalten werden.

Polymere betrifft zum einen die *cis*- oder *trans*-Verknüpfung der einzelnen Ringe, zum anderen die relative Stereochemie zwischen benachbarten Ringen. Letztere wird von der enantiofacialen Selektivität des Metallocenkatalysators bei der ersten Insertion bestimmt, die *cis*- oder *trans*-Stereochemie der einzelnen Ringe hingegen durch die Diastereoselektivität des Cyclisierungsschritts.

Während sich die *cis/trans*-Diastereoselektivität der Cyclisierung mit heterogenen Katalysatoren nahezu nicht beeinflussen läßt<sup>[212]</sup>, beobachtet man bei Metallocenkatalysatoren einen deutlichen Einfluß unterschiedlich substituierter Cyclopentadienylliganden<sup>[93]</sup>. So werden im Falle der Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien mit MAO-aktiviertem  $(C_5H_5)_2MX_2$  ( $M = Ti, Zr$ ;  $X = Cl, CH_3$ ) vornehmlich *trans*-verknüpfte Ringe erhalten, das sterisch anspruchsvollere System  $(C_5Me_5)_2MX_2$ /MAO hingegen liefert überwiegend *cis*-verknüpfte Ringe. Die Schmelzpunkte der Cyclopolymeren hängen in erheblichem Maße vom *cis/trans*-Verhältnis der Carbocyclen ab<sup>[213]</sup>: Während überwiegend aus *trans*-verknüpften Cyclen aufgebaute Polymere als niedermolekulare Wachse mit Schmelzpunkten von  $T_m \leq 70^\circ C$  anfallen, sind Polymere mit überwiegend ( $> 90\%$ ) *cis*-Ringen hochkristallin und haben Schmelzpunkte von ca.  $189^\circ C$ . Die Cyclopolymerisation unsymmetrischer  $\alpha, \omega$ -Diene wie 2-Methyl-1,5-hexadien mit  $Cp_2^*ZrMe_2$ /MAO oder  $[Cp_2^*ZrMe^+ \cdots X^-]$  ( $X^- = B(C_6F_5)_4^-$  oder  $H_3CB(C_6F_5)_3^-$ ) liefert regio reguläre, d. h. fast ausschließlich Kopf-Schwanz-verknüpfte Cyclopolymeren<sup>[215]</sup>. Im ersten Schritt wird offenbar nur die weniger sperrige Vinylendgruppe des Diens inseriert; hierzu trägt vermutlich die sterische Hinderung durch das quarternäre  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der wachsenden Kette bei. Die anschließende intramolekulare Cyclisierung führt zur Methyl-1-methylcyclopentan-3-yl-Einheit des Copolymers (Schema 22). Diese Insertion ist offenbar durch ihren intramolekularen Verlauf erheblich begünstigt. Vergleichbare intermolekulare Insertionen von disubstituierten Olefinen in Zr-Alkyl-Bindungen erfolgen, wenn überhaupt, nur sehr langsam.



Schema 22. Cyclopolymere mit Hydroxyendgruppen sind über einen Alkylaus-tausch mit dem Methylaluminium-Aktivator zugänglich [95b].

Unter sonst gleichen Bedingungen werden bei der Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien stets deutlich höhere Polymerisationsgrade beobachtet als bei der Polymerisation von 1-Hexen<sup>[93]</sup>; dies ist zweifellos auf eine erschwerte  $\beta$ -Hydrideliminierung zurückzuführen. Wird die Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien bei tiefen Temperaturen von ca.  $-25^\circ\text{C}$  mit dem sterisch anspruchsvollen Katalysator  $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  durchgeführt, so ist die Kettenübertragung auf ein Aluminiumzentrum die vor-



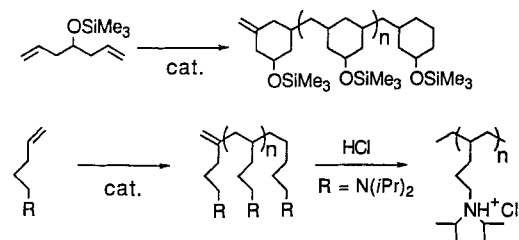
herrschende Abbruchreaktion<sup>[95b]</sup>. Das so erhaltene Poly(methylencyclopentan) trägt eine reaktive Alkylaluminium-Endgruppe und kann durch Oxidation mit O<sub>2</sub> in das entsprechende hydroxyterminierte Polymer überführt werden (Schema 22). Dagegen leiten sich bei der Cyclopolymerisation von 2-Methyl-1,5-hexadien mit [Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup> ··· X<sup>-</sup>] (X<sup>-</sup> = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> oder H<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>) alle detektierbaren Endgruppen von einer β-Methylübertragung ab<sup>[95b]</sup>, ohne daß sich Hinweise auf eine β-Hydrideliminierung und/oder Kettenübertragung auf ein Aluminiumatom finden.

Mit enantiomerenreinen *ansa*-Metallocenkatalysatoren können zwar optisch aktive Oligoolefine erhalten werden<sup>[140, 141b, 143b]</sup>, auf gleiche Weise hergestellte stereoreguläre Polyolefine weisen jedoch effektiv eine senkrecht zur Molekülachse stehende Spiegelebene in der Molekülmitte auf und sind daher achiral<sup>[107c]</sup>. Die Metallocen-katalysierte Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien hingegen führt zu Hauptketten-chiralen Polymeren: Coates und Waymouth erkannten, daß die *trans*-isotaktische Form von Poly(methylen-1,3-cyclopentan) nicht mehr spiegelsymmetrisch und damit effektiv chiral ist<sup>[213, 217]</sup>. Mit enantiomerenreinem (1*R*)-(en)(thind)<sub>2</sub>Zr-Binaphtholat/MAO erhielten sie tatsächlich optisch aktives Poly(methylen-1,3-cyclopentan) mit einem spezifischen Drehwert von  $[\Phi]_D^{20} = +51.0$  ( $c = 0.8$  in CHCl<sub>3</sub>); das (1*S*)-Enantiomer des Katalysators liefert das enantiomere Polymer mit entgegengesetztem Drehwert. Die mit (en)(thind)<sub>2</sub>Zr-Katalysatoren hergestellten 1,5-Hexadien-Cyclopolymeren enthalten sowohl *cis*- als auch *trans*-verknüpfte Ringe. Obwohl insgesamt etwa 32 % *cis*-angeordnete Ringe im Polymer vorhanden sind, ist dessen molarer spezifischer Drehwert ( $[\Phi]_D^{20} = +22.8$ ) erheblich größer als der von *trans*-(1*R*,3*R*)-1,3-Dimethylcyclopentan ( $[\Phi]_D^{20} = +3.1$ ), das als Modellverbindung für die Polyeinheit anzusehen ist – vermutlich aufgrund von helicalen Konformationen des Polymers in Lösung. Weitere interessante Einblicke in dieser Richtung könnten röntgenographische Untersuchungen an solchen Hauptketten-chiralen Polymeren liefern. Aus <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Polymermikrostruktur läßt sich eine enantiofaciale Selektivität von 91 % für diese Cyclopolymerisation abschätzen<sup>[217]</sup>.

### 4.3. Funktionalisierte Polyolefine

Fortschritte auf dem Weg zur Ziegler-Natta-Polymerisation polarer Olefinmonomere wurden in letzter Zeit mit kationischen Metallocenkatalysatoren erzielt. Waymouth und Mitarbeiter konnten zeigen, daß solche Systeme wesentlich weniger empfindlich gegenüber funktionellen Gruppen sind als klassische Heterogenkatalysatoren oder MAO-aktivierte Homogenkatalysatoren. Mit Katalysatoren des Typs [Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup> ··· X<sup>-</sup>] (X<sup>-</sup> = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> oder H<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>) gelang ihnen die Polymerisation einer Reihe funktionalisierter α-Olefine und α,ω-Diene wie 4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-1-penten, 5-*N,N*-Diisopropylamino-1-penten oder 4-Trimethylsiloxy-1,6-heptadien<sup>[218]</sup> (Schema 23).

Die mit [Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup> ··· X<sup>-</sup>] bei der Polymerisation von 4-*tert*-Butyldimethylsiloxy- und 5-*N,N*-Diisopropylamino-1-penten erreichten Umsatzzahlen sind niedriger als die der Polymerisation



Schema 23. Erzeugung von Polyolefinen mit O- oder N-funktionalen Gruppen unter Verwendung von Boran-aktivierten Zirconocenkatalysatoren; nach Waymouth und Mitarbeitern [218, 219]. R = N*i*Pr<sub>2</sub>, OTBDMS; cat = [(Cp<sup>+</sup><sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup>MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)].

von 1-Hexen (ca. 2700 h<sup>-1</sup>) und liegen um 190 h<sup>-1</sup> für 4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-1-penten bzw. 130 h<sup>-1</sup> für 5-*N,N*-Diisopropylamino-1-penten (bestimmt bei 40–50 % Umsatz). Mit dem chiralen *ansa*-Metallocen [*rac*-(en)-(thind)<sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup> ··· X<sup>-</sup>] konnte bisher nur 5-*N,N*-Diisopropylamino-1-penten polymerisiert werden, nicht aber 4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-1-penten. Erste <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen des hierbei erhaltenen Poly(5-*N,N*-diisopropylamino-1-penten) deuten auf die zu erwartende isotaktische Mikrostruktur hin<sup>[219]</sup>.

Eine andere Zielrichtung bei der Entwicklung funktionalisierter Polyolefine ist die Herstellung von Poly(α-olefinen) mit polaren Endgruppen. Grundsätzlich lassen sich solche Polymere mit lebender Polymerisation herstellen. Allerdings ist mit α-Olefinen eine auch nur annähernd lebende Polymerisation bisher nur in Ausnahmefällen und bei tiefen Temperaturen geglückt<sup>[220, 221]</sup> (siehe Abschnitt 4.1). Auch die quantitative Übertragung der wachsenden Polymerketten auf Aluminiumzentren des Cokatalysators gelang bisher nur in einem speziellen Fall, ebenfalls bei tiefen Temperaturen<sup>[95b]</sup>.

Im Unterschied zu klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, mit denen kürzere Oligomere nur in Gegenwart von H<sub>2</sub>, d.h. mit gesättigten Endgruppen hergestellt werden können, eröffnen Metallocenkatalysatoren einen bequemen Zugang zu Propenoligomeren mit ungesättigter Endgruppe, die sich mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen derivatisieren lassen<sup>[222, 223]</sup>. So erhaltene Thiol-terminierte Oligopropene wurden als Kettenübertragungsreagens bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat verwendet, um Poly(propen-*block*-methylmethacrylat) aufzubauen. Neuartige Polymere mit Polypropenseitenketten, wie Poly(methylmethacrylat-*graft*-propen), wurden durch Copolymerisation von Methacrylat-terminierten Oligopropenmakromonomeren mit Acrylaten, Acrylnitril oder Styrol erhalten<sup>[224a]</sup>.

Polypropen-Block- oder -Pfropfcopolymere mit polaren Comonomeren sind wirksame Verträglichkeitsvermittler; sie fördern die Dispersion an sich inkompatibler Komponenten wie Styrol-Acrylnitril oder Polyamiden in Polypropenblends und bewirken eine bessere Phasenanbindung<sup>[224b, c]</sup>. Solche Polypropenblends zeichnen sich durch nützliche Eigenschaftssynergien aus, z.B. durch gleichzeitig erhöhte Steifigkeit und Zähigkeit. Die hierfür benötigten hochisotaktischen Oligopropene mit Vinylidenendgruppen lassen sich mit dem chiralen *ansa*-Metallocenkatalysator Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-*t*Bu-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO erhalten.

## 5. Ausblick

Metallocenkatalysatoren machen eine bemerkenswert große Zahl sehr unterschiedlicher Polyolefine zugänglich. Die Vielfalt der mit diesen Katalysatoren erhältlichen Stereo- und Regioregularitäten, Molekulargewichte und Polydispersitäten, Copolymeren und Cyclopolymeren geht erheblich über den mit klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren zugänglichen Bereich hinaus und eröffnet neue Möglichkeiten zur Produktion maßgeschneiderter Polyolefin-Materialien.

Dieses Gebiet hat sich größtenteils dadurch entwickelt, daß der Gestaltung neuer Metallocenstrukturen und neuer Aktivatorer rationale Konzepte zugrunde gelegt wurden. Einige Eigenheiten dieser Katalysatoren, besonders ihre Stereoselektivität, sind heute aufgrund unserer Kenntnis der zugrundeliegenden Elementarreaktionen schon beinahe vorhersagbar. Andere Besonderheiten, wie Polymerisationen von cyclischen oder funktionalisierten Olefinen, wurden und werden weiterhin dadurch entdeckt, daß unser Verständnis dieser Katalysatorsysteme sich an zunehmend anspruchsvollen Fragestellungen messen muß. Diese Vorgehensweise erhält derzeit wertvolle Unterstützung durch die rasch wachsenden Möglichkeiten, auch relativ große Metallocensysteme mit ab-initio- und Dichtefunktional-Methoden zu modellieren<sup>[84–88]</sup>. Diese Methoden können auch eine Eichung für praktisch nützliche Molekülmechanik-Modelle<sup>[86, 139, 225]</sup> liefern; hiermit lassen sich sterische Einflüsse auf maßgebliche Reaktionsschritte – z.B. konkurrierende Insertions- und Kettenabbruchreaktionen – in Zukunft vielleicht verläßlich abschätzen.

Eine solche auf rationale Modelle und Konzepte aufbauende Entwicklung leistungsfähiger Katalysatoren und Katalyseprozesse beginnt derzeit auch auf das Gebiet der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse überzugreifen: Voraussetzung für die praktische Anwendung von Metallocenkatalysatoren ist nämlich ihre Adsorption an feste Träger wie Aluminiumoxid oder Kieselgel<sup>[189c, 200, 226–228]</sup>. Die so erhaltenen Katalysatorpartikel liefern, anstelle des mit homogen gelösten Metallocenkatalysatoren gebildeten Polymerstaubs, zusammenhängende Polymerkörner<sup>[117c, 229]</sup>. Diese Polymerkörner sind – wie auch bei klassischen Heterogenkatalysatoren – vergrößerte Abbilder der Katalysatorpartikel<sup>[117c, 228]</sup> (Abb. 10). Derartig – z.B. auf Kieselgel – heterogenisierte Metallocenkatalysatoren lassen sich in vorhandenen Ziegler-Natta-Produktionseinrichtungen, beispielsweise in lösungsmittelfreien Suspensions- oder Gasphasenreaktoren, ohne größere Probleme einsetzen<sup>[227, 228]</sup>.

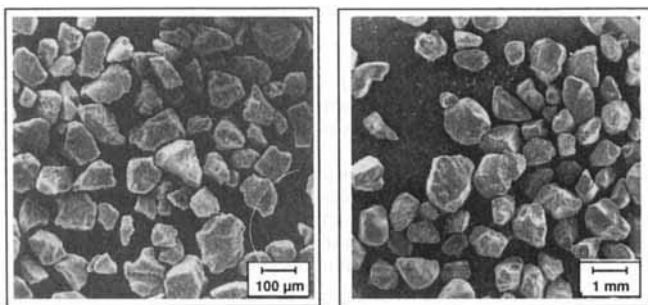


Abb. 10. Katalysatorkörner mit  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{benz}[\text{e}]\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  auf einem  $\text{SiO}_2$ -Gel-Träger (links) und hiermit in einem Gasphasenreaktor bei  $50^\circ\text{C}$  erzeugte Polymerkörner (rechts, unterschiedlicher Maßstab!) [228].

Für die Auswahl von Trägermaterialien mit optimaler Zusammensetzung, Partikelgröße, Porengrößenverteilung und Oberflächen-OH-Gruppendichte sowie für ihre Behandlung mit unterschiedlichen Alkylaluminium- und Aluminoxanaktivatoren, vor und/oder nach der Adsorption des Metallocenkomplexes, gibt es heute detaillierte Arbeitsvorschriften<sup>[227, 228]</sup>. Diese sehen nur einen begrenzten Überschuß an Alkylaluminiumaktivatoren pro Zirconoceneinheit vor; mit Al:Zr-Verhältnissen von ca. 100–400:1 – deutlich weniger als in homogenen Katalysatorsystemen – lassen sich solche Oberflächen-gebundenen Metallocenkatalysatoren offenbar völlig befriedigend aktivieren<sup>[228, 230]</sup>. Im Unterschied zu modernen, an  $\text{MgCl}_2$ -Träger gebundene Heterogenkatalysatoren sind Kieselgel-geträgerte Metallocenkatalysatoren nahezu halogenfrei. Dies könnte sich in ökologischer Hinsicht als Vorteil erweisen, wenn Polymerprodukte in größerem Umfang chemisch oder thermisch wiederverwendet werden sollten<sup>[231]</sup>.

Die Wechselwirkungen zwischen Trägermaterialien und Katalysatorkomplexen auf molekularer Ebene sind nur unzureichend geklärt. Träger-gebundene Metallocenkatalysatoren ergeben – sogar in lösungsmittelfreien Gasphasensystemen<sup>[228, 232]</sup> – Produkte mit ähnlicher Mikrostruktur wie die entsprechenden homogen gelösten Katalysatorsysteme. Dies läßt vermuten, daß die aktive Katalysatorspezies jeweils die gleiche ist, d. h. daß der (vermutlich kationische) Katalysatorkomplex an der Alkylaluminium-vorbehandelten (vermutlich anionischen) Oberfläche nur physisorbiert ist. Dieses Modell läßt es möglich erscheinen, durch Immobilisierung von verschiedenartigen Single-site-Metallocenkatalysatoren oder Katalysatorkaskaden<sup>[193]</sup> „Mikroreaktoren“ zu entwickeln, die eine In-situ-Produktion von neuen Polyolefinblends und anderen umweltfreundlichen Polyolefin-Materialien ermöglichen.

Polymere, deren Eigenschaften sich von den in homogener Lösung erzeugten wesentlich unterscheiden – speziell durch sehr hohe Molekulargewichte – sind kürzlich durch Fixierung von Metallocenkomplexen auf unvorbehandelten Trägern<sup>[233]</sup> und durch Synthese von kovalent gebundenen *ansa*-Metallocenen direkt auf einem  $\text{SiO}_2$ -Träger<sup>[234]</sup> erhalten worden. Diese Beobachtungen könnten mit Site-isolation-Effekten zusammenhängen, d. h. mit der strikten Unterdrückung von zweikernigen Reaktionszwischenprodukten kovalent Träger-gebundener Katalysatorkomplexe<sup>[235]</sup>. Wenn sich für kontrollierte Synthesen solcher kovalent gebundener Metallocene und für ihre strukturelle Charakterisierung geeignete Methoden entwickeln lassen, könnte dies eine weitere Entwicklungswelle in Richtung auf neue Metallocen-haltige Ziegler-Natta-Katalysatoren auslösen, die – wie ihre vor vierzig Jahren entdeckten Vorläufer – heterogen, doch mit einer vielfältigeren Prozeß- und Produktvariabilität ausgestattet und auch umweltfreundlicher sind.

*Wir danken Frau Dr. A. Reinmuth und Frau S. Kyncl für die Überprüfung der Literaturstellen und des Textes sowie für ihre Hilfe beim Zusammenstellen der Abbildungen und Schemata. Der BASF AG danken wir für die Überlassung von Grafiken und Abbildungen und für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 29. September 1994 [A 85]

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- [2] G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Sez. II* **1955**, 5, 73; G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393; *ibid.* **1964**, 76, 553.
- [3] a) *History of Polyolefins* (Hrsg.: R. B. Seymour, T. Cheng), Reidel, Dordrecht, **1986**; b) J. J. Eisch, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 1009; c) J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [4] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; b) P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 857.
- [5] Neuere Übersichtsartikel: M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, 28, 197; P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1; K. B. Sinclair, R. B. Wilson, *Chem. Ind. (London)* **1994**, 857; W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, 20, 257; J. C. W. Chien in Lit. [6g], S. 199.
- [6] Konferenz-Berichte: a) *Catalytic Polymerization of Olefins* (Hrsg.: T. Keii, K. Soga), Kodansha Elsevier, Tokyo, **1986**; b) *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**; c) *Catalysis in Polymer Synthesis* (Hrsg.: E. J. Vandenberg, J. C. Salamone) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 496); d) *Proc. Int. Conf. Polyolefins VIII*, Soc. Plast. Eng., Houston, **1993**; e) *Advances in Olefin, Cycloolefin and Diolefin Polymerization* (Hrsg.: A. Guyot, R. Spitz) (*Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66); f) *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins* (Hrsg.: K. Soga, M. Terano), Kodansha Elsevier, Tokyo, **1994**; g) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: R. Mülhaupt, G. Fink, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**; h) *Synthetic, Structural and Industrial Aspects of Stereospecific Polymerization* (Hrsg.: I. Tritto, U. Giannini) (*Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, 89).
- [7] Diese Übersicht ist auf Metallocenkatalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen ausgerichtet; nicht weiter diskutiert werden deshalb neuere Arbeiten über a) die Ethen-Polymerisation, z.B. durch Monocyclopentadienyl-(Cp)-Katalysatoren mit zusätzlichen Ligandengruppen (P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867; D. D. Devore, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 514828; J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lay, *ibid.* **1990**, 416815; J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, 13, 4140, und b) über Styrol-Polymerisation mit CpTi-Komplexen (N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, 19, 2464; *ibid.* **1988**, 21, 3356; N. Ishihara, N. Kuramoto in Lit. [6f], S. 339; N. Ishihara in Lit. [6h], S. 553; C. Pellicchia, P. Longo, A. Proto, A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 265; T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Macromolecules* **1993**, 26, 5822; R. Quyoum, Q. Wang, M. J. Tudoret, M. C. Baird, D. J. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6435, sowie c) über Cp-freie Homogenkatalysatoren (Y. Doi, N. Tokuhito, M. Ninomura, H. Miyake, S. Suzuki, K. Soga in Lit. [6b], S. 379; T. Miyatake, K. Mizunuma, M. Kakugo in Lit. [6e], S. 203; T. Dall'Occo, F. Sartori, G. Vecellio, U. Zucchini, A. Maldotti, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 151).
- [8] Ziegler-Natta-Katalysatoren der 3. Generation: a) N. Kashiwa, *Polymer* **1980**, 12, 603; N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1133; b) B. L. Goodall, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 191; c) P. Galli, P. C. Barbè, L. Noristi, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 120, 73; P. Galli, J. C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 443; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, 63, 19; P. Galli in Lit. [6h], S. 13; d) T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 303; e) J. C. W. Chien in Lit. [6c], S. 27; f) U. Zucchini in Lit. [6e], S. 25; g) A. Guyot, R. Spitz, C. Journaud, O. Eisenstein in Lit. [6h], S. 39; h) E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, M. Galimberti, L. Barino, R. Scordamaglia in Lit. [6h], S. 73.
- [9] a) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 12, 17; *J. Catal.* **1964**, 3, 80; b) E. J. Arlman, *ibid.* **1964**, 3, 89; E. J. Arlman, P. Cossee, *ibid.* **1964**, 3, 99.
- [10] Eine *cis*-Insertionsstereochemie wurde durch Verwendung von deuterierten  $\alpha$ -Olefinen belegt: G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Chim. Ind. (Paris)* **1960**, 42, 255; T. Miyazawa, Y. Ideguchi, *J. Polym. Sci. Part B* **1963**, 1, 389; A. Zambelli, M. G. Giongo, G. Natta, *Makromol. Chem.* **1968**, 112, 183.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind. (Paris)* **1957**, 39, 1032.
- [12] a) Experimentelle Belege für eine Kontrolle der Stereochemie der Olefineinschiebung durch „enantiomorphe Zentren“: A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W. O. Crain, Jr., J. D. Roberts, *Macromolecules* **1971**, 4, 475; W. O. Crain, Jr., A. Zambelli, J. D. Roberts, *ibid.* **1971**, 4, 330; A. Zambelli, C. Tosi, *Adv. Polym. Sci.* **1974**, 15, 31; *ibid.* **1974**, 25, 32. b) Olefin-Einschiebung unter „Kettensegment-vermittelter“ Kontrolle durch enantiomorphe Zentren, Molekülmodelle: P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra, *Eur. Polym. J.* **1979**, 15, 1133; P. Corradini, G. Guerra, R. Fusco, V. Barone, *ibid.* **1980**, 16, 835; P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra, *J. Catal.* **1982**, 77, 32; P. Corradini, V. Barone, G. Guerra, *Macromolecules* **1982**, 15, 1242; c)  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Belege: A. Zambelli, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *ibid.* **1982**, 15, 211; A. Zambelli, P. Locatelli, M. C. Sacchi, I. Tritto, *ibid.* **1982**, 15, 831; A. Zambelli, P. Ammendola, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *NMR and Macromolecules* (Hrsg.: J. C. Randall) (*ACS Symp. Ser.* **1984**, 247, S. 223).
- [13] F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496.
- [14] D. S. Breslow, *US Pat. Appl.* **1955**, 537039; D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- [15] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chim. Ind. (Paris)* **1957**, 39, 19; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- [16] a) B. A. Krentsel', L. A. Nekhaeva, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1990**, 59, 1193; b) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613.
- [17] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81; W. P. Long, *ibid.* **1959**, 81, 5312; W. P. Long, D. S. Breslow, *ibid.* **1960**, 82, 1953.
- [18] J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 86.
- [19] G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, 8, 86.
- [20] H. Sinn, F. Patat, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 805.
- [21] a) K. H. Reichert, E. Schubert, *Makromol. Chem.* **1969**, 123, 58; b) K. H. Reichert, J. Berthold, V. Dornow, *ibid.* **1969**, 121, 258; c) K. Meyer, K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, 12, 175; d) K. H. Reichert, *ibid.* **1970**, 13, 177.
- [22] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 790; *Kolloid Z. Z. Polym.* **1968**, 228, 43; *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 339; *Polymerization*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.
- [23] A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 136, 599; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1961**, 136, 77; F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 16, 2333.
- [24] G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 755.
- [25] W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 629, zit. Lit.
- [26] a) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718; b) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *ibid.* **1986**, 108, 7410; c) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *ibid.* **1987**, 109, 4111; d) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, 6, 1041; e) R. F. Jordan, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 285; f) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenziger, *Organometallics* **1989**, 8, 2892; g) R. F. Jordan, P. K. Bradley, R. E. LaPointe, D. F. Taylor, *New J. Chem.* **1990**, 14, 505; h) R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1289; i) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. Baenziger, G. D. Hinch, *Organometallics* **1990**, 9, 1539; j) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; k) D. J. Crowther, S. L. Borkowsky, D. Swenson, T. Y. Meyer, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, 12, 2897.
- [27] M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610; M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, 6, 2556; M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **1988**, 7, 1148; M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 780; M. Bochmann, A. J. Jaggar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, C5; M. Bochmann, S. J. Lancaster, *ibid.* **1992**, 434, C1.
- [28] J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 277; b) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, 11, 362.
- [29] R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, C9.
- [30] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728; H. W. Turner, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, 277004; *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 58290a; H. W. Turner, G. G. Hlatky, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, 277003; *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 58291b; G. G. Hlatky, R. R. Eckman, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, 11, 1413.
- [31] D. Schnell, G. Fink, *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, 39, 131; G. Fink, R. Rottler, *ibid.* **1981**, 94, 25; G. Fink, R. Rottler, C. G. Kreiter, *ibid.* **1981**, 96, 1; G. Fink, D. Schnell, *ibid.* **1982**, 105, 15, 31, 39; G. Fink, W. Zoller, *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 3265; G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 158; R. Mynott, G. Fink, W. Fenzl, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, 154, 1.
- [32] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219; J. J. Eisch, M. P. Boleaslawski, A. M. Piotrowski in Lit. [6b], S. 371; J. J. Eisch, K. R. Caldwell, S. Werner, C. Krüger, *Organometallics* **1991**, 10, 3417; J. J. Eisch, S. I. Pombrlik, G. X. Zheng in Lit. [6e], S. 109; *Organometallics* **1993**, 12, 3856; J. J. Eisch, S. I. Pombrlik, S. Gürtzgen, R. Rieger, W. Uzick in Lit. [6f], S. 221; J. J. Eisch, S. I. Pombrlik, X. Shi, S.-C. Wu in Lit. [6h], S. 221.
- [33] Olefinkomplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{MR}(\text{olefin})]^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) sind bisher weder spektroskopisch noch kinetisch nachgewiesen worden [32]; es ist daher zweifelhaft, ob sie als Zwischenprodukte der Einschiebungsreaktion bezeichnet werden sollten.
- [34] Diese „ruhenden“ Spezies können jedoch in bezug auf Kettenabbruch- oder Desaktivierungsreaktionen durchaus reaktiv sein.
- [35] Reagentien wie  $^{131}\text{I}_2$ ,  $^{14}\text{CO}$  oder  $\text{CH}_3\text{OT}$ , die dazu genutzt werden, die Zahl der aktiven Zentren in einem Reaktionssystem zu bestimmen [18], reagieren auch mit diesen „ruhenden“ Zentren; diese Methoden erfassen deshalb alle Übergangsmetall-Alkylteilchen als „aktiv“: P. J. T. Tait, B. L. Booth, M. O. Jejelowo, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9, 393; P. J. T. Tait in Lit. [6b], S. 309.
- [36] Außer für Ethen wurden auch für Styrol mit dem Katalysatorsystem  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  Polymerisationen beobachtet (C. G. Overberger, F. S.



- Diachkovsky, P. A. Jarovitzsky, *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, *2*, 4113; C. G. Overberger, P. A. Jarovitzsky, *ibid.* **1965**, *3*, 1483; es ist nicht auszuschließen, daß die Katalyse durch geringe Mengen von Monocyclopentadienylitan-Verbindungen in diesen Reaktionssystemen verursacht wird (s. z.B. Lit. [7b]). Kürzlich wurde auch über Polymerisation von Styrol mit  $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$  berichtet: A. Miyashita, M. Nabika, T. Suzuki, *Abstr. Int. Symp. Synthetic, Structural and Industrial Aspects of Stereoselective Polymerization* (Hrsg.: L. Porri), Mailand, **1994**, S. 88.
- [37] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [38] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [39] a) A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *ibid.* **1980**, *19*, 396 bzw. **1980**, *19*, 396; c) W. Kaminsky, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1981**, *29*, 373; d) W. Kaminsky, *MMI Press Symp. Ser.* **1983**, *4*, 225; e) J. Herwig, W. Kaminsky, *Polym. Bull. (Berlin)* **1983**, *9*, 464; f) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417; g) W. Kaminsky, *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 93; h) W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, *145/146*, 149; i) W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375; R. Steiger, Dissertation, Universität Hamburg, **1990**; W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109; j) H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarncke in Lit. [6b], S. 257; J. Bliemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. von Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarncke in Lit. [6g], S. 57; O. Zarncke, Dissertation, Universität Hamburg, **1991**.
- [40] Ähnliche, aber weniger ausgeprägte Reduktionen zur  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Stufe wurden auch für das Katalysatorsystem  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  beobachtet, besonders in Gegenwart von Ethen: D. Cam, F. Sartori, A. Maldotti, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2817.
- [41] E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 486.
- [42] a) N. Piccolrozzini, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics* **1990**, *9*, 3098; b) N. Piccolrozzini, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **1989**.
- [43] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489.
- [44] a) D. Cam, E. Albizzati, P. Cinquina, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1641; b) D. Cam, U. Giannini, *ibid.* **1992**, *193*, 1049.
- [45] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- [46] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2117.
- [47] S. Lasserre, J. Derouault, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 659.
- [48] a) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971; C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957; b) C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck.
- [49] L. A. Nekhaeva, G. N. Bondarenko, S. V. Rykov, A. I. Nekhaev, B. A. Krentsel, V. P. Mar'in, L. I. Vyshinskaya, I. M. Khrapova, A. V. Polonskii, N. N. Korneev, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 139.
- [50] a) A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, *9*, 301; b) A. R. Siedle, W. M. Lamanna, J. M. Olofson, B. A. Nerad, R. A. Newmark, *Selectivity in Catalysis* (Hrsg.: M. E. Davis, S. L. Suib) (*ACS Symp. Ser.* **1993**, *517*, 156); c) A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, J. Stevens, D. E. Richardson, M. Ryan in Lit. [6e], S. 215; d) A. R. Siedle, R. A. Newmark, D. E. Richardson, M. F. Ryan, C. R. Landis, J. Wright, D. Root, M. G. Hill, K. R. Mann, *Proc. MetCon, Houston* **1993**, 351; e) A. R. Siedle, R. A. Newmark, *J. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck; A. R. Siedle, B. Hanggi, R. A. Newmark, K. R. Mann, T. Wilson in Lit. [6h], S. 299.
- [51] Eine vergleichbare Aktivierung von Titanocen- und Zirconocenkomplexen zur Polymerisation von Propen wie mit MAO wurde auch mit Mischungen von  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{AlMe}_2\text{F}$  erzielt: A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186; P. Longo, L. Oliva, A. Grassi, C. Pellicchia, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2357.
- [52] P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.
- [53] a) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- [54] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Pat. Appl.* **1990**, 459921; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 256897v.
- [55] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 426637, 426638; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136987c, 136988d; in Lit. [6e], S. 179.
- [56] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570; J. C. W. Chien, W. M. Tsai in Lit. [6e], S. 141.
- [57] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633; b) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1220; c) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. I. M. Abdul Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235; d) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- [58] a) A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; b) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910; c) A. D. Horton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 185.
- [59] J. A. Ewen, M. J. Elder, *US Pat. Appl.* **1989**, 419057; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136998g.
- [60] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; *ibid.* **1994**, *116*, 10015; b) verwandte Hydrido(permethylenpentaadienyl)Zirkonium-Komplexe: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375.
- [61] D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 994.
- [62] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337; P. L. Watson, D. C. Roe, *ibid.* **1982**, *104*, 6471; P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [63] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. van Asselt, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 21; B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.
- [64] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- [65] a) D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Polym. Bull. (Berlin)* **1988**, *20*, 421; b) J. C. W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci. Part A* **1988**, *26*, 2369; J. C. W. Chien, B. P. Wang, *ibid.* **1988**, *26*, 3089; *ibid.* **1989**, *27*, 1539; c) *ibid.* **1990**, *28*, 15.
- [66] T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polym. Commun.* **1988**, *29*, 180.
- [67] P. J. T. Tait, B. L. Booth, M. O. Jejelowo in Lit. [6c], S. 78.
- [68] B. W. S. Kolthammer, D. J. Mangold, D. R. Gifford, *J. Polym. Sci. Part A* **1992**, *30*, 1017.
- [69] a) D. Fischer, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C7; b) D. Fischer, Dissertation, Universität Freiburg, **1992**; c) D. Fischer, S. Jüngling, R. Mülhaupt in Lit. [6e], S. 191; d) D. Fischer, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem.* **1994**, *195*, 1433.
- [70] Ein solches Gleichgewicht erklärt, daß zunehmende MAO-Konzentrationen die Aktivität weiter erhöhen, obwohl Radiomarkierungs-Methoden mit  $^{14}\text{C}$ O oder  $\text{CH}_3\text{OT}$  die meisten Zr-Zentren schon bei mäßigen MAO-Konzentrationen als „aktiv“ (d.h. als polymeregebunden) erfassen [18, 35, 65, 67].
- [71] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 8; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876; A. D. Horton, *Organometallics* **1992**, *11*, 3271.
- [72]  $\text{AlMe}_3$ -Zusätze erhöhen die Aktivität solcher Reaktionssysteme im stationären Zustand: S. Srinivasa Reddy, G. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1180; möglicherweise wird  $\text{I}^+$  auch durch den  $\text{AlMe}_3$ -Gehalt von MAO zu C zurückverwandelt.
- [73] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, C1; b) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- [74] Bildung des Zirconocene-Allyl-Kations  $[\text{Cp}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5]^+$  aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in der Gasphase: C. S. Christ, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4038.
- [75] Eine Abnahme der Aktivität mit zunehmenden MAO-Konzentrationen ist gelegentlich bei sehr hohen Al:Zr-Verhältnissen zu beobachten: J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 459; und Lit. [132a].
- [76] M. Ystene, *J. Catal.* **1991**, *129*, 383; in Lit. [6e], S. 71.
- [77] D. T. Lavery, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 869.
- [78] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395; M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [79] Experimentelle und theoretische Untersuchungen über agostische Wechselwirkungen: a) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726; b) S. Obara, N. Koga, K. Morokuma, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C33; N. Koga, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4625; c) O. Eisenstein, Y. Jean, *ibid.* **1985**, *107*, 1177; d) M. J. Calhorda, J. A. M. Simoes, *Organometallics* **1987**, *6*, 1188; e) K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3195; *Organometallics* **1987**, *6*, 427; K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 49; f) A. Shiga, J. Kojima, T. Sasaki, Y. Kikuzono, *ibid.* **1988**, *345*, 275; g) R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289; Z. Guo, D. C. Svenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, *13*, 1424.
- [80] H. Krauledat, H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412.
- [81] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3377.
- [82] W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406.
- [83] Hydrocyclisierung von 1,6-[D<sub>2</sub>]-1,5-Hexadien mit einem Scandocen-katalysator ergab ebenfalls einen stereokinetischen Isotopeneffekt von  $k_H/k_D \approx 1.25$  [82, 144], nicht jedoch die analoge Reaktion mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  [80].
- [84] a) D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Steward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1972; b) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729; c) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *ibid.* **1978**, *100*, 2079; d) O. Novaro, E. Blaisten-Barojas, E. Clementi, G. Giunchi, M. E. Ruiz-Vizcaya, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2337; e) H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6157; f) A. Shiga, H. Kawamura, T. Ebara, T. Sasaki, Y. Kikuzono, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 95; g) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968.
- [85] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823; T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1995**, *14*, 746; N. Koga, T. Yoshida, M. Morokuma in Lit. [6g], S. 275.

- [86] a) L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832; b) J. R. Hart, A. K. Rappé, *ibid.* **1993**, *115*, 6159.
- [87] T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 432, 2252; in Lit. [6g], S. 291.
- [88] a) H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919; b) H. Weiss, private Mitteilung; c) R. J. Meier, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7274; S. Iarlori, F. Buda, G. van Doremaele, R. J. Meier in Lit. [6h], S. 369.
- [89] M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 4036. Aus dieser Studie ergibt sich ein – wahrscheinlich überhöhter – Schätzwert von ca. 20 kJ mol<sup>-1</sup> für die agostische Stabilisierung des Übergangszustands der Insertion.
- [90] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1986**, S. 317.
- [91] Andere Endgruppen, die von  $\beta$ -Alkyltransfer zum Zr-Zentrum [58, 92–94], von  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit dem Olefinsubstrat [50 b, c] oder von Alkyltausch zwischen Zr- und Al-Zentren [43, 65 c, 95] herrühren, werden gelegentlich beobachtet, besonders bei sterisch stark gehinderten (z.B. Permethyl-) Metallocenkatalysatoren (G. Sini, S. A. Macgregor, O. Eisenstein, J. H. Teuben, *Organometallics* **1994**, *13*, 1049). Bei Propenpolymerisationen mit MAO-aktivierten Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-Systemen tragen diese Reaktionen offenbar nicht wesentlich zum Kettenabbruch bei.
- [92] E. Bunel, B. J. Burger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976; S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 1147.
- [93] L. Resconi, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4953; L. Resconi, U. Giannini, E. Albizzati, F. Piemontesi, T. Fiorani, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32*, 463; L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- [94] T. Mise, A. Kageyama, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1991**, 1525.
- [95] a) A. L. Mogstad, L. Resconi, R. M. Waymouth, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32*, 160; b) A. L. Mogstad, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2282.
- [96] Solche *n*-Propylen finden sich am Kopfende der meisten Polypropylenketten, nur geringe Anteile entstehen durch Insertion von Propen in Zr-CH<sub>3</sub>-Einheiten, die sich während der Aktivierung von Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> mit dem MAO-Cokatalysator bilden [97].
- [97] T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 428.
- [98] W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 377.
- [99] Dies gilt, wenn  $v_T$  nicht wesentlich von der MAO-Konzentration abhängt, d. h. wenn der Kettenabbruch vorwiegend in assoziierten Ionenpaaren erfolgt. Rasche Olefinisomerisierung mit Cp<sub>2</sub>ZrHCl (Schwartzschem Hydrozirconierungsreagens) weist auf eine schnelle Olefinextrusion aus neutralen (Alkyl)zirconocenkomplexen hin: J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333.
- [100] Zuvor synthetisierte chirale Titanocen- und Zirconocenkomplexe: H. Brunner, H. D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C71; J. Tirouflet, A. Dormond, J. C. Leblanc, F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 257; J. Besancon, F. Huq, M. Colette, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 63; P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *ibid.* **1978**, *148*, 43; J. C. Leblanc, C. Moise, J. Tirouflet, *ibid.* **1978**, *148*, 171; S. Couturier, B. Gautheron, *ibid.* **1978**, *157*, C61; E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *ibid.* **1978**, *162*, 297.
- [101] Arbeiten in Kaminskys Gruppe über Polymerisationskatalyse mit Metallocenkomplexen [39 a, b] wie auch die ersten Synthesen von chiralen ansa-Metallocenen in Brintzingers Gruppe (H. Schnutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 777) wurden von 1973 bis 1978 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in einem Schwerpunktsprogramm „Homogenkatalyse“ gefördert.
- [102] Die Fixierung von Ligandenkonformation durch eine Ethylenbrücke hatte sich auch bei stereoselektiven Homogenkatalysatoren anderer Art als günstig erwiesen (siehe beispielsweise M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491; B. Bosnich, M. D. Fryzuk, *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 119).
- [103] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *ibid.* **1985**, *288*, 63; b) neuere Synthesen und Strukturuntersuchungen: J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544; R. M. Waymouth, F. Bangert, P. Pino, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 758; S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 21; S. Collins, W. J. Gauthier, D. A. Holden, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *Organometallics* **1991**, *10*, 2061; R. B. Grossman, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *ibid.* **1991**, *10*, 1501; G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *ibid.* **1995**, *14*, 5; F. Piemontesi, I. Camurati, L. Resconi, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, R. Zeigler, N. Piccolrovazzi, *ibid.* **1995**, *14*, 1256.
- [104] Das Präfix *ansa* (lat. *ansa* = Henkel), ursprünglich eingeführt für Verbindungen, in denen eine Alkanbrücke aromatische Ringe überspannt (A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1942**, *550*, 67), soll als Kurzbezeichnung für Metallocenderivate mit einer interanularen Brücke gelten (J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175).
- [105] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [106] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [107] a) F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press, New York, **1972**; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules* **1975**, *8*, 687; F. A. Bovey, *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York, **1982**; b) J. C. Randall, *Polymer Sequence Determination by the Carbon 13-NMR Method*, Academic Press, New York, **1977**; in *Polymer Characterization by NMR and ESR* (Hrsg.: A. E. Woodward, F. A. Bovey) (*ACS Symp. Ser.*; **1980**, *142*); c) M. Farina, *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1; d) A. E. Tonelli, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure*, VCH, Weinheim, **1989**; e) J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, Washington, **1991**.
- [108] Heute lassen sich für NMR-Spektren von Polymeren erheblich höhere Auflösungen erhalten: A. E. Tonelli, F. C. Schilling, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 233; T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujo, T. Asakura, *Polymer* **1988**, *29*, 138; A. De Marco, P. Sozzani, G. Di Silvestro, M. Farina, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2154; M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 219.
- [109] Die Signale der *mmrm*- und *rmrm*-Pentaden haben dieselben chemischen Verschiebungen.
- [110] Annähernd ataktisches Polypropylen wurde erstmals mit dem Homogenkatalysator VCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> bei –78 °C erhalten (G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E. R. Mognaschi, A. L. Segre, P. Cantola, *Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 161); Epimerisierung von isotaktischem Polypropylen mit Pd-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur ergibt exakt ataktisches Polymer: U. W. Suter, P. Neuenschwander, *Macromolecules* **1981**, *14*, 528.
- [111] Alternative Stereoregularitäts-Angaben für Polyolefine sind die relativen Triaden-Häufigkeiten  $[mm] = [mmmm] + [mmmr] + [rmrr]$ ,  $[mr] = [mmrr] + [mmrm] + [rmrr]$  und  $[rr] = [rrrr] + [rrrm] + [rmrm]$  sowie die mittlere Länge der isotaktischen bzw. syndiotaktischen Sequenzen,  $n_{iso} = 2/[mm]/[mr] + 1$  und  $n_{syn} = 2/[rr]/[mr] + 1$  [107]. Für typische isotaktische Polymere mit  $[mmmm] \approx 0.95$  ist die mittlere Länge der isotaktischen Sequenzen  $n_{iso} \approx 100$ .
- [112] T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 1350.
- [113] Da  $[mmmm] > 0.9$  einem Diastereomerenüberschuß von größer 95% für jeden Insertionsschritt entspricht, sind diese homogenen Polymerisationskatalysatoren etwa vergleichbar mit hochstereoselektiven Organometallkatalysatoren für andere C-C-Kupplungsreaktionen: H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129; *Synthesis* **1988**, 645; D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320.
- [114] a) B. Rieger, J. C. W. Chien, *Polym. Bull. (Berlin)* **1989**, *21*, 159; B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559; b) Y. X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **1994**, *13*, 748.
- [115] a) H. N. Cheng, M. A. Bennett, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 135; H. N. Cheng, J. A. Ewen, *ibid.* **1989**, *190*, 1931; H. N. Cheng, G. N. Babu, R. A. Newmark, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6980; H. N. Cheng, *Makromol. Chem. Theory Simul.* **1993**, *2*, 561. b) Der Begriff „catalytic site control“, der auch auf Metallzentren der Symmetrie C<sub>2</sub> anwendbar ist, wird neuerdings öfters anstelle des zuvor gebräuchlichen Ausdrucks „enantio-morphic site control“ verwendet.
- [116] a) J. A. Ewen in Lit. [6a], S. 271; b) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544; c) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng in Lit. [6b], S. 281; d) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255; e) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 439; f) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253; g) J. A. Ewen, M. J. Elder in Lit. [6e], S. 179; h) J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1993**, EP-A 0537130; in Lit. [6g], S. 99; J. A. Ewen in Lit. [6h], S. 181.
- [117] a) M. Antberg, L. L. Böhm, V. Dolle, H. Lükner, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *44th Southwest Reg. Meet. Am. Chem. Soc.* **1988**, Abstr. No. 48; b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511; c) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 499; d) M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 501; e) M. Antberg, V. Dolle, S. Haftka, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, H. J. Zimmermann, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 333; f) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347; g) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643; h) W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954; i) W. Spaleck, M. Antberg, M. Aulbach, B. Bachmann, V. Dolle, S. Haftka, F. Küber, J. Rohrmann, A. Winter in Lit. [6g], S. 83; W. Spaleck, M. Aulbach, B. Bachmann, F. Küber, A. Winter in Lit. [6h], S. 237.

- [118] S. Miya, T. Yoshimura, T. Mise, H. Yamazaki, *Polym. Prepr. Jpn.* **1988**, *37*, 285; T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853; S. Miya, T. Mise, H. Yamazaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 531.
- [119] a) S. Collins, W. J. Gauthier, D. A. Holden, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *Organometallics* **1991**, *10*, 2061; b) I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *ibid.* **1992**, *11*, 2115.
- [120] a) W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279; b) B. Rieger, A. Reinmuth, W. Röhl, H. H. Brintzinger, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 67; c) A. Reinmuth, Dissertation, Universität Konstanz, **1992**; d) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H. H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* **1994**, *13*, 964; e) T. Haselwander, S. Beck, H. H. Brintzinger in Lit. [6g], S. 181.
- [121] Resultate aus verschiedenen Laboratorien sind oft nicht direkt vergleichbar, nicht nur infolge unterschiedlicher  $T_p$ - und anderer Katalyseparameter, sondern auch wegen der oft fehlenden Angaben über Korrekturen von Signalintensitäten um Beiträge von unterschiedlichen Endgruppen und Fehleinschiebungen sowie durch die Verwendung unterschiedlicher Stereoregularitäts-Angaben [111].
- [122] A. Zambelli, P. Ammendola, A. Grassi, P. Longo, A. Proto, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2703; A. Zambelli, P. Longo, P. Ammendola, A. Grassi, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 731; A. Zambelli, P. Ammendola in Lit. [6b], S. 329.
- [123] G. Erker, R. Nolte, Y. H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 628; G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger, R. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7594; G. Erker, C. Fritze, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 199; G. Erker, B. Temme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4004; G. Erker, M. Aulbach, C. Krüger, S. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 1; G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermühle, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4590; G. Erker, C. Moilenkopf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 173.
- [124] a) A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7529; b) A. Razavi, U. Thewald, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 111; c) A. Razavi, J. Ferrara, *ibid.* **1992**, *435*, 299; A. Razavi, D. Verecke, L. Peters, K. Den Dauw, L. Nafpliotis, J. L. Atwood in Lit. [6g], S. 111; A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, D. Verecke, K. Den Dauw, J. L. Atwood, U. Thewald in Lit. [6h], S. 345.
- [125] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
- [126] a) A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 87; b) P. Burger, J. Diebold, S. Gutmann, H. U. Hund, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 1319.
- [127] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, C33.
- [128] Überwiegend syndiotaktisches Polypropylen wurde erstmals mit Vanadium-haltigen Homogenkatalysatoren bei niedrigen Temperaturen erhalten: G. Natta, J. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488; Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga, T. Keii, *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 2491. Es entsteht hier über eine 2,1-Olefin-Einschiebung, deren Stereochemie durch die Konfiguration der sekundären Kettenenden kontrolliert ist: A. Zambelli, G. Allegra, *Macromolecules* **1980**, *13*, 42.
- [129] a) Zuvor erhalten durch 2-Methyl-1,3-Pentadien-Polymerisation in Wirt-Gast-Einschlußverbindungen und anschließende Hydrierung: M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1451; M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, B. Savaré, *ibid.* **1985**, *18*, 923; G. Di Silvestro, P. Sozzani, B. Savaré, M. Farina, *ibid.* **1985**, *18*, 928; b) Stereofehler-Statistik: M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *ibid.* **1993**, *26*, 946; c) M. Farina, G. Di Silvestro, A. Terragni, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 353.
- [130] Auch mit anderen *ansa*-Metallocenkatalysatoren, die weder  $C_2$ - noch  $C_s$ -Symmetrie aufweisen, wurden Polymere erhalten, deren Mikrostrukturen zwischen isotaktischen und ataktischen Strukturen liegen und den oben diskutierten hemisotaktischen Strukturen darin gleichen, daß sie stark von der Monomerkonzentration abhängen: D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2030; G. Hidalgo Llinas, S. H. Dong, D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, H. H. Winter, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1242; J. C. W. Chien, G. Hidalgo Llinas, M. D. Rausch, Y. G. Lin, H. H. Winter, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Polym. Sci. Part A* **1992**, *30*, 2601; M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3326; B. Rieger, G. Jani, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1994**, *13*, 647; B. Rieger, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2373.
- [131] Eine Abnahme der Stereoregularität bei verminderter Olefinkonzentration wurde kürzlich auch für isotaktisches Polypropylen beobachtet, das mit *rac*-(*en*)(*thind*)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO und anderen  $C_2$ -symmetrischen Katalysatoren erhalten wurde: a) V. Busico, R. Cipullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329; V. Busico in Lit. [6h], S. 277; b) G. Balbontin, A. Fait, F. Piemontesi, L. Resconi, H. Rychlicki in *Abstr. Int. Symp. Stereoselective Polymerization* (Hrsg.: L. Porri), Milano, **1994**, S. 205; L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Zeigler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck; c) Lit. [69e].
- [132] a) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1359; b) *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 91; in Lit. [6e], S. 157; c) G. Fink, N. Herferth, P. Montag in Lit. [6g], S. 159.
- [133] Wechsel eines CH<sub>3</sub>-Liganden zwischen den Koordinationsstellen eines Zirconocen-Methyl-Kations: NMR-spektroskopische Studien [50a, d, e]; Modellrechnungen mit EHMO- [84b] und ab-initio-Methoden [85, 86, 134].
- [134] E. P. Bierwagen, J. E. Bercaw, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1481.
- [135] *ansa*-Hafnocenkatalysatoren wie MAO-aktiviertes (*en*)(*ind*)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> oder (*en*)(*thind*)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> haben ähnliche Stereoselektivitäten wie ihre Zr-Analoga [118 a, b, 119g]: A. Toyota, T. Tsutsui, N. Kashiwa, *J. Mol. Catal.* **1989**, *56*, 237; M. Kioka, T. Tsutsui, T. Ueda, N. Kashiwa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 483.
- [136] a) K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 305; b) A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 617; A. Grassi, P. Ammendola, P. Longo, E. Albizzati, L. Resconi, R. Mazzocchi, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 539; c) T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 1177; d) T. Asakura, N. Nakayama, M. Demura, A. Asano, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4876.
- [137] a) K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 51; b) P. Burger, K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127.
- [138] a) P. Longo, A. Grassi, C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1015; b) A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 297; c) A. Zambelli, C. Pellecchia in Lit. [6e], S. 1.
- [139] a) P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Villani, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 173; P. Corradini, V. Busico, G. Guerra in Lit. [6b], S. 337; b) L. Cavallo, G. Guerra, L. Oliva, M. Vacatello, P. Corradini, *Polym. Commun.* **1989**, *30*, 16; c) V. Venditto, G. Guerra, P. Corradini, R. Fusco, *Polymer* **1990**, *31*, 530; d) L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, *ibid.* **1991**, *32*, 1329; e) *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784; f) L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Chirality* **1991**, *3*, 299; g) P. Corradini, G. Guerra, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 239; h) P. Corradini, V. Busico, L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, V. Venditto, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 433; i) P. Corradini in Lit. [6e], S. 11; j) G. Guerra, L. Cavallo, V. Venditto, M. Vacatello, P. Corradini, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 237; k) G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2988; l) P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello in Lit. [6g], S. 237; m) G. Guerra, P. Corradini, L. Cavallo, M. Vacatello in Lit. [6h], S. 307.
- [140] T. Asanuma, Y. Nishimori, M. Ito, T. Shimomura, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 315; *ibid.* **1994**, *15*, 723.
- [141] Schwache direkte Wechselwirkungen zwischen dem Olefinsubstituenten und dem chiralen Ligandengerüst scheinen die Orientierung des Olefins bei isospezifischen *ansa*-Metallocenkatalysatoren zu verstärken, ihr bei syndiospezifischen Katalysatoren jedoch entgegen zu wirken: P. Longo, A. Proto, A. Grassi, P. Ammendola, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4624.
- [142] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6189; P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in Lit. [6b], S. 269.
- [143] a) W. Kaminsky, H. Lümer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *5*, 225; b) W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216; W. Kaminsky, A. Ahlers, O. Rabe, W. König in *Proc. 4. Symp. Organic Synthesis via Organometallics 1992* (Hrsg.: D. Enders, H. J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, S. 151.
- [144] a) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606; b) B. J. Burger, W. D. Cotter, E. B. Coughlin, S. T. Chacon, S. Hajela, T. A. Herzog, R. O. Köhn, J. P. Mitchell, W. E. Piers, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw in Lit. [6g], S. 317.
- [145] M. Leclerc, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1651.
- [146] Hierbei ist der Stereoselektivität der ersten Olefin-Einschiebung Rechnung zu tragen [147], die die Diastereomerenverhältnisse für *cis*- und *trans*-deuterierte Olefine in gegensätzlichem Sinn beeinflusst.
- [147] P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 1; P. Pino, M. Galimberti, P. Prada, G. Consiglio, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1677; R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4911.
- [148] W. Röhl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 65; J. A. Ewen, persönliche Mitteilung.
- [149] J. A. Bandy, M. L. H. Green, I. M. Gardiner, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2207.
- [150] a) M. E. Huttenloech, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, A. M. Gilbert, T. J. Katz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600; M. E. Huttenloech, Dissertation, Universität Konstanz, **1994**; b) W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röhl, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1993**, *12*, 1931; W. Mengele, Dissertation, Universität Konstanz, **1993**.
- [151] a) J. C. W. Chien, J. C. Vizzini, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 479; b) J. C. Vizzini, J. C. W. Chien, G. N. Babu, R. A. Newmark, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 2049; c) J. C. W. Chien, W. Soag, M. D. Rausch, *ibid.* **1994**, *32*, 2387.
- [152] H. J. R. de Boer, B. W. Royan, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 171.
- [153] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, *Rend. Accad. naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. (VIII)* **1955**, *19*, 397; P. Pino, F.

- Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1487; P. Pino, F. Ciardelli, G. Montagnoli, *J. Polym. Sci. Part C* **1969**, *16*, 3256; C. G. Overberger, G. Khattab, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1969**, *7*, 217; Y. Atarashi, *ibid.* **1970**, *8*, 3359; F. Ciardelli, C. Carlini, G. Montagnoli, *Macromolecules* **1969**, *2*, 296; C. Carlini, R. Nocchi, F. Ciardelli, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 767; A. Zambelli, P. Ammendola, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1983**, *16*, 341; A. Zambelli, P. Ammendola, A. J. Sivak, *ibid.* **1984**, *17*, 461; A. Zambelli, P. Ammendola, P. Locatelli, M. C. Sacchi, *ibid.* **1984**, *17*, 977; P. Ammendola, G. Guerra, V. Villani, *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 2599; P. Corradini, G. Guerra, V. Villani, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1401; A. Zambelli, P. Ammendola, P. Longo, A. Grassi, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 579; A. Zambelli, A. Proto, P. Longo in Lit. [6g], S. 217; b) Stereochemie der aus 4-Methyl-1-hexen mit dem syndiospezifischen Katalysator  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  [116d–g] erzeugten Polymere: A. Zambelli, A. Grassi, M. Galimberti, G. Perego, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 269, 467. c) Für eine Polymerisation, bei der eines der Olefinenantiomere rascher in ein Polymer eingebaut wird als sein Antipode, wurde der Terminus „stereo-selektiv“ vorgeschlagen: P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, *J. Polym. Sci. Part C* **1962**, *4-C*, 21; F. Ciardelli, C. Carlini, A. Altomare in Lit. [6g], S. 455; siehe Lit. [3c], S. 448.
- [154] Polymerisation von 3-Methyl-1-buten mit dem syndiospezifischen Katalysator  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluorenyl})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  [116d–g] wurde von Kashiwa und Mitarbeitern beschrieben (*Jap. Pat. Appl.* 338220, Mitsui Toatsu Chem. Inc.); Polymerisationen von 3-Methyl-1-buten und 3-Methyl-1-penten mit niedrigen Aktivitäten wurden mit dem Katalysator  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{benzind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  beobachtet [120d].
- [155] C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 277; P. Longo, A. Grassi, A. Proto, P. Ammendola, *Macromolecules* **1988**, *21*, 24; A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, *ibid.* **1989**, *22*, 2129; A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 223.
- [156] T. Tsutsui, N. Kashiwa, A. Mizuno, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 565; M. Kashiwa, M. Kioka, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1991**, *64*, 43; M. Kioka, A. Mizuno, T. Tsutsui, N. Kashiwa in Lit. [6c], S. 72.
- [157] a) V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 15; b) *ibid.* **1992**, *13*, 21; c) *ibid.* **1993**, *14*, 97.
- [158] Molecular-modeling-Untersuchungen haben ergeben, daß im Übergangszustand der Insertion von Propen in eine sekundäre Zr-Alkyl-Einheit agostische Zr-C-H( $\alpha$ )-Wechselwirkungen nicht möglich sind [139k, l]; dies könnte die geringe Geschwindigkeit dieser Reaktion erklären.
- [159] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960, 7542; H. Grubbs in *Proceedings 3. Symposium on Organic Syntheses via Organometallics 1990* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 1.
- [160] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989; R. S. Saunders, R. E. Cohen, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5599; H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763.
- [161] a) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706; O. W. Webster, *Science* **1991**, *251*, 887; b) S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460.
- [162] Polyethen mit  $M_w/M_n$ -Werten von ca. 1.1 wurde bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $-60^\circ\text{C}$  mit Reaktionssystemen erzeugt, die  $\text{CpTa}(\text{butadien})\text{Me}_2$  oder sein Heptamethyl-Analogon in Gegenwart von MAO enthalten: K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10990; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1623.
- [163] G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, *Rend. Accad. naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1956**, *21*, 365.
- [164] E. J. Addink, J. Beintema, *Polymer* **1961**, *2*, 185; A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134; D. R. Morrow, *J. Macromol. Sci. Part B* **1969**, *3*, 53; A. T. Jones, *Polymer* **1971**, *12*, 487; G. P. Giuidetti, P. Busi, I. Giulianelli, R. Zannetti, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 757; V. Busico, P. Corradini, C. De Rosa, E. Di Benedetto, *ibid.* **1985**, *21*, 239; M. Avella, E. Martuscelli, G. Della Volpe, A. Segre, E. Rossi, T. Simonazzi, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1927.
- [165] a) B. Lotz, S. Graff, J. C. Wittmann, *J. Polym. Sci. Part B* **1986**, *24*, 2017; b) B. Lotz, S. Graff, C. Straupe, J. C. Wittmann, *Polymer* **1991**, *32*, 2902.
- [166] a) S. Brückner, S. V. Meille, *Nature (London)* **1989**, *340*, 455; b) S. V. Meille, S. Brückner, W. Porzio, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4114; c) S. Brückner, S. V. Meille, P. Sozzani, G. Torri, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 55; d) S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 361; S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brückner, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 268; S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brückner in Lit. [6h], S. 499; e) Struktur der  $\beta$ -Modifikation: S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brückner, A. J. Lovinger, F. J. Padden, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2615.
- [167] a) A. Marigo, C. Marega, R. Zannetti, G. Paganetto, E. Canossa, F. Coletta, F. Gottardi, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2805; b) A. Marigo, C. Marega, R. Zannetti, G. Paganetto, S. Schmidt, H. G. Zachmann, *ibid.* **1990**, *191*, 1967; c) A. Marigo, C. Marega, R. Zannetti, A. Celli, G. Paganetto, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 225.
- [168] Wenn die mittlere Länge der isotaktischen Sequenzen sich dem Wert  $n_{10} \approx 100$  nähert, tendiert Polypropen zur bevorzugten Kristallisation in Form der  $\alpha$ -Modifikation [69b, d].
- [169] a) T. J. Burkhardt, M. Murata, R. J. Vaz in Lit. [6g], S. 321; b) K. B. Sinclair in Lit. [6d].
- [170] a) G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 215; b) P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci.* **1967**, *C-16*, 2477.
- [171] a) B. Lotz, A. J. Lovinger, R. E. Cais, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2375; A. J. Lovinger, B. Lotz, D. D. Davis, *Polymer* **1990**, *31*, 2253; A. J. Lovinger, D. D. Davis, B. Lotz, *Macromolecules* **1991**, *24*, 552; A. J. Lovinger, B. Lotz, D. D. Davis, *Polym. Preprints* **1992**, *33*, 270; A. J. Lovinger, B. Lotz, D. D. Davis, F. J. Padden Jr., *Macromolecules* **1993**, *26*, 3494; G. Balbontin, D. Dainelli, M. Galimberti, G. Paganetto, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 693; P. Sozzani, R. Simonutti, M. Galimberti, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5782; b) J. Rodriguez-Arnold, A. Zhang, S. Z. D. Cheng, A. J. Lovinger, E. T. Hsieh, P. Chu, T. W. Johnson, K. G. Honell, R. G. Geerts, S. J. Palackal, G. R. Hawley, M. B. Welch, *Polymer* **1994**, *35*, 1884; A. J. Lovinger, B. Lotz, D. D. Davis, M. Schumacher, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6603; W. Stocker, M. Schumacher, S. Graff, J. Lang, J. C. Wittmann, A. J. Lovinger, B. Lotz, *ibid.* **1994**, *27*, 6948; M. Schumacher, A. J. Lovinger, P. Agarwal, J. C. Wittmann, B. Lotz, *ibid.* **1994**, *27*, 6956; R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Polymer* **1995**, im Druck.
- [172] Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* **1990**, *28*, 393.
- [173] a) C. De Rosa, P. Corradini, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5711; b) F. Auriemma, C. De Rosa, P. Corradini, *ibid.* **1993**, *26*, 5719.
- [174] Da diese syndiotaktischen Polypropene keine Regioirregularitäten und hohe Molekulargewichte aufweisen [69b, d, 116e–f, 132b, c], wird die Länge der stereoregulären Kettensegmente  $n_{\text{syn}}$ , hier primär durch *mm*-Triaden- und einzelne *md*-Dyaden-Stereofehler bestimmt.
- [175] F. de Candia, R. Russo, V. Vittoria, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 815; S. Hafika, K. Könecke, *J. Macromol. Sci. Part B* **1991**, *30*, 319; A. Galambos, M. Wolkowicz, R. Zeigler, M. Galimberti, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1991**, *64*, 45; A. Galambos, M. Wolkowicz, R. Zeigler in Lit. [6c], S. 104; G. Balbontin, D. Dainelli, M. Galimberti, G. Paganetto, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 693; P. Sozzani, R. Simonutti, M. Galimberti, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5782.
- [176] a) P. J. T. Tait, I. G. Berry in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4 (Hrsg.: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 575; b) *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985–1986**, *6*, 429 (LLDPE), 522 (EPDM); c) *ibid.* **1988**, *13*, 500.
- [177] a) G. P. Guidetti, P. Busi, I. Giulianelli, R. Zannetti, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 757; b) V. Busico, P. Corradini, C. De Rosa, E. Di Benedetto, *ibid.* **1985**, *21*, 239; c) M. Avella, E. Martuscelli, G. D. Volpe, A. Segre, E. Rossi, T. Simonazzi, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1927; d) D. S. Davis, *Proc. Annu. Tech. Conf. Reinf. Plast. Compos. Inst. Soc. Plast. Ind.* **1992**, *50*, 628; e) J. Zimmermann, *J. Macromol. Sci. Part B* **1993**, *32*, 141.
- [178] a) F. M. Mirabella, Jr., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, *67*, 303; b) *Polymer* **1993**, *34*, 1729; c) H. Schwager, *Kunststoffe* **1992**, *82*, 499; d) L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Sticotti, P. Massari, *Polymer* **1993**, *34*, 3671.
- [179] Elastomere lassen sich auch erhalten durch Terpolymerisation von Ethen, Propen und geringen Anteilen eines Diens (EPDM); im Polymer verbleibende, restliche Doppelbindungen werden zur anschließenden Vulkanisierung benutzt [176].
- [180] a) F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 191; b) A. E. Hamielec, J. F. Macgregor, A. Penlidis in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3 (Hrsg.: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 17.
- [181] Die Gleichung  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  gilt daher für ein Katalysatorzentrum, das zuvor Monomer 1 inseriert hat,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  für eines mit Monomer 2 als zuletzt inserierter Einheit.
- [182] Für die Metallocen-katalysierte Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen wurden von Fink und Herfert Abweichungen von diesem terminalen Modell beobachtet; diese Autoren finden, daß die Einbaugeschwindigkeiten jedes der beiden Comonomere von den zwei zuletzt inserierten Einheiten abhängen („penultimate effect“): [132d]; N. Herfert, G. Fink, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, *67*, 31; N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167; N. Herfert, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1992**.
- [183] Für  $r_1 r_2 = 1$  ist die Einbaugeschwindigkeit für jedes der beiden Monomere unabhängig von der zuletzt eingebauten Einheit; die Comonomerverteilung entlang der Kette entspricht dann einer Bernoulli-Zufallsverteilung.
- [184] a) S. van der Ven, *Studies in Polymer Science*, Vol. 7, Dekker, New York, **1989**, S. 221; b) Y. V. Kissin in *Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: N. P. Cheremisinoff), Dekker, New York, **1989**, S. 103.
- [185] a) H. N. Cheng, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, *67*, 61; b) Y. V. Kissin, T. E. Nowlin, R. I. Mink, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2151; Y. V. Kissin in Lit. [6h], S. 113; c) M. W. van der Burg, J. C. Chadwick, O. Sudmeijer, H. J. A. F. Tulleken, *Makromol. Chem. Theory Simul.* **1993**, *2*, 399.
- [186] L. Wild, C. Blatz, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, *67*, 153; M. G. Pigeon, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 303.
- [187] a) T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2722; b) F. Defoor, G. Groeninckx, P. Schouterden, B. van der Heijden, *Polymer* **1992**,

- 33, 3878; c) A. A. Montagna, J. C. Floyd, *Proc. MetCon Houston* **1993**, 172.
- [188] a) W. Kaminsky, M. Miri, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 2151; b) M. Miri, Dissertation, Universität Hamburg, **1985**; c) W. Kaminsky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 25, 293; d) W. Kaminsky, M. Miri, *Proc. Int. Symp. Relat. Heterog. Homog. Catal.*, VNU Science, Novosibirsk, **1986**; e) W. Kaminsky, M. Schlobohm, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, 4, 103; f) W. Kaminsky, A. Bark, R. Spiehl, N. Möller-Lindenhof, S. Niedboda in Lit. [6b], S. 291; g) H. Drögemüller, K. Heiland, W. Kaminsky in Lit. [6b], S. 303; h) W. Kaminsky, H. Drögemüller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11, 89; i) K. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 601.
- [189] a) D. van der Sanden, R. W. Halle, *Proc. Annu. Tech. Conf. Reinf. Plast. Compos. Inst. Soc. Plast. Ind.* **1992**, 50, 154; b) B. C. Trudell, C. S. Speed, F. C. Stehling, *ibid.* **1992**, 50, 613; c) G. W. Knight, S. Lai in Lit. [6d], S. 226; d) A. B. Furtek, *Proc. MetCon Houston* **1993**, 126; e) J. Koivumäki, J. V. Seppälä, *Polym. Commun.* **1993**, 34, 1958.
- [190] J. A. Ewen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 25, 271.
- [191] M. Galimberti, E. Albizzati, L. Abis, G. Bacchilega, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2591.
- [192] R. Mani, C. M. Burns, *Polymer* **1993**, 34, 1941.
- [193] Erzeugung von LLDPE durch gleichzeitige Ethen-Oligomerisation mit einem Nickelkatalysator und Polymerisation der Oligomere mit einem ansa-Metallocenkatalysator: C. Denger, U. Haase, G. Fink, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 697.
- [194] a) J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, 29, 1585; b) *ibid.* **1991**, 29, 1595; c) *ibid.* **1991**, 29, 1603; d) *ibid.* **1991**, 29, 1609; e) J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 227; f) J. C. W. Chien, B. Xu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 109.
- [195] T. Uozumi, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 823.
- [196] Mit Metallocenkatalysatoren erzeugte Ethen-Olefin-Copolymere wurden kommerzialisiert von Dow Chemicals (Insite-LLDPE) und von Exxon (Exact-LLDPE): R. D. Leaversuch, *Modern Plastics International* November **1993**, 12; *ibid.* October **1993**, 8; *Plastics Week* March 22, **1993**, 3; G. Lancaster, *Eur. Chem. News* **1993**, 35; *Eur. Plast. News* **1993**, 19; *Modern Plastics International* October **1993**, 99; *Plastic Week* November 8, **1993**, 6.
- [197] V. Busico, L. Mevo, G. Palumbo, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 2193; A. Zambelli, A. Grassi, M. Galimberti, R. Mazzocchi, F. Piemontesi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 523.
- [198] a) S.-Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, WO-93/08221, **1992**; b) J. Stevens, *Proc. MetCon Houston* **1993**, 157; in Lit. [6h], S. 277; c) K. W. Swogger, Che-I Kao in Lit. [6d], S. 13; K. W. Swogger, G. M. Lancaster in Lit. [6i], S. 285; d) B. Story, *Proc. MetCon Houston* **1993**, 111.
- [199] a) L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, C. Pellicchia, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11, 519; b) P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2387; c) G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 67; d) L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci in Lit. [6e], S. 231.
- [200] K. Soga, J. R. Park, T. Shiono, *Polym. Commun.* **1991**, 10, 310.
- [201] C. Pellicchia, A. Proto, A. Zambelli, *Macromolecules* **1992**, 25, 4450; A. Zambelli, C. Pellicchia, *Proc. MetCon Houston* **1993**, 378.
- [202] P. Aaltonen, J. Seppälä, *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 683.
- [203] H. Turner, G. Hlatky, WO-91/12285, **1991**.
- [204] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908; b) H. Yasuda, N. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino, *Macromolecules* **1992**, 25, 5115; H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Tanehisa, *ibid.* **1993**, 26, 7134; H. Yasuda, E. Ihara, S. Yoshioka, M. Nodono, M. Morimoto, M. Yamashita in Lit. [6f], S. 237.
- [205] H. N. Cheng, D. A. Smith, *Macromolecules* **1986**, 19, 2065.
- [206] a) J. V. Seppälä, J. Koivumäki, X. Liu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 3447; b) J. Koivumäki, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **1993**, 26, 5535.
- [207] a) W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83; b) W. Kaminsky, A. Bark, I. Däke in Lit. [6a], S. 425; c) W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 515; W. Kaminsky, *Shokubai* **1991**, 33, 536; W. Kaminsky, A. Noll in Lit. [6g], S. 149.
- [208] a) S. Collins, W. M. Kelly, *Macromolecules* **1992**, 25, 233; W. M. Kelly, N. J. Taylor, S. Collins, *ibid.* **1994**, 27, 4477; *Proc. MetCon Houston* **1994**, 1. b) Die hier beobachtete *trans*-Verknüpfung eines Teiles der 1,3-Cyclopentandieleinheiten ist mit der *cis*-Stereochemie normaler Olefineinschiebungen nicht in Einklang, ihr Mechanismus bedarf weiterer Klärung.
- [209] Ein Mechanismus, bei dem Insertionen und Isomerisierungen strikt alternieren, wurde bei einem Nickel-haltigen Olefin-Polymerisationskatalysator gefunden: V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1001; G. Fink, V. Möhring, A. Heinrichs, C. Denger in Lit. [6c], S. 88.
- [210] M. Brekner, F. Osan, J. Rohrmann, M. Antberg, *Eur. Pat. Appl.* **1992**, 485893.
- [211] X. Yang, L. Jia, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3392.
- [212] Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien mit heterogenen Ziegler-Katalysatoren: C. S. Marvel, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1740; H. S. Makowski, B. K. Shim, Z. W. Wilchinsky, *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, 2, 5149; H. N. Cheng, N. P. Khasat, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 825.
- [213] L. Resconi, G. W. Coates, A. Mogstad, R. M. Waymouth, *J. Macromol. Sci. Chem. Ed.* **1991**, A28, 1225.
- [214] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6270; *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 189.
- [215] M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3565.
- [216] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, L. Resconi, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1993**, 26, 260.
- [217] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 91; S. H. Müller, R. M. Waymouth in Lit. [6g], S. 441.
- [218] M. R. Kesti, G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9679.
- [219] K. Stein, R. M. Waymouth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [220] Y. Doi, T. Keii, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 73/74, 201; Y. Doi, S. Suzuki, F. Nozawa, K. Soga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 25, 257; Y. Doi, S. Suzuki, G. Hizal, K. Soga, *Transition Metal Catalyzed Polymerizations* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, S. 182; Y. Doi, N. Tokuhito, M. Nunomura, H. Miyake, S. Suzuki, K. Soga in Lit. [6b], S. 379.
- [221] T. Shiono, K. Yoshida, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11, 169.
- [222] R. Mülhaupt, T. Duschek, B. Rieger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 317.
- [223] T. Shiono, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 371.
- [224] a) T. Duschek, R. Mülhaupt, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 170; T. Duschek, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**; b) R. Mülhaupt, T. Duschek, D. Fischer, S. Setz, *Polym. Adv. Technol.* **1993**, 4, 439; R. Mülhaupt, T. Duschek, J. Rösch, *ibid.* **1993**, 4, 465; J. Rösch, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 503.
- [225] a) T. N. Doman, C. R. Landis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7264; T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385; B. Bosnich, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 387; T. N. Doman, K. T. Hollis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1352; b) K. Angermund, A. Hanuschik, M. Nolte in Lit. [6g], S. 251; c) U. Höweler, R. Mohr, M. Knickmeier, G. Erker, *Organometallics* **1994**, 13, 2380.
- [226] M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367; K. Soga, M. Kaminaka, *ibid.* **1992**, 13, 221; *ibid.* **1994**, 15, 593.
- [227] H. F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, *Eur. Pat. Appl.* **1993**, 563917 A1; T. J. Burkhardt, M. Murata, W. B. Brandley, WO-93/23439, **1993**.
- [228] K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, P. Müller in Lit. [6f], S. 373; K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, B. Marczinke, R. Schlund in Lit. [6g], S. 363.
- [229] Partikelbildungskinetik für homogene und heterogene Polymerisationskatalysatoren: H. F. Herrmann, L. L. Böhm, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 58.
- [230] Die Gesamt-Produktivitäten der heterogenisierten Metallocenkatalysatoren, pro g Träger und Katalysator, betragen etwa 50% des entsprechenden Werts für moderne heterogene, MgCl<sub>2</sub>-geträgerte Ziegler-Katalysatoren [228].
- [231] a) E. Otto, *Kunststoffe* **1993**, 83, 188; b) K. Wagemann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 28.
- [232] T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polymer* **1991**, 32, 2671.
- [233] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 239; W. Kaminsky in Lit. [6h], S. 203.
- [234] K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1994**, 15, 139; *Makromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3347; K. Soga in Lit. [6f], S. 307; K. Soga, M. Kaminaka, H. J. Kim, T. Shiono, in Lit. [6g], S. 333; K. Soga in Lit. [6h], S. 249.
- [235] R. Grubbs, C. P. Lau, R. Cukier, C. Brubaker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4517; C. U. Pittman, Jr., *Polymersupported Reactions in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. Hodge, D. C. Sherrington), Wiley, New York, **1980**, S. 24.