

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) C33–C36
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22556PC

Preliminary communication

Cyclohexyl[*trans*-1,2-bis(1-indenyl)]zirkonium(IV)dichlorid: Ein chiraler Polymerisationskatalysator mit stereochemisch starrer Brücke *

Bernhard Rieger

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 W-7400 Tübingen (Germany)*

(Eingegangen den 26. November 1991)

Abstract

Chiral *trans*-1,2-dimesylcyclohexane (1) reacts with indenylsodium to give *trans*-1,2-diindenylcyclohexane (2). This ligand precursor was used to prepare a mixture of diastereomeric cyclohexyl[*trans*-1,2-bis(1-indenyl)]zirconium(IV) dichlorides (3). In contrast to ethylenebis(1-indenyl)zirconium(IV) dichloride (4), compound 3 catalyzes the polymerization of propene with high stereoselectivity, even at polymerization temperatures above 50°C.

Mit 4 [1] kann isotaktisches Polypropylen hergestellt werden [2]. Die Stereoselektivität dieses Katalysators wird stark von der Polymerisationstemperatur (T_p) beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb von 50°C fällt die Stereoregularität der Polypropylene schnell auf niedrige Werte ab [3]. Die Abhängigkeit der Katalysatorselektivität von der Temperatur wurde von uns auf die Flexibilität der Ethenbrücke zurückgeführt, die einen reversiblen Übergang zwischen λ - und δ -Konformation des Metallacyclus erlaubt [4].

Im folgenden werden Synthese und Polymerisationseigenschaften von 3 beschrieben, dessen Indenylgruppen durch eine stereochemisch starre Cyclohexylgruppe verbrückt sind.

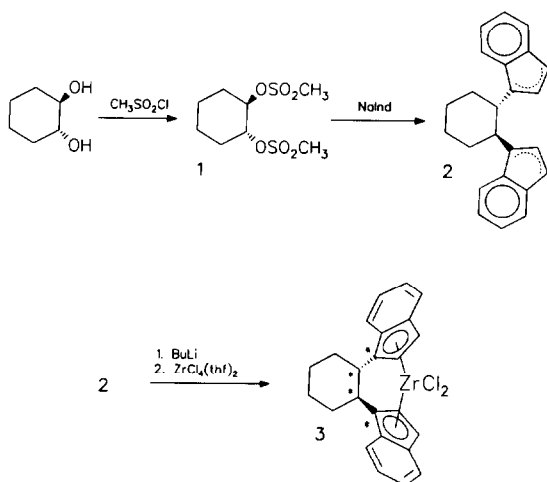
Die Umsetzung von *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexan mit zwei Äquivalenten Mesitylchlorid und Triethylamin führt quantitativ zur Dimesylverbindung 1. Diese wird mit Indenylnatrium in 52%iger Ausbeute zu 2 substituiert [5**].

Das Dianion von 2 reagiert mit $ZrCl_4(thf)_2$ zu dem Chelatkomplex 3, der als Gemisch aller vier [6] möglichen Diastereomeren vorliegt [7,8**]. 3 polymerisiert Propylen zusammen mit Methylalumoxan zu isotaktischem Polypropylen [9]. Die

Correspondence to: Dr. B. Rieger, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen, Deutschland.

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1.

Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Bei allen Polymerisationstemperaturen liegt die Selektivität des Diastereomergemisches von **3** höher als die des Ethylen-verbrückten Katalysators **4** [10]. Figur 1 demonstriert den Einfluß der Cyclohexylbrücke auf die Stereoregularität der Polypropylene.

Bei 0°C erzeugt **3** (Kurve a) hochisotaktisches Polypropylen mit 96% mmmm-Pentaden [11]. Die Stereoregularität sinkt mit steigender Temperatur langsam auf 63% bei 85°C. Demgegenüber fällt die Stereoregularität der mit **4** erzeugten Polymere (Kurve b) zwischen 50 und 85°C schnell von 81 auf 20% ab.

In weiteren Untersuchungen sollen die Diastereomeren getrennt und einzeln auf ihre Polymerisationseigenschaften untersucht werden.

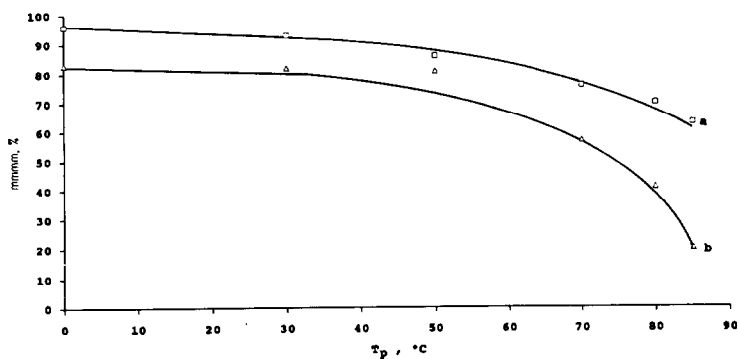


Fig. 1.

Tabelle 1

Aktivität, Schmelzpunkte und Pentadenverteilungen ^a der unfraktionierten Polypropylene hergestellt mit 3

T_p (°C)	A^b	Schmp. (°C)	Pentadenverteilung									
			mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrrm	rrmr	rrrr	mrrr	mrrm	
0	147	148.7	0.96	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	459	142.9	0.93	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
50	869	132.2	0.86	0.06	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
70	1224	121.2	0.76	0.10	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
85	1815	93.5	0.63	0.15	0.00	0.15	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04

^a Bruker AC 250, 62.90 MHz, C₂D₂Cl₄, 120°C, Pulswinkel 90°, delay time 5 s. ^b Aktivität in kgPP/[Zr][Monomer]·h.

Dank. Der Autor dankt Professor Dr. E. Lindner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF Aktiengesellschaft für ihre großzügige Unterstützung durch Sachmittel, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung durch ein Liebig-Stipendium.

Literatur und Bemerkungen

- 1 F.R.W.P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 63.
- 2 (a) J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6355; (b) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507.
- 3 (a) B. Rieger und J.C.W. Chien, *Polym. Bull.*, 21 (1989) 1159; (b) B. Rieger, X. Mu, D.T. Mallin, M.D. Rausch und J.C.W. Chien, *Macromolecules*, 23 (1990) 3559.
- 4 J.C.W. Chien, B. Rieger, R. Sugimoto, D.T. Mallin und M.D. Rausch, in T. Keii und K. Soga (Eds.), *Catalytic Olefin Polymerization*, Kodansha Elsevier, Tokyo, 1990, p. 535.
- 5 Inden (10.7 ml, 91.8 mmol) wird mit Natriumhydrid (3.3 g, 137.7 mmol) in 50 ml siedendem THF so lange gerührt bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Danach wird das THF abgezogen, der Rückstand in 30 ml DMF aufgenommen und bei -50°C mit **1** (10.0 g, 36.7 mmol) versetzt. Nach 72 h bei -30°C wird 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die wässrige Suspension des festen Rückstands wird mit Diethylether extrahiert und der Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Vakuum resultiert ein bräunliches Öl, welches nach Flash-Chromatographie mit Toluol/Hexan (2/3) über Kieselgel die Verbindung **2** (19.1 mmol, 52%) in Form eines gelben Öls ergibt. Gef.: C, 92.53; H, 7.52, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ (312.43) ber.: C, 92.26; H, 7.74%. EI-MS (70 eV, 90°C): m/z 312.2 (M^+).
- 6 Im Reaktionschema wurde nur eines der vier möglichen Diastereomeren gezeichnet. Die anderen drei leiten sich durch Permutation der Konformation der stereogenen Zentren ab.
- 7 *rac*-Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid liegt in Lösung vermutlich ebenfalls als Diastereomerenmischung von Metallacyclen mit λ - und δ -Konformation vor. Jedoch sind die einzelnen Diastereomeren aufgrund der flexiblen Ethylenbrücke ineinander umwandelbar.
- 8 Butyllithium (23.9 ml, 38.2 mmol) wird bei 0°C zu einer Lösung von **2** (6.0 g, 19.1 mmol) in 50 ml THF zugetropft. Nach Zusatz von $\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$ (7.2 g, 19.1 mmol) wird die Lösung 4 h zum Sieden erhitzt. Danach wird das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand in 75 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die gelbe Suspension wird über Kieselgur gefrittet und das CH_2Cl_2 im Vakuum auf 1/3 reduziert. Nach Zusatz von 7.5 ml Hexan kristallisiert das Diastereomerenmischung von **3** (16.4 mmol, 83%) bei -30°C mikrokristallin als gelbes Pulver. Weder durch fraktionierte Kristallisation, noch durch Extraktion konnte die Anreicherung eines Diastereomers erreicht werden. Gef.: C, 61.17; H, 4.74. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Zr}$ (472.54) ber.: C, 61.00; H, 4.69%. FAB-MS (WBA, 50°C): m/z 472.0 (M^+), 437.0 ($M^+ - \text{Cl}$).
- 9 Die Polymerisationen wurden in einem 1l-Büchi Glasautoklaven durchgeführt. Polymerisationsbedingungen: $p_{\text{propen}} = 1.42 (\pm 0.05)$ atm; $\Delta T_{\text{p}} = \pm 1.0^{\circ}\text{C}$; $c_{\text{Zr}} = 5 \cdot 10^{-6}$ M; $c_{\text{Al}} = 0.01$ M; 200 ml Toluol wurden vorgelegt und bei 1.42 atm mit Propylen gesättigt. Zum Start wurde die Katalysatorlösung über eine Druckbürette in die stark gerührte Lösung dosiert.
- 10 Vgl. B. Rieger, Z. Mu, D.T. Mallin, M.D. Rausch und J.C.W. Chien, *Macromolecules*, 23 (1990) 3559.
- 11 Vgl. W. Röhl, H.H. Brintzinger, B. Rieger und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 339.