

Mechanistische Untersuchungen der Propenpolymerisation mit dem katalytischen System [2,4-Cyclopentadien-1-yliden(methylethyliden)1H- inden-1-yliden]zirkoniumdichlorid–Methylaluminoxan [☆]

P. Montag, Y. v.d. Leek, K. Angermund, G. Fink *

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr, Deutschland

Eingegangen am 8. Februar 1995

Abstract

Reducing the symmetry of the C_2 -symmetric $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ to asymmetric $^iPr[CpInd]ZrCl_2$ should change the microstructures of resulting polypropenes from isotactic to hemi-isotactic. As the polypropenes obtained show microstructures between ideal hemi-isotactic and ideal atactic we developed a new model to explain these experimental results. Our model is able to describe the polymer structures obtained by four conformations in the ground state of cationic metallocene species with different propene coordinations ($(S)R_{re}$, $(S)S_{re}$, $(S)R_{si}$ and $(S)S_{si}$). Furthermore we calculated 15 probable transitions of polymer chain isomerization with and without propene insertion. Molecular modelling calculations yield the energies of four conformations in the ground state. The energy differences (maximum 1.4 kcal) are decisive for polypropene microstructures and explain the frequent appearance of pentad errors ($mrmr$, $rrmr$ and mrm) as well as the microstructure change from hemi-isotactic to isotactic with increasing polymerization temperature. By means of comparison between isomerization with and without propene insertion for the first time one succeeds in gaining insight into the dynamic behaviour of a metallocene catalyst.

Zusammenfassung

Der Grundgedanke bei der Propenpolymerisation mit dem $^iPr[CpInd]ZrCl_2$ -Methylaluminoxan System war, durch Symmetriereduzierung des eingesetzten Metallocens (von C_2 -symmetrisch $((CH_3)_2Si[Ind]_2ZrCl_2)$ nach unsymmetrisch) die Mikrostruktur des entstehenden Polypropens von isotaktisch nach hemiisotaktisch zu ändern. Da die Mikrostrukturen der experimentell erhaltenen Polypropene aber zwischen ideal hemiisotaktisch und ideal ataktisch anzuziedeln sind, wurde ein neues Beschreibungsmodell entwickelt. Ausgangspunkt sind vier Konformationszustände niedrigster Energie der kationischen Metallocenspezies mit unterschiedlicher Propenanlagerung ($(S)R_{re}$, $(S)S_{re}$, $(S)R_{si}$ und $(S)S_{si}$). Das Modell beschreibt dann durch 16 mögliche Übergänge für Polymerkettenisomerisierungen mit und ohne Propeninsertion die aufgefundenen Polymerstrukturen. Durch "molecular modelling" Berechnungen lassen sich die relativen Energielagen der vier Zustände ermitteln. Deren energetische Lagen (maximum 1.4 kcal Differenz) sind dann maßgeblich für die Mikrostruktur der hier hergestellten Polypropene und erklären das relativ häufige Auftreten von Fehlstellenpentaden ($mrmr$, $rrmr$ und mrm), sowie den Übergang bei steigender Polymerisationstemperatur von hemiisotaktisch nach ataktisch. Durch den Vergleich von Isomerisierungen mit und ohne Insertion gelingt erstmalig ein Einblick in die Dynamik eines solchen katalytischen Systems.

Keywords: Zirconium; Propene polymerization; Mechanistic studies

[☆] Herrn Professor Dr. Hans-H. Brintzinger zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

1. Einleitung

Die Struktur von Polypropen hängt direkt von der Struktur des eingesetzten Metallocens ab. Dabei galt bisher als "Faustregel", daß C_2 -symmetrische Metallocene isotaktisches und C_s -symmetrische Metallocene syndiotaktisches Polypropen produzieren. Verändert man die Symmetrie eines Katalysators nun dergestalt, daß die Symmetrie verlorenght, so muß sich dieses unmittelbar auf die Struktur des entstehenden Polypropens auswirken (Abb. 1). Als Beispiel sei hier das System $^1\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2$ -Methylaluminoxan [1–3] (MAO) angeführt. Durch Einführen der Methylgruppe in den Katalysator geht die C_s -Symmetrie verloren. Die Konsequenz für das entstehende Polypropen besteht darin, daß nun kein syndiotaktisches Polypropen mehr entsteht, sondern hemiisotaktisches. Ausgehend vom C_2 -symmetrischen Dimethylsilylbisindenylzirkoniumdichlorid sollte durch entsprechende Symmetriereduktion ein Metallocen erhalten werden, welches ebenfalls hemiisotaktisches Polypropen produzieren sollte. Daher wurde das erstmals von der Fa. Hoechst [4,5] dargestellte (2,4-Cyclopentadien-1-yliden(methylethyliden)1H-inden-1-yliden)zirkoniumdichlorid ($^1\text{Pr}[\text{IndCp}]\text{ZrCl}_2$) synthetisiert und näher untersucht.

2. Experimentelle Befunde

Die kinetischen Untersuchungen an dem hier vorgestellten System weisen eine ganze Reihe von ungewöhnlichen Ergebnissen auf, wie sie so nicht vorherzusehen waren und von den Ergebnissen vergleichbarer Metallocene abweichen. Über diese kinetischen Ergebnisse wird an späterer Stelle berichtet wer-

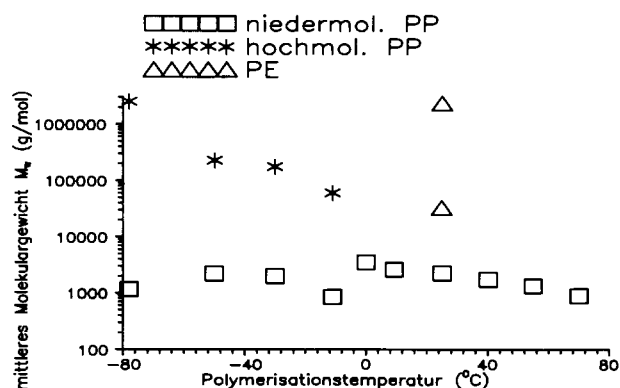


Abb. 2. Abhängigkeit der Molmasse von der Polymerisationstemperatur (M_w , Gewichtsmittel der Molmasse ermittelt mit GPC) (Versuchsbedingungen: Toluol, 160 ml; Propen, 2 bar; $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1800:1$; $[\text{Zr}] = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).

den. Wichtig an dieser Stelle erscheint uns die Analyse der Mikrostrukturen der Polypropene.

Die Mikrostrukturen der erhaltenen Polymere lassen sich keiner idealen Taktizität zuordnen. Unterhalb von -10°C Polymerisationstemperatur findet man keine monomodale Verteilung mehr, sondern eine bimodale. Der Prozentuale Anteil an hochmolekularem Polypropen steigt mit fallender Polymerisationstemperatur stetig an (Abb. 2). Bei einer Polymerisationstemperatur von -50°C beträgt diese zusätzliche hochmolekulare Fraktion 30%; durch Fraktionierung mittels Gelpermeationschromatographie und anschließender ^{13}C -NMR Analyse konnte diese Fraktion als isotaktisches Polypropen identifiziert werden. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen unterschiedlichen aktiven Spezies hin, wobei das Vorliegen einer bimetallichen und einer monometallichen Spezies wahrscheinlich ist.

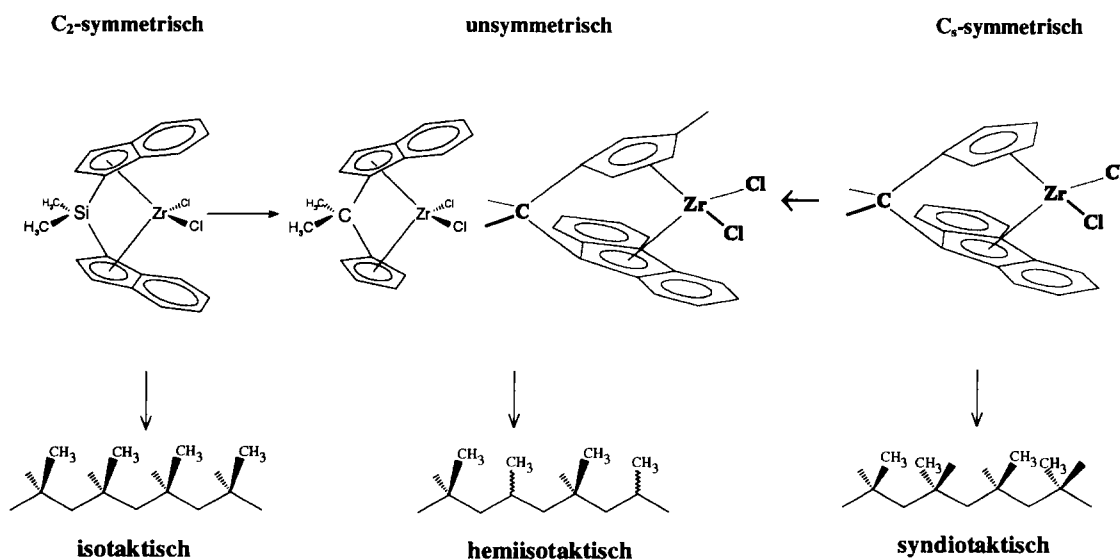


Abb. 1. Vom isotaktischen und syndiotaktischen zum hemiisotaktischen Polypropen.

Tabelle 1
Pentadenverteilungen idealer und experimentell ermittelter Polypropene

Pentade	Ideal ataktisch (%)	Ideal hemiisotaktisch (%)	Ideal isotaktisch (%)	Ideal syndiotaktisch (%)	Experimentell ^a (%)
<i>mmmm</i>	6.25	18.75	100	0	17
<i>mmmr</i>	12.50	12.50	0	0	18
<i>rmmr</i>	6.25	6.25	0	0	4
<i>mmrr</i>	12.50	25.00	0	0	21
<i>mrmm</i> / <i>rrmr</i>	25.00	0.00	0	0	13
<i>mrmr</i>	12.50	0.00	0	0	4
<i>rrrr</i>	6.25	18.75	0	100	6
<i>rrrm</i>	12.50	12.50	0	0	8
<i>mrrm</i>	6.25	6.25	0	0	9

^a Die hier aufgeführte Pentadenverteilung bezieht sich auf ein Polypropen, welches bei 25°C mit ¹Pr[CpInd]ZrCl₂-MAO polymerisiert wurde; Bestimmung der Pentadenverteilung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie analog Farina und Mitarbeitern [6].
Versuchsbedingungen: Toluol, 160 ml; Propen, 2 bar; [Al]:[Zr] = 1800:1, [Zr] = 6.5 × 10⁻⁵ mol l⁻¹.

Mit aufgeführt ist auch das Ergebnis für Polyethen, welches probeweise mit diesem System ebenfalls polymerisiert wurde. Bezüglich letzterem findet man schon bei einer Polymerisationstemperatur von 25°C ca. 10% hochmolekularen Anteil. Die Mikrostrukturen der erhaltenen Polypropene weichen unerwartet stark von ideal hemiisotaktischem Polypropen ab (Tabelle 1).

Hemiisotaktisches Polypropen zeichnet sich durch das Zusammenspiel von statistischer Konfiguration und isotaktischer Konfiguration aus. Durch ¹³C-NMR-Untersuchungen läßt sich die Mikrostruktur von hemiisotaktischem Polypropen ermitteln. Wie Farina und Mitarbeitern [6] dargestellt haben, erhält man durch ¹³C-NMR-Untersuchungen die Pentadenverteilung innerhalb des Polymers. Aus statistischen Überlegungen läßt sich direkt angeben, welche Pentadenverteilung die einzelnen idealen Polymere haben müssen. Dabei lassen sich die Pentaden *mrmm* und *rrmr* im Spektrum nicht voneinander trennen und müssen bei der Auswertung zusammen betrachtet werden. Die nachfolgende Tabelle 1 faßt die Pentadenverteilungen für die verschiedenen idealen Polymere zusammen und stellt sie den experimentellen Befunden des hier untersuchten Katalysatorsystems gegenüber.

Nun soll für das hier vorliegende hemiisotaktische Polypropen anhand von Modellen für die Pentadenverteilungen versucht werden, die Meßergebnisse möglichst gut durch theoretische Berechnungen anzupassen.

Modell 1, welches von Farina et al. [4] beschrieben wurde, berücksichtigt nur die Stereoirregularität jeder 2. Methylgruppe im Polypropen.

Im Modell 2 von Herfert und Fink [1] und Herfert [2] wird zusätzlich noch die nicht vollständige Stereoregularität der übrigen Methylgruppen berücksichtigt.

Im Modell 3 von Herfert und Fink [1] und Herfert [2] wird dann noch zusätzlich die Möglichkeit eingeräumt, daß die Polymerkette ihren Platz am katalytischen Zen-

trum wechseln kann, bevor ein neues Monomermolekül angelagert wird.

Reichte Modell 3 zur Beschreibung der Pentadenverteilungen der Polypropene des Systems ¹Pr[3-Me-Cp-Flu]ZrCl₂-MAO (Tabelle 2, linke Seite) aus, so lassen sich die Befunde der hier mit dem System ¹Pr[CpInd]ZrCl₂-MAO erhaltenen Polypropene mit keinem dieser drei Modelle hinreichend erklären.

Tabelle 2
Pentadenverteilungen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

¹ Pr[3-Me-Cp-Flu]ZrCl ₂ ^a mit steigender Temperatur	¹ Pr[CpInd]ZrCl ₂ ^b mit steigender Temperatur
<i>mmmm</i> steigt (0.133 → 0.269)	<i>mmmm</i> fällt (0.275 → 0.089)
<i>mmmr</i> steigt (0.111 → 0.169)	<i>mmmr</i> fällt (0.193 → 0.147)
<i>rmmr</i> fällt (0.070 → 0.030)	<i>rmmr</i> steigt (0.026 → 0.054)
<i>mmrr</i> fällt (0.251 → 0.205)	<i>mmrr</i> fällt (0.234 → 0.171)
<i>mrmm</i> / <i>rrmr</i> steigt (0.000 → 0.007)	<i>mrmm</i> / <i>rrmr</i> steigt (0.102 → 0.199)
<i>mrmr</i> keine Änderung (0.000 → 0.000)	<i>mrmr</i> steigt (0.017 → 0.068)
<i>rrrr</i> fällt (0.231 → 0.085)	<i>rrrr</i> statistisch (um 0.070)
<i>rrrm</i> fällt (0.142 → 0.090)	<i>rrrm</i> steigt (0.054 → 0.112)
<i>mrrm</i> statistisch (um 0.070)	<i>mrrm</i> statistisch (um 0.080)

^a Experimentelle Werte und Versuchsbedingungen aus [2].

^b Die hier aufgeführten Pentadenverteilungen beziehen sich auf Polypropene, welche zwischen -78°C und 55°C mit ¹Pr[CpInd]ZrCl₂-MAO polymerisiert wurden; Bestimmung der Pentadenverteilung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie analog Farina und Mitarbeitern [6].

Versuchsbedingungen: Toluol, 160 ml; Propen, 2 bar; [Al]:[Zr] = 1800:1; [Zr] = 6.5 × 10⁻⁵ mol l⁻¹.

Wie Tabelle 2, rechte Seite, verdeutlicht, findet man eine deutliche Veränderung einiger Pentaden mit der Temperatur, während andere Pentaden nahezu konstant bleiben. Mit steigender Temperatur werden gerade die Pentaden kleiner, die für einen isotaktischen Einbau charakteristisch sind (z.B. *mmmm*). Demgegenüber werden die eigentlich verbotenen Pentaden (*mrmm*, *rrmr* und *mrmr*) mit steigender Temperatur immer größer. Diese Abhängigkeit steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Herfert [2] für das $^1\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ -System (Tabelle 2, linke Seite). Für alle drei Modelle wurde geprüft, ob die Temperaturabhängigkeit der Pentadenverteilung (besonders für die *mrmr*-Pentade) beschrieben werden kann (Ausführliche Darstellung siehe [8]).

Die Modelle 1 und 2 liefern schlechte Übereinstimmungen mit den experimentellen Befunden. Durch Modell 3 lassen sich zwar die einzelnen Pentadenverteilungen recht gut annähern, die Temperaturabhängigkeit wird aber nur unzureichend erfaßt. Daher wurde ein universeller anwendbares Modell erarbeitet, welches nachfolgend entwickelt wird.

3. Entwicklung eines universellen Modelles

Zunächst wurden in Analogie zu den Modellen Corradini und Mitarbeitern [3] durch "molecular modelling" die vier Konformationsmodelle minimalster Energie von diastereomeren $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{Zr}[\text{Propen}][\text{Isobutyl}]$ -Spezies mit (*S*),*R*_{re}, (*S*),*R*_{si}, (*S*),*S*_{re} und (*S*),*S*_{si} Chiralität (Abb. 3) durchgeführt. Dabei wurde ausgehend von einem aus der Röntgenstruktur von $^1\text{Pr}[\text{Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2$ erhaltenen Parametersatzes auf einem VAX-Cluster (Betriebssystem VMS, DIGITAL), sowie auf einer Sun 4/110 (UNIX, Sun Microsystems) an einem Graphikterminal PS390 (Evans & Sutherland) die Konformationen mit relativer minimalster Energie ermittelt. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket SYBYL der Firma Tripos Associates, Inc., St. Louis, Missouri, USA (Version 5.2–5.41) mit dem TRIPOS-Kraftfeld (Version 5.2) durchgeführt.

Analog den Berechnungen Corradinis wurde auch hier die Polymerkette durch eine Isobutylkette simuliert, um den Rechenaufwand nicht zu groß werden zu lassen. Aus sterischen Gründen ordnet sich das Propen in einer trans-Stellung zur Kette an. Die Abb. 3 zeigt auf, daß sich die sterischen Verhältnisse im $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ doch erheblich von denen im $^1\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2$ unterscheiden.

Erstaunlich sind auch die niedrigen Energiedifferenzen zwischen den vier Zuständen. So liegen zwischen dem energetisch höchsten Zustand (*A*_{re}, relativ Energie, –4.6 kcal) und dem niedrigsten Zustand (*B*_{re}, relativ Energie, –6.0 kcal) 1.4 kcal. Diese niedrigen Energieunterschiede sind gerade so groß, daß sie nicht auf

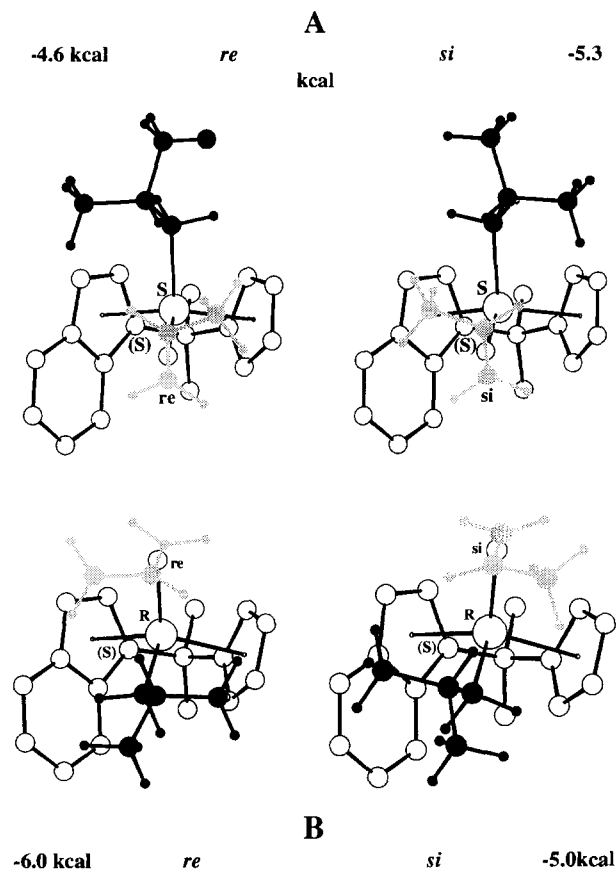


Abb. 3. Molecular Modelling für die $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{Zr}[\text{Propen}][\text{Isobutyl}]$ -Spezies mit Propen = grau und Isobutylgruppe = schwarz. Die Chiralität der Koordination des Indenylliganden ist (*S*) für alle Spezies; die Chiralität des Metallatoms ist *S* für *A* und *R* für *B*. Die Symbole *re* und *si* beziehen sich auf die Chiralität der Propen-Koordination. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zum Teil die Wasserstoffatome nicht mit eingezeichnet.

einem Berechnungsfehler beruhen können. Entgegen der Vermutung sind die beiden Zustände *A* nicht energieentartet. Dagegen sind die Zustände *A*_{si} und *B*_{si} mit nur 0.3 kcal Energiedifferenz als entartet anzusprechen. Ein System, indem alle vier Zustände energetisch so dicht beieinander liegen und außerdem eine Energieentartung zwischen einem *A*- und einem *B*-Zustand vorliegt, ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Während im System von Corradini eindeutig Wasserstoffwechselwirkungen zwischen der Polymerkette, bzw. dem Propen, und dem Ligandensystem die energetische Abstufung verursachen, findet man im hier beschriebenen System in keinem Zustand eine so enge Wasserstoffwechselwirkung, die alleine für die energetische Aufspaltung verantwortlich gemacht werden kann. Vielmehr läßt sich anhand der Torsionswinkel in der Isopropylidenbrücke des Ligandensystem erkennen, daß das Ligandensystem den H–H-Abstoßungskräften anscheinend durch eine Winkeldeformation ausweicht. Insgesamt handelt es sich demnach um das Zusammenspiel vieler kleiner Effekte, die sich dann zu den geringen Energiedifferenzen aufsummieren.

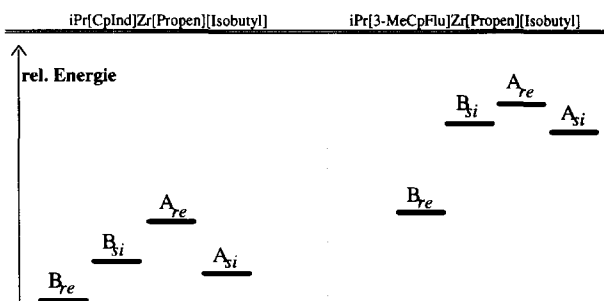


Abb. 4. Relative Energieniveaus in den Systemen $i\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{Zr}[\text{Propen}][\text{Isobutyl}]$ und $i\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{Zr}[\text{Propen}][\text{Isobutyl}]$.

Um diese Ergebnisse in einen direkten Vergleich zum $i\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2$ stellen zu können, wurde mit demselben Parametersatz eine analoge Berechnung für das $i\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{Zr}[\text{Propen}][\text{Isobutyl}]$ -System durchgeführt (Abb. 4 rechts). Hierbei ergab sich ein ähnliches energetisches Schema (B_{re} , -4.1 kcal; B_{si} , -2.3 kcal; A_{re} , -2.0 kcal; A_{si} , -2.6 kcal). Die Zustände B_{re} und A_{re} liegen jedoch energetisch weiter auseinander (2.1 kcal), die Zustände A_{re} und A_{si} sind zwar energetisch ähnlich, aber mit einer Energiedifferenz von 0.6 kcal auch nicht entartet.

Tabelle 2 hatte die Abhängigkeit der Pentadenverteilung der Polypropene für beide Systeme von der Polymerisationstemperatur gezeigt. Betrachtet man zunächst die Pentadenverteilung des $i\text{Pr}[3\text{-Me-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ Systems, so läßt sich die Entwicklung der einzelnen Pentaden nun auch mit dem Energieschema (Abb. 4 rechts) recht gut korrelieren. Im Zustand B wird sich die Kette aufgrund der Energiedifferenz von 1.8 kcal überwiegend im Zustand B_{re} anordnen, d.h. diese Anordnung wird immer zu einer

regelmäßigen isotaktischen Anordnung jedes 1. und 3. Propens führen. Dieser Befund geht konform mit den Versuchsergebnissen, da für das gefundene hemiiotaktische Polymer jede zweite Methylgruppe isotaktisch angeordnet sein muß. Weiterhin muß zur Erzeugung von hemiiotaktischem Polymer im Zustand A ein unspezifischer Einbau jedes 2. und 4. Propens erfolgen, was aufgrund des relativ geringen Energieunterschiedes zwischen A_{re} und A_{si} gegeben ist.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem $i\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ -System. Wie ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, verändert sich das Polymer mit steigender Temperatur von hemiiotaktisch hin zu ataktisch. Die Pentaden $m m m$, $r r r$ und $m r m$ treten mit einem Gesamtanteil von maximal 26.7% sehr deutlich in Erscheinung. Dieses läßt sich nicht mehr so ohne weiteres aus der energetischen Abfolge erklären. Betrachtet man noch einmal die energetische Unterteilung, so lassen sich für dieses System zwei Grenzfälle unterscheiden. Nimmt man die Energiedifferenzen als groß genug an, so müßte bevorzugt ein Übergang immer nur zwischen B_{re} und A_{si} erfolgen. Konsequenz wäre das Entstehen eines mehr oder weniger syndiotaktischen Polypropens. Wie Tabelle 2 aber belegt, fällt die syndiotaktische $r r r r$ -Pentade mit 7% kaum ins Gewicht. Außerdem müßte dann eine deutliche Temperaturabhängigkeit dieser Pentade vorhanden sein und nicht ein statistisches Schwanken wie experimentell gefunden wird. Der zweite Grenzfall wäre eine annähernde Entartung aller vier Zustände, das entstehende Polymer müßte ataktisch sein. Allenfalls bei sehr hohen Temperaturen läßt sich diese Betrachtungsweise mit dem Experiment in Einklang bringen. Es muß also noch eine zusätzliche Ursache vorhanden sein, die bisher noch nicht betrachtet wurde. Bisher wurden

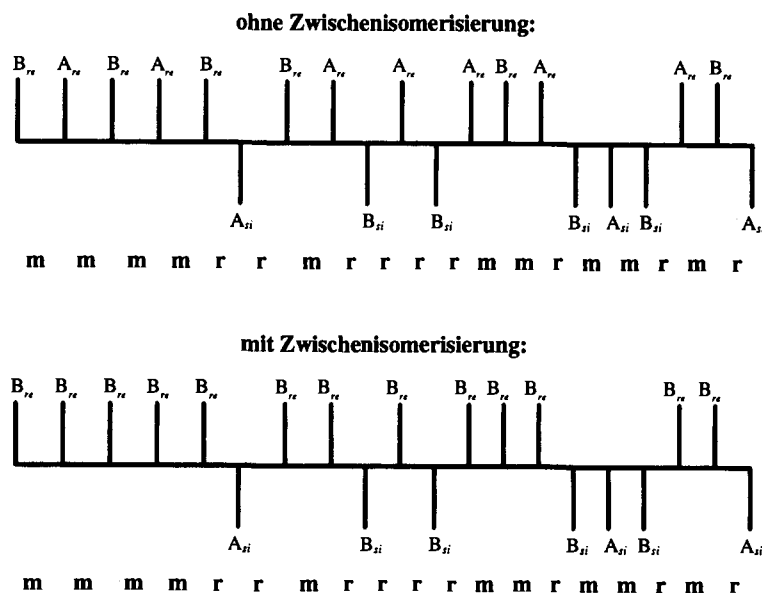


Abb. 5. Polymerkettenaufbau mit und ohne Zwischenisomerisierung. Zwischenisomerisierung bedeutet eine Isomerisierung der Polymerkette ohne Propeninsertion; m, *meso*; r, *racemisch*; B_{re} etc. beschreibt den jeweiligen Konformationszustand, aus dem die Anordnung der Methylgruppe des Propens in der Kette resultiert.

nur Übergänge zwischen den Zuständen A und B betrachtet, die unter Insertion eines Propenmoleküls verliefen. Läßt man nun aber noch zusätzlich zu, daß die Polymerkette zwischen den beiden Zuständen auch ohne Propeninsertion hin und herspringen kann, so ergibt sich ein neues Bild. In Abb. 5 ist eine Polymersequenz aufgebaut, welche alle zehn möglichen Pentaden beinhaltet. Dabei sind die Zustände angegeben, die zum Aufbau ohne Zwischenisomerisierung und mit Zwischenisomerisierung (d.h. Isomerisierung ohne Propeninsertion) durchlaufen werden müssen, damit die aufgezeigte Polymerstruktur erhalten wird.

Zur Erläuterung sei das Entstehen der ersten *m*-Diade auf der linken Seite in obiger Abbildung für beide Betrachtungsfälle kurz erklärt.

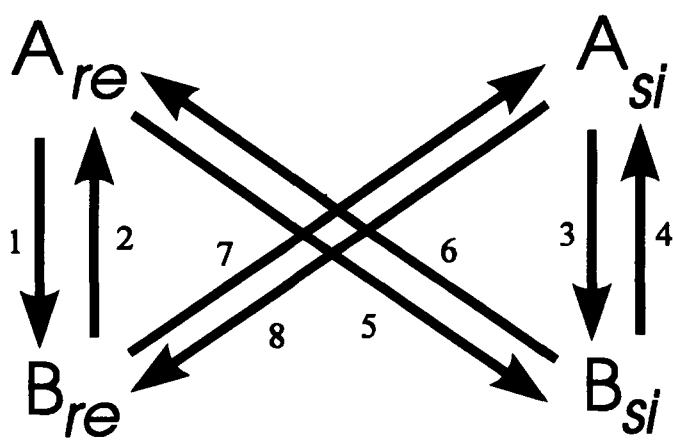
3.1. Ohne Zwischenisomerisierung

Das System befindet sich in dem Zustand B_{re} (zum Verständnis siehe auch die Abbn. 3 und 6). Im ersten Schritt springt die Kette nun in den Zustand A, wobei das *re*-angelagerte Propen in die Kette insertiert wird. Es bildet sich dadurch die (in obiger Abbildung) erste nach oben gerichtete Methylgruppe aus. Im nächsten Schritt lagert sich ein Propen *re* an das Zr-Atom an (Erreichen des Zustandes A_{re}). Im nächsten Schritt springt die Kette wieder in den Zustand B, wobei das Propen wieder aus *re* in die Kette eingebaut wird, die Ausbildung der (in obiger Abbildung) zweiten nach oben gerichteten Methylgruppe ist erfolgt und mithin die *m*-Diade entstanden.

3.2. Mit Zwischenisomerisierung

Das System befindet sich wieder im Zustand B_{re} . Im ersten Schritt springt die Kette nun wieder in den Zustand A, wobei das *re*-angelagerte Propen in die Kette insertiert wird. Es bildet sich dadurch wieder die (in obiger Abbildung) erste nach oben gerichtete Methylgruppe aus. Im nächsten Schritt lagert sich nun aber kein Propen an das Zr-Atom an, sondern die Kette springt ohne Insertion wieder zurück in den B-Zustand. Dort lagert sich erst das Propen *re* an (Erreichen des Zustandes B_{re}). Im nächsten Schritt springt die Kette dann wieder in den Zustand A, wobei das Propen wieder aus *re* in die Kette eingebaut wird, die Ausbildung der (in obiger Abbildung) zweiten nach oben gerichteten Methylgruppe ist erfolgt und mithin die *m*-Diade entstanden.

Betrachtet man den Kettenaufbau ohne Zwischenisomerisierung, so läßt sich feststellen, daß sehr häufig der energetisch höchste Zustand A_{re} durchlaufen werden muß, was als eher unwahrscheinlich anzusehen ist. Beim Vorliegen zusätzlicher Zwischenisomerisierungen läßt sich die Struktur überwiegend durch Übergänge zwischen den energetisch niedrigeren Zuständen B_{re} , B_{si} und A_{si} beschreiben. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Pentadenverteilung läßt sich dann zwanglos erklären. Das vermehrte Auftreten der drei Pentaden *mrmm*, *rrmr* und *mrmr* muß durch einen Übergang mit Propeninsertion zwischen B_{re} und A_{si} bzw. zwischen A_{si} und B_{si} beschrieben werden. Da diese Abläufe gegenüber dem Ablauf mit Zwischenisomerisierung en-



1: $\alpha_{rr}/\epsilon_{rr}$; 2: β_{rr}/γ_{rr} ; 3: $\alpha_{ss}/\epsilon_{ss}$; 4: β_{rr}/γ_{rr} ; 5: $\alpha_{rs}/\epsilon_{rs}$; 6: β_{sr}/γ_{sr} ; 7: β_{rs}/γ_{rs} ; 8: $\alpha_{sr}/\epsilon_{sr}$

Ü.w. = Wahrscheinlichkeit eines Überganges; P.i. = Propeninsertion

α_{re} = Ü.w. mit P.i. aus A_{re} in B_{re}
 α_{re} = Ü.w. mit P.i. aus A_{re} in B_{si}
 α_{si} = Ü.w. mit P.i. aus A_{si} in B_{re}
 α_{si} = Ü.w. mit P.i. aus A_{si} in B_{si}
 ϵ_{re} = Ü.w. ohne P.i. aus A_{re} in B_{re}
 ϵ_{re} = Ü.w. ohne P.i. aus A_{re} in B_{si}
 ϵ_{si} = Ü.w. ohne P.i. aus A_{si} in B_{re}
 ϵ_{si} = Ü.w. ohne P.i. aus A_{si} in B_{si}
 β_{re} = Ü.w. mit P.i. aus B_{re} in A_{re}
 β_{re} = Ü.w. mit P.i. aus B_{re} in A_{si}
 β_{si} = Ü.w. mit P.i. aus B_{si} in A_{re}
 β_{si} = Ü.w. mit P.i. aus B_{si} in A_{si}
 γ_{re} = Ü.w. ohne P.i. aus B_{re} in A_{re}
 γ_{re} = Ü.w. ohne P.i. aus B_{re} in A_{si}
 γ_{si} = Ü.w. ohne P.i. aus B_{si} in A_{re}
 γ_{si} = Ü.w. ohne P.i. aus B_{si} in A_{si}

Abb. 6. Schema des 16 Parameter-Modells. Die Zustandsbezeichnungen B_{re} etc. beziehen sich auf die der Abb. 3 entsprechenden Zustände von Konformationen niedrigster Energie.

ergetisch benachteiligt sind, sollten sie mit steigender Temperatur zunehmen, was eindeutig durch die experimentellen Ergebnisse belegt wird.

Um diese Überlegungen zu quantifizieren, wurde ein Betrachtungsmodell entwickelt, welches durch Berücksichtigung der vier Energiezustände in der Lage ist, jede experimentelle Pentadenverteilung mit dem entsprechenden Metallocen in Einklang zu bringen. Hierzu ist es notwendig die acht möglichen Übergänge zwischen den vier Zuständen nochmals in Übergänge mit (α und β) und ohne (γ und ε) Propeninsertion zu zerlegen. Man erhält so das in Abb. 6 skizzierte 16 Parametermodell, wobei die einzelnen Parameter Wahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen beschreiben.

Dieses Modell ist in der Lage für jede Metallocenstruktur aufgrund der zugehörigen Pentadenverteilung diese Parameter vorherzusagen und umgekehrt. Je nach zugehörigem Energieschema, welches eine Funktion der Metallocenliganden ist, treten auch Fälle auf, in denen sich das Modell durch Nullsetzen entsprechender Parameter vereinfachen läßt; die bisher beschriebenen drei Modelle [1,2,7] lassen sich dann in das allgemeine Modell einordnen.

Um Berechnungen mit Hilfe dieses Modelles durchführen zu können, wurde ein Optimierungsprogramm in QBASIC für den PC entwickelt. Zunächst muß man mathematisch die Zwischenisomerisierungen beschreiben, welche ohne Propeninsertion immer wieder in ein und denselben Zustand zurückführen. Für einen Zustand ergeben sich dann zur Beschreiben insgesamt 30 Summenausdrücke, welche mathematisch konsequent als unendliche Reihenentwicklungen zu formulieren sind, da im Prinzip keine bis unendlich viele Zwischenisomerisierungen stattfinden können.

So gilt z.B. für die Zwischenisomerisierung von B_{re} nach B_{re}

$$W(B_{re}, B_{re}) = (S_{31} + S_{32} + \dots + 16S_{315})$$

$$\text{z.B. } S_{313} = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_{rr}^n \varepsilon_{rs}^{2n} \gamma_{ss}^n \gamma_{sr}^n \varepsilon_{rr}^n \quad (1)$$

Da man vier solche Zwischenisomerisierungen vorliegen hat, benötigt man zur Beschreibung 120 Einzelsummen. Wie Berechnungen mit dem Programm gezeigt haben, stellt sich aber nach zehn Zwischenisomerisierungen ein konstanter Wert ein, die Reihenentwicklungen können also nach dem 10. Glied abgebrochen werden. Zur Beschreibung einer Diade lassen sich "32 diadenbildende Übergänge" formulieren, mit deren Hilfe die vier möglichen Diadenanordnungen aufgebaut werden können, so z.B. die Sequenzfolge B_{si} nach A_{si} nach B_{re} , welche folgende Wahrscheinlichkeit P besitzt (W ist Wahrscheinlichkeit für entsprechende Zwischenisomerisierung; siehe oben):

$$P(B_{si}A_{si}B_{re}) = \beta_{ss}W(A_{si}A_{si})\alpha_{sr}W(B_{re}B_{re}) \quad (2)$$

Hieraus lassen sich dann die Wahrscheinlichkeiten für die vier möglichen Diaden 11; 22; 12 und 21 angeben, z.B. 11:

$$W(11) = P(A_{re}A_{re}A_{re}) + P(A_{re}B_{re}A_{re})$$

$$+ P(B_{re}A_{re}A_{re}) + P(B_{re}B_{re}B_{re})$$

$$+ P(A_{re}A_{re}B_{re}) + P(B_{re}B_{re}A_{re})$$

$$+ P(B_{re}A_{re}B_{re}) + P(A_{re}B_{re}B_{re}) \quad (3)$$

Aus diesen vier Diaden lassen sich dann wiederum die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der zehn möglichen Pentaden entwickeln. So gilt z.B. für die Pentade $rmmr$, aufgebaut aus: 12221 und 21112 Sequenzen:

$$W(rmmr) = W(12)W^2(22)W(21)$$

$$+ W(12)W^2(11)W(21) \quad (4)$$

(Exakter Aufbau des Programmes siehe [8]).

Ein prinzipielles Problem, welches bei diesem 16 Parametermodell auftaucht, besteht darin, daß man weniger Daten erhält, als man zur exakten Lösung des Parametersatzes benötigt. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich nur neun Daten (Pentaden) erhalten. Zieht man die Temperaturabhängigkeit der Propenpolymerisationsgeschwindigkeit noch mit hinzu, so erhält man zehn experimentelle Daten. Will man diese zehn experimentellen Daten mit 16 Parametern simulieren, so erhält man nicht nur einen möglichen optimalen Parametersatz, sondern mehrere Parametersätze, welche alle in der Lage sind, die experimentellen Befunde zu simulieren. Dieses bedeutet in letzter Konsequenz, da keine 16 unterschiedlichen Versuchsdaten bestimmbar sind, daß man beim Vorliegen aller 16 möglichen Übergänge, wie sie beim vorliegenden System angenommen werden müssen, keine eindeutige Lösung des Problems angeben kann. Anders liegt der Fall bei Systemen, wo sich die Anzahl der Parameter reduziert. So lassen sich für das $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ -System die Parameter für alle $si-si$ Übergänge sowie die Isomerisierungen ohne Insertion in erster Näherung gegen die verbleibenden 6 Parameter vernachlässigen (gleich null setzen), so daß man ein sechs Parametermodell erhält. Dadurch erhält man sechs Variablen, welche durch neun Gleichungssysteme (aus den experimentellen Pentadenverteilungen) bestimmbar sind, so daß man hier eine exakte Lösung angeben kann.

Zur Prüfung wurde zunächst eine Simulation für ein ideal isotaktisches Polymer durchgeführt. Für ein solches Polymer besitzt die $mmmm$ -Pentade einen Anteil von 100%, alle übrigen Pentaden einen Wert von 0%. Im Idealfall sollten außerdem keine Zwischenisomerisierungen auftreten. Eine durchgeführte Simulation mit diesen Vorgaben liefert als Ergebnis $\alpha_{rr} = 1$ und $\beta_{rr} = 1$, alle übrigen Parameter sind null, wobei die $mmmm$ -Pentade exakt zu 100% gefunden wird und alle übrigen Pentaden zu 0%. Daraus ergibt sich, daß ein ideal isotaktisch arbeitender Katalysator zu 100% Iso-

merisierung mit Propeninsertion, keine Zwischenisomerisierungen und jeweils nur Übergänge von A_{re} nach B_{re} und B_{re} nach A_{re} durchläuft. Betrachtet man z.B. das Energieschema des annähernd idealisotaktisch arbeitenden $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, so sind dort gerade die Zustände A_{re} und B_{re} die energetisch niedrigsten, die Berechnungen stimmen demnach mit dem Energieschema und mit dem Experiment überein.

Für das Polypropen, welches mit $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ -MAO bei 25°C erzeugt wurde, sei hier exemplarisch eine Optimierungsrechnung dargestellt. Sie liefert als einen möglichen Parametersatz: $\alpha_{rr} = 0.34$; $\alpha_{rs} = 0.13$; $\alpha_{sr} = 0.28$; $\alpha_{ss} = 0.19$; $\beta_{rr} = 0.06$; $\beta_{rs} = 0.22$; $\beta_{sr} = 0.16$; $\beta_{ss} = 0.06$; $\varepsilon_{rr} = 0.53$; $\varepsilon_{rs} = 0.00$; $\varepsilon_{sr} = 0.53$; $\varepsilon_{ss} = 0.00$; $\gamma_{rr} = 0.69$; $\gamma_{rs} = 0.03$; $\gamma_{sr} = 0.78$; $\gamma_{ss} = 0.00$.

Es sei nochmals betont, daß dieser Parametersatz nur eine mögliche Lösung zur Anpassung an die experimentelle Pentadenverteilung darstellt. Ist nun der so ermittelte Parametersatz auch physikalisch sinnvoll?

Betrachtet man zunächst den Übergang von A nach B, so bedeuten die ermittelten Parameter, daß zu 53% ein Kettensprung ohne Propeninsertion stattfindet und zu 47% mit. Findet dann eine Isomerisierung mit Insertion statt, so springt die Kette zu 72% aus A_{re} in B_{re} (–4.6 nach –6.0 kcal) und aus A_{si} zu 60% in B_{re} (–5.3 nach –6.0 kcal). In beiden Fällen erfolgt also bevorzugt ein Übergang in den energetisch niedrigeren Zustand. Beim Übergang von Zustand B in A findet zu 75% der Übergang ohne Propeninsertion, zu 25% mit Propeninsertion statt und dann aus B_{re} zu 75% in A_{si} (–6.0 nach –5.3 kcal) und aus B_{si} zu 94% in A_{re} (–5.0 nach –4.6 kcal). Man findet also in 3/4 aller Fälle die vermuteten Zwischenisomerisierungen.

Bei dem Vergleich des Molecular Modellings mit dem Modell darf man die Tatsache nicht außer acht lassen, daß die 16 Modell-Parameter aus der Energiedifferenz zwischen den Aktivierungsenergien der einzelnen Übergänge (Maximum der Energiekurve) resultieren; die Modelling-Berechnungen dagegen beschreiben die Energiedifferenzen zwischen zwei Endzuständen (Minimum der Energiekurve). Daher sind nur bedingt Korrelationen zwischen Modelling und Parametermodell möglich. Insgesamt stehen aber die erhaltenen Ergebnisse in keinem Widerspruch zueinander und liefern auch ein physikalisch sinnvolles Ergebnis.

Denkt man noch einen Schritt weiter und nimmt an, daß die Zwischenisomerisierungen wesentlich schneller als die Koordinierungen des Monomeren verlaufen, so würde dadurch die Propenanlagerung zurückgedrängt. Damit ließe sich die experimentelle Tatsache verstehen, daß die Propenpolymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur in ein Plateau einläuft (entsprechende Arrheniusauftragung siehe [8]). Dieses würde weiterführend dann auch erklären, warum das $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ gegenüber anderen, sterisch gehinderteren, Metallocenen (z.B. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) langsamer

polymerisiert: Es finden viel häufiger Zwischenisomerisierungen als bei anderen Metallocenen statt.

Die Anwendbarkeit dieses Programms wird zur Zeit an interessanten Fallbeispielen geprüft. So sollte es möglich sein, ein Metallocen strukturell so zu konzipieren, daß durch dauernde Isomerisierung nur aus B_{re} heraus ein isotaktisches Polymer produziert wird. Dieses würde man erreichen, indem man die beim $^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ gefundenen Energiedifferenzen durch sterische Einflüsse entsprechend vergrößert.

Solche nicht C_2 -symmetrischen Metallocene könnten das $\text{Me}_2\text{Si}[3\text{-}^1\text{Bu-Cp-Flu}]\text{ZrCl}_2$ [9] und das $^1\text{Pr}[3\text{-}^1\text{Bu-Cp-7-}^1\text{Bu-Ind}]\text{ZrCl}_2$ [10] sein.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß dieses Modell ein weiterer Schritt sowohl zum besseren Verständnis der mechanistischen Vorgänge bei der Metallocenkatalyse ist, als auch eine Möglichkeit einer Verallgemeinerung, einer übergeordneten Beschreibung ist, die einen besonderen Einblick in die Dynamik dieser Systeme gestattet, die bisher zu wenig beachtet wurde.

4. Experimenteller Teil

4.1. Katalysator und Edukte

$^1\text{Pr}[\text{CpInd}]\text{ZrCl}_2$ wurde nach [4,5] synthetisiert. MAO wurde kommerziell von der Fa. Witco als zehn gewichtsprozentige Lösung bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Toluol wurde über Na-K-Legierung vorgetrocknet und mit Natriumaluminiumtetraethyl nachgetrocknet.

4.2. Polymerisationen

Die Polymerisationen werden unter Argon in 250 ml Glasautoklaven (Büchi) durchgeführt. Der Reaktor wird mit Toluol und Methylaluminumoxan gefüllt, thermostatisiert und mit Propen gesättigt (2 bar, Propen nachgereinigt über Molekularsieb 4 Å und NaAlEt_4). Die Metallocenlösung wird 15 min mit einem Teil des Methylaluminumoxans voraktiviert und so über ein Überdruck-Einspritzsystem injiziert, daß ein in-situ-Start garantiert ist. Der Monomergasdruck wird konstant gehalten, indem die verbrauchte Menge Propen kontinuierlich nachgeliefert wird und der Verbrauch an Propen über Massendurchflußmesser registriert wird. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Methanol gestoppt, das Polymer in Methanol gefällt, welches zur Zerstörung von Katalysatorresten mit Salzsäure versetzt ist. Die erhaltenen Polymere werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.3. Polymeranalytik

Die Gewichtsmittelwerte M_w der Molmassen und die Molmasseneinheitlichkeiten wurden mittels Gelper-

meationschromatographie durch Infrarot-Viskositätsdoppeldetektion ermittelt. Die Auswertung erfolgte nach der universellen Kalibrierung nach Benoit mit Polystyrolstandards (Meßbedingungen, 145°C; *o*-Dichlorbenzol, 1 ml min⁻¹).

Die ¹³C-NMR-Spektren der Polypropene wurden auf einem Bruker WM-300-Spektrometer bei 75 MHz vermessen, wobei bei 70°C 600 mg Polymer in 2 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst wurden, dem 1 ml C₂D₂Cl₄ als Lockmittel zugesetzt war.

Literatur

- [1] N. Herfert und G. Fink, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 66 (1993) 157.
- [2] N. Herfert, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1992.
- [3] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello und P. Corradini, *Macromolecules*, 24 (1991) 1784.
- [4] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann und A. Winter, *New J. Chem.*, 14 (1990) 499.
- [5] M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck und A. Winter, *Catalytic Olefin Polymerization, Proc. Int. Symp. on Recent Developments in Olefin Polymerization Catalysts, Tokyo, 23–25 October 1989*, Kodansha, 1990, S. 501 ff.
- [6] A. De Marco, P. Sozzani, G. Di Silvestro und M. Farina, *Macromolecules*, 22 (1989) 2154.
- [7] M. Farina, G. Di Silvestro und P. Sozzani, *Prog. Polym. Sci.*, 16 (1991) 219.
- [8] P. Montag, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1995.
- [9] J.A. Ewen und J.M. Elder, *Eur. Pat. Appl. 537130*, 7 October 1991 (Fina Technology).
- [10] S. Miyaka, N. Kibino, T. Monoi und H. Ohira, *Eur. Pat. Appl. 544308*, 28 November 1991 (Showa-Dako).