UNIVERSITÄT ULM
Abteilung Anorganische Chemie II

Metallocen Polymerisationskatalyse in kompartimentierten Systemen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

Vorgelegt von

Martin Schlögl
aus Augsburg

2003

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Behm
Erstgutachter:	Prof. Dr. Rieger
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Thewalt
Tag der Promotion:	16.10.2003

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Allgemeiner Überblick 5

2.1 Historische Entwicklung 5

2.1.1 Ziegler / Natta Katalysatoren 5

2.1.2 Metallocen Katalysatoren 6

2.1.3 Vergleich von homogener und heterogener Katalyse 7

2.2 Grundlagen der Metallocen katalysierten Polymerisation 9

2.2.1 Mechanismus 9

2.2.2 Katalysatorsymmetrie und Polymertaktizität 14

2.2.3 Struktur - Eigenschafts - Beziehungen 21

2.2.4 Asymmetrische, „dual - side“ Katalysatoren 23

2.2.5 Trägerungsarten von Metallocen Katalysatoren 26

3 Hauptteil 31

3.1 Überblick 31

3.2 Alkoxy-substituierte Metallocene 34

3.2.1 Allgemeines 34

3.2.2 Literaturübersicht: Sauerstoff-substituierte Metallocene 34

3.2.3 Synthesen 37

3.2.4 Polymerisationen 43

3.2.5 Interpretation der Polymerisationsergebnisse 51

3.2.6 Untersuchungen zur Kompartmentbildung 57

3.2.7 Zusammenfassung und Ausblick 61

3.3 Trägerung mittels polymerer Cokatalysatoren 62

3.3.1 Allgemeines 62

3.3.2 Diskussion der Ergebnisse 63

3.3.3 Zusammenfassung 67

3.3.4 Ausblick 68

3.4 Poly(propylen-block-acrylate) via ATRP und PP Makroinitiatoren 70

3.4.1 Allgemeines 70

3.4.2 Grundlagen der ATRP 71

3.4.3 Makroinitiatorsynthese 72

3.4.4 ATRP mit PP Makroinitiatoren 75
3.4.5 Zusammenfassung 78
3.5 Semihydrierte Metallocene 79
3.5.1 Allgemeines 79
3.5.2 Hydrierungsreaktionen 79
3.5.3 Strukturaufklärung 80
3.5.4 Polymerisationsergebnisse 82
3.5.5 Zusammenfassung 85
4 Experimenteller Teil 87
4.1 Allgemeines 87
4.2 Synthesen 87
4.2.1 Im Kapitel 3.2: Alkoxysubstituierte Metallocene 87
4.2.2 Im Kapitel 3.3: Polymerer Cokatalysator 99
4.2.3 Im Kapitel 3.5: Semihydrierte Metallocene 99
4.3 Polymerisationen 100
4.3.1 Allgemeines 100
4.3.2 Im Kapitel 3.2: Alkoxysubstituierte Metallocene 101
4.3.3 Im Kapitel 3.3: Polymerer Cokatalysator 102
4.3.4 Im Kapitel 3.4: Blockcopolymere aus PP und Acrylaten 103
4.3.5 Im Kapitel 3.5: Semihydrierte Metallocene 103
4.4 Röntgenstruktur 105
5 Zusammenfassung 109
6 Summary 115
7 Literaturverzeichnis 119

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
$AlCl_3$	Aluminiumchlorid
Alk	n-Alkyl
$Al(Oct)_3$	Trioctylaluminium
aPP	Ataktisches Polypropylen
ATRP	“Atomic Transfer Radical Polymerization”
BA	n-Butylacrylat
BTDS	1-(2-Bromisobutyryloxy)propyl-tetramethylsiloxan
n-BuLi	n-Butyllithium
$[C_3]$	Propenkonzentration
$CDCl_3$	Deuterochloroform
CD_2Cl_4	1,1,2,2-Tertachlorethan-d_2
CH_2Cl_2	Dichlormethan
Cp	Cyclopentadien
CRP	“Controlled Radical Polymerization”
d	Dublett
DEPT	“Distortionless Enhancement by Polarization Transfer”
DMF	Dimethylformamid
D(Nbpy)	4,4’–di(5-nonyl)-2,2’-bipyridin
EA	Elementaranalyse
EBF	Ethylen(bisfluorenyl)zirkoniumdichlorid
EBI	Ethylen(bisindenyl)zirkoniumdichlorid
Et_2O	Diethylether
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatographische Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	“High density polyethylene”
$HfCl_4$	Hafniumchlorid
HV	Hochvakuum
iPP	Isotaktisches Polypropylen
K_2CO_3	Kaliumcarbonat

LDPE	“Low density polyethylene”
$LiAlH_4$	Lithiumaluminiumhydrid
LLDPE	“Linear low density polyethylene”
M	Metall
m	Multiplett
MAO	Methylaluminoxan
$MgCl_2$	Magnesiumchlorid
Mio.	Million
MMA	Methyl(meth)acrylat
mPP	Mit Metallocenen generiertes Polypropylen
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
M_N	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
$NaBH_4$	Natriumborhydrid
Na_2SO_4	Natriumsulfat
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
p.A.	Zur Analyse
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PFH	Perfluorohexan
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
ppm	“Parts per million”
q	Quartett
s	Singulett
sPP	Syndiotaktisches Polypropylen
t	Triplett
t_p	Polymerisationszeit
TIBA	Triisobutylaluminium
$TiCl_3$	Titanchlorid
TMDS	1,1,3,3-Tetramethyldisilyloxan
TMS	Tetramethylsilan
VCl_3	Vanadiumchlorid
$ZrCl_4$	Zirkoniumchlorid
Z/N	Ziegler / Natta

1 Einleitung

Polyolefine finden in vielen Bereichen des täglichen Lebens, wie etwa in der Verpackungs-, Bau-, oder Automobilindustrie die unterschiedlichsten Anwendungen. Isotaktisches Polypropylen zum Beispiel lässt sich aufgrund der relativ hohen Glastemperatur und seinen thermoplastischen Eigenschaften mittels Schmelzextrusion leicht zu Gebrauchsgegenständen aller Art formen. Die Weltjahresproduktion an Kunststoffen betrug im Jahr 2001 181 Mio. Tonnen (Abb. 1), wovon etwa 53% Polyolefinen entsprechen (Abb. 2). Die industrielle Herstellung erfolgt momentan zum Großteil in einer lösungsmittelfreien Gasphasenreaktion mittels heterogenen Ziegler / Natta Katalysatoren. Dabei ist ein Recycling durch pyrolytische Monomerrückgewinnung prinzipiell möglich.

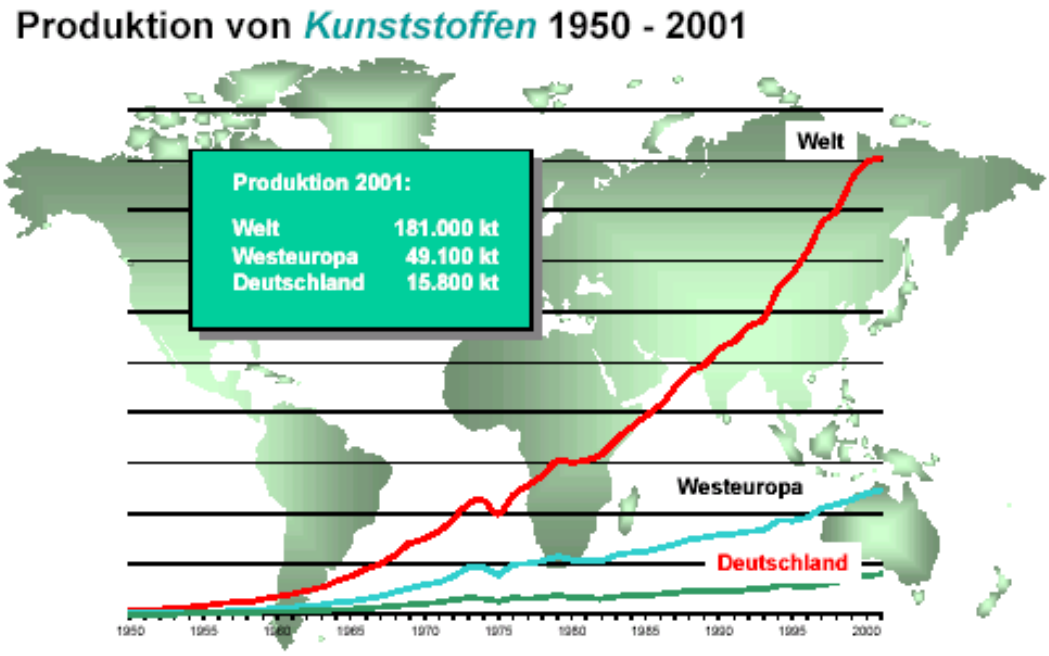


Abb. 1 Kunststoffproduktion in den Jahren 1950-2001.[1]

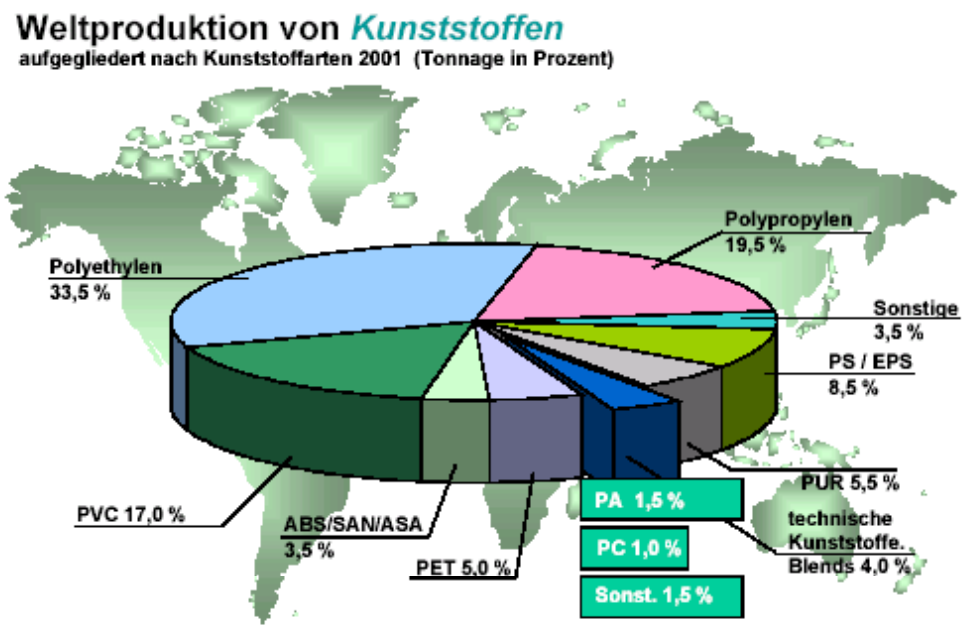


Abb. 2 Weltproduktion, gegliedert nach Kunststoffarten 2001.[1]

Ein aktuelles Problem der Plastikmüllwiederverwertung liegt unter anderem in der Verwendung unterschiedlichster Materialien mit verschiedensten Monomeren. So fielen 1999 in Deutschland ca. 4 Mio. Tonnen Kunststoffabfälle an. Davon waren 60-65% Polyolefine, 15-20% Polystyrol, 5-10% Polyvinylchlorid und ca. 15% andere Kunststoffe. Diese Polymergemische müssten für eine vollständige Wiederverwertung zeitaufwendig und kostenintensiv getrennt werden. Ein viel besserer Lösungsansatz ist es, möglichst viele Kunststoffeigenschaften aus ein und demselben Monomer zu generieren. Nach der Pyrolyse des resultierenden Plastikmülls hätte man dann zu 100% das Edukt zur Verfügung, welches sich wieder in neue Produkte umsetzen ließe. Die metallocen-katalysierte Polymerisation von Propen stellt hierfür ein ideales System dar, da dort eine außerordentliche Vielzahl von Materialeigenschaften gezielt durch Beeinflussung der Polymermikrostruktur auf molekularer Ebene gesteuert werden kann. Dadurch lassen sich, der jeweiligen Verwendung genauestens adaptierbare Polymermaterialeigen-schaften generieren.

Hinsichtlich der industriellen Anwendung dieser, an sich homogenen Systeme, bzw. dem Austausch von bestehenden Z/N Katalysatoren in Richtung Komplexkatalysatoren, ist eine Anpassung an bestehende Prozesse essentiell. Ein Hauptziel dieser Doktorarbeit bestand darin, Konzepte zur Immobilisierung und Kompartimentierung der Metallocenkatalysatoren zu entwickeln, die die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse vereinen, bzw. mit denen neue Polymere mit neuen Eigenschaftsprofilen zugänglich sind.

2 Allgemeiner Überblick

2.1 Historische Entwicklung

Es lassen sich prinzipiell zwei Arten der α-Olefinpolymerisationskatalyse unterscheiden. In den 50er Jahren wurde von Ziegler und Natta ein heterogen ablaufender Prozess gefunden, bei der die Polymerisation an der Oberfläche fester Katalysatorpatikel stattfindet. Ab etwa 1980 entwickelte sich parallel dazu eine auf Metallocenkomplexen basierende, homogene Katalyse.

2.1.1 Ziegler / Natta Katalysatoren

In der geschichtlichen Entwicklung dieses Katalysatortyps lassen sich vier Generationen unterscheiden:

I. *Karl Ziegler*[2] entdeckte 1953, dass sich Ethen in Anwesenheit von $TiCl_4$ und $AlEt_2Cl$ oligomerisieren lässt. Er nannte diese Reaktion „Aufbaureaktion“.[3] Ein Jahr später gelang *Giuilio Natta*[4] zum ersten Mal die Synthese und Charakterisierung von isotaktischem, kristallinem Polypropylen durch Verwendung von $TiCl_3$ und Aluminiumtrialkylen. Er war auch der Erste, der mit Hilfe von Vanadium - Katalysatoren (z.B.: $VCl_3/AlEt_2Cl$) syndiotaktisches PP erhielt.[5] Für diese Errungenschaften wurde *Ziegler* und *Natta* 1963 der Nobelpreis für Chemie verliehen.[6,7] Bei diesen Systemen spricht man von Katalysatoren der ersten Generation.
II. Die zweite Generation der Ziegler / Natta - Katalysatoren beinhaltet die zusätzliche Verwendung von Elektronendonatoren wie Ester, Ether oder Amine. Dadurch wird sowohl die Aktivität, als auch die Stereoregularität gesteigert.[8]
III. Eine neue Ära der heterogenen Olefinpolymerisation begann mit der Verwendung von Magnesiumdichlorid als Trägermaterial. $TiCl_3$ in der γ-Modifikation hat eine isotype Kristallstruktur und kann sehr leicht in das $MgCl_2$ -

Wirtsgitter eingebaut werden. Dabei werden die Titan - Katalysatorzentren an der Oberfläche des $MgCl_2$ fixiert. Zugabe von externen und internen Donatoren[9,10] ermöglicht die Synthese von isotaktischem Polypropylen in hohen Aktivitäten und ohne nachträgliche Reinigungsschritte in einem heterogenen Prozess.[11]

IV. Stand der Technik ist eine Gasphasenreaktion mit sphärischen Katalysatortemplaten, bei der eine Steuerung der Polymerpartikelmorphologie erreicht wird.[12] Man erhält Polypropylenkügelchen mit Durchmessern im Millimeterbereich, die einem makroskopischen Abbild der Katalysatormorphologie entsprechen.

2.1.2 Metallocen Katalysatoren

Metallocene dienten ursprünglich als Modellsubstanzen zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus der heterogen Ziegler / Natta - Katalysatoren. Schon Ende der fünfziger Jahre entwickelten *Natta*[13] und *Breslow*[14] Systeme wie Cp_2TiCl_2 / $AlEt_2Cl$, die Ethen mit relativ geringen Aktivitäten in homogener Lösung polymerisieren. Eine deutliche Erhöhung wurde 1973 durch *Reichert* beim System Cp_2ZrCl_2 / $Al(CH_3)_3$ und Spuren von H_2O gefunden.[15] Durch teilweise Hydrolyse von $[AlMe_3]_2$ entsteht ein Gemisch aus linearen oder zyklisch aufgebauten Oligomeren mit der formalen Zusammensetzung $[-Al(CH_3)-O-]_n$ (n = 15–20) und einer Molmasse von ca. 1000 g / mol, das als MAO („Methylaluminoxan“) bezeichnet wird (Abb. 3).[16,17]

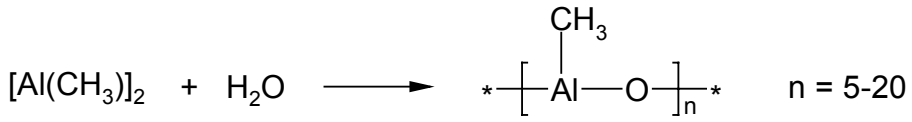
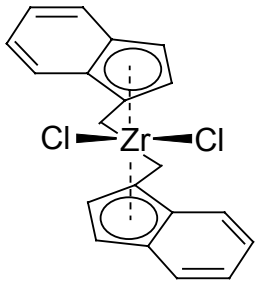


Abb. 3 Synthese von MAO.

In das Blickfeld der Industrie kamen die Metallocene erst Anfang der 80er Jahre durch eine Entdeckung von *Sinn* und *Kaminsky*.[18] Sie verwendeten $Cp_2Zr(CH_3)_2$ und partiell hydrolysiertes Trimethylaluminium als Cokatalysator und waren damit in der Lage, Ethen mit sehr hohen Aktivitäten zu polymerisieren. Mit über 500 kg PE pro mmol

Zirkonium und pro Stunde wurden die konventionellen Heterogenkatalysatoren um ein Vielfaches übertroffen. Propen konnte nur mit mäßigen Ausbeuten ataktisch, unter Ausbildung von Trimeren und Tetrameren umgesetzt werden. Der Durchbruch gelang Anfang der 80er Jahre durch *Brintzinger*[19] mit der Synthese von stereorigiden Metallocenkatalysatoren, sogenannten „ansa - Metallocenen“ (lat.: ansa = „der Henkel“), bei denen die beiden π -Ligandenfragmente durch eine Brücke miteinander verbunden sind (Abb. 4).



Brintzinger

Abb. 4 1,2-[Bis-indenylethan] zirkonocendichlorid.

Das Ligandensystem wird dabei in seiner Beweglichkeit stark eingeschränkt und die Geometrie um das Zentralatom fixiert. Mit diesen Katalysatortypen gelang es *Ewen*[20] und *Kaminsky*[21] unabhängig voneinander, isotaktisches Polypropylen zu synthetisieren. Syndiotaktisches PP wurde zum ersten Mal 1988 durch *Ewen* und *Razavi*[22] mit hoher Aktivität und Stereoregularität hergestellt.[28]

2.1.3 Vergleich von homogener und heterogener Katalyse

Der Vorteil von Metallocenkatalysatoren ist ihre genau definierte und einheitliche Struktur („single-site“ Katalysatoren), während im Gegensatz dazu die heterogenen Katalysatortypen immer eine nie zu unterdrückende, strukturelle Diversität aufweisen. Zusammen mit ihrer Löslichkeit („homogene Katalyse“) ist das die Voraussetzung für eine genaue analytische Untersuchung des Polymerisationsmechanismus. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch gezieltes Katalysatordesign eine optimale strukturelle und elektronische Anpassung zu erreichen.[23]

Der Großteil der industriell produzierten Poly-α-Olefine beruht auch heute noch vornehmlich auf klassischen $MgCl_2$ geträgerten Ziegler/Natta Katalysatoren, oder auf Chrom (SiO_2 oder Al_2O_3 Träger) basierenden Systemen („Phillips Katalysatoren“).[24] Das erste, mit Metallocenen produzierte Polypropylen wurde 1995 von Exxon unter dem Namen „Achieve“ auf den Markt gebracht und stellte den Anfangsschritt in Richtung einer neuen Katalysatorgeneration dar.[25] Nur zwei Jahre später kommerzialisierte die Firma Targor GmbH Metallocen basierendes PP.[26] Verwendet wird hierbei eine, an bestehende Gasphasen oder „slurry“ Prozesse adaptierte, „drop-in“ Technologie, bei der geträgerte Metallocenkatalysatorpartikel in den Reaktionsbehälter eingeführt werden, und dort gezielt das Wachstum größerer Polymerpartikel steuern.[27] Dies kann zu einer beschleunigten Verdrängung heterogener Z/N Katalysatoren führen. Neutrale Schätzungen sagen für das Jahr 2010 voraus, dass 20% des Standard PP mit solchen Systemen hergestellt werden.[63] Dabei werden im Prinzip die Vorteile der homogenen Metallocenpolymerisation (wie leicht zu bewerkstelligende Katalysatoroptimierung durch Veränderung der Ligandenstruktur, Kontrollierbarkeit der Polymermikrostruktur, Inkorporation von Comonomeren, hohe Aktivität, hohe strukturelle Einheitlichkeit und folglich geringe Polymer Polydispersität) mit denen der heterogenen Katalyse (wie Kontrolle der Morphologie, geringes Reaktor-„fouling“, steuerbare Partikelgröße) vereinigt.

2.2 Grundlagen der Metallocen katalysierten Polymerisation [28]

2.2.1 Mechanismus

2.2.1.1 Die aktive Spezies: Rolle des Cokatalysators

Die eigentlich polymerisationsaktive Spezies entspricht einem 14-Elektronen Methylkation des Typs $[Cp_2MCH_3]^+$ mit einer freien Koordinationsstelle.[29] Innerhalb einer Aktivierung mit MAO („Metylaluminoxan“) besteht die Rolle des Lewis-sauren Cokatalysators darin, zunächst das Metallocendichlorid zu methylieren (**a**) und anschließend durch Abstraktion einen CH_3 - Gruppe ein Alkylkation des Typs $[Cp_2MCH_3]^+$ (**b**) zu erzeugen (Abb. 5). Das verbleibende MAO - Anion ist ein großes, weiches Gegenion mit geringer Koordinationsneigung.[30,31]

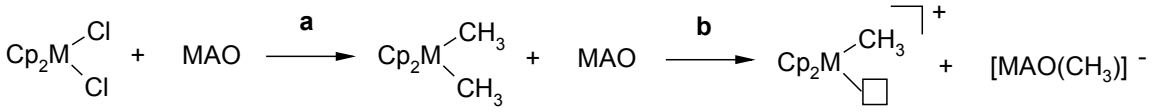


Abb. 5 Synthese der katalytisch aktiven Spezies.

Heutzutage konzentriert sich die Forschung auf Boran oder Borat Cokatalysatoren, die bei der Aktivierung nicht- oder gering-koordinierende Borat Gegenionen generieren. Diese können im Vergleich zu MAO in geringeren Überschüssen eingesetzt werden.[32,124] *Landis et al.*[33] konnten durch kinetische Untersuchungen zeigen, dass im Falle der Borataktivierung alle Zentren aktiviert werden, während bei der Aktivierung mit MAO stets nur ein Bruchteil in aktivierter Form vorliegt. Dadurch lassen sich sowohl die Aktivitäten als auch die Molekulargewichte erheblich steigern. Von einer Dialkylmetallocenspezies wird dabei ein Alkylanion abstrahiert, und so die polymerisationsaktive, kationische, 14-Elektronenspezies generiert. Diese wird entweder in einem vorhergehenden Schritt (vornehmlich mit Methyllithium aus dem

korrespondierenden Dichlorometallocen), oder in situ mit TIBA (zur Diisobutylspezies[34]) synthetisiert (Abb. 6). Die Dialkylmetallocene können zum einen reversibel in einer Gleichgewichtsreaktion mit Boranen aktiviert (Abb. 6: **a**), oder irreversibel mit Ammonium- oder Carbenium-Boraten in die polymerisationsaktive Spezies überführt werden (Abb. 6: **b**). Der quantitative Umsatz beruht dort auf der Bildung einer stabilen, kovalenten C-C oder C-N Bindung.

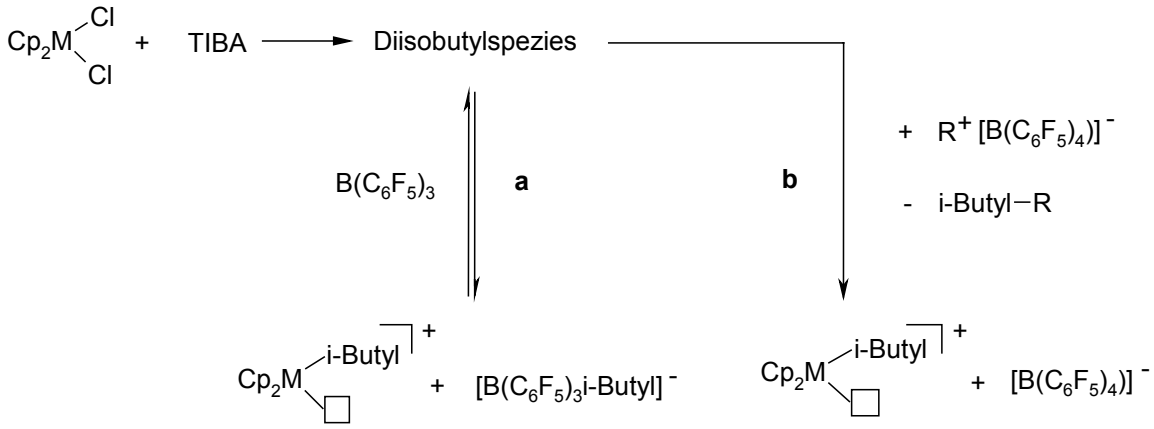


*Abb. 6 In situ Aktivierung mit Boranen **a** oder Boraten **b**.*

2.2.1.2 Monomeranlagerung und Insertionsmechanismus

Das von *Cossée et al.*[35] ursprünglich für heterogene Titansysteme entwickelte Modell dient als mechanistische Grundlage für metallocenkatalysierte Olefinpolymerisationen (Abb. 7: „Cossée - Arlman - Mechanismus“).[36]

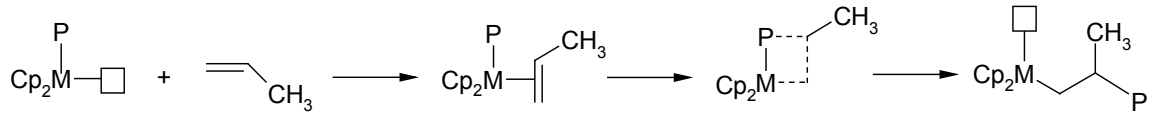


Abb. 7 Cossée - Arlman – Mechanismus.

An die freie Koordinationsstelle des kationischen 14 Elektronenkomplexes kann sich ein Monomer anlagern. Dabei bildet sich in einer reversiblen Reaktion ein kationischer

16 Elektronen π-Komplex. Anschließend erfolgt über einen vieratomigen Übergangszustand das Einschieben des Monomers in die Metall - Kohlenstoff - Bindung. Nach diesem Insertionsschritt hat die um ein Glied verlängerte Polymerkette einen Platzwechsel zwischen zwei Koordinationsstellen vollzogen. Durch erneute Koordinierung eines Monomers mit anschließender Insertion erfolgt ein sukzessives Wachsen der Kette.

Ein verfeinertes Modell nach *Green* und *Roney*[37] beinhaltet zusätzlich eine oxidative 1,2-H-Verschiebung von der Polymerkette zum Metallzentrum. Dabei entsteht eine Alkyliden-Hydrid-Spezies, die mit dem koordinierten Monomer einen viergliedrigen Metallacyclus bildet. Für d^0 Komplexe stehen allerdings keine d-Elektronen für eine formale oxidative Additionsreaktion zur Verfügung, deswegen wurde der Mechanismus unter Einbeziehung stabilisierender α-agostischer Wechselwirkungen modifiziert (Abb. 8).[38]

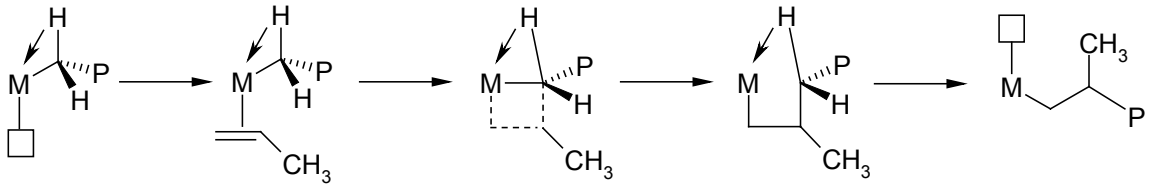


Abb. 8 Modifizierter Green-Roney Mechanismus.

Durch die strukturelle Einheitlichkeit der aktiven Spezies ergeben sich im Unterschied zur heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse enge Molekulargewichtsverteilungen der produzierten Polymere. Während Polyolefine, die durch heterogene Katalysatoren erhalten werden, Polydispersitäten von $M_w/M_n \approx 5\text{-}10$ aufweisen, ergeben Metallocenkatalysatoren eine PD von $M_w/M_n \approx 2\text{-}4$.[39] Ein Wert von 2 impliziert eine definierte und strukturell identische Katalysatorspezies mit festen Kettenwachstums- und Kettenabbruchsgeschwindigkeiten.[40]

Die Monomerinsertion erfolgt in der Regel stereoselektiv durch eine 1,2-Insertion. („1“ entspricht der Methylengruppe des Propens, „2“ dem methylsubstituierten C–Atom) Abhängig von der Koordination des Monomers (siehe: vieratomiger Übergangszustand in Abb. 7, Abb. 8) können in verschiedenen Fällen in der Kette Regiofehler wie 1,3-Insertion oder 2,1-Verknüpfungen auftreten.[41,42]

2.2.1.3 Abbruchreaktionen

Es lassen sich vier Arten von Abbruchmechanismen unterscheiden, die über unterschiedlich auftretende Polymerendgruppen mittels NMR unterschieden werden können.[43] Im strengen Sinne handelt es sich dabei um Übertragungsreaktionen. Es erfolgt zwar ein Abbruch innerhalb einer Kette, das aktive Zentrum wird dabei aber nicht zerstört, sondern es ist ein Neustart einer anderen Kette möglich.

a) β - H - Eliminierung:

Hier wird ein Wasserstoffatom des β - Kohlenstoffatoms auf das Metallatom übertragen. Es resultiert eine Vinylidenendgruppe am Polymer und eine Metall - Hydridbindung. Nach erneuter Monomerkomplexierung und 1,2 - Insertion erhält man eine n - Propylendgruppe (Abb. 9).

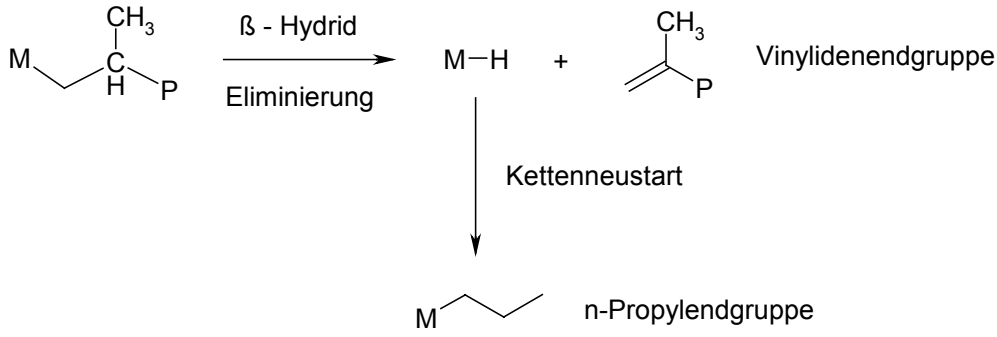


Abb. 9 Schematische Darstellung einer β - H⁻ - Eliminierung.

b) β - Methyl - Eliminierung:

In diesem Fall wird die Methylgruppe des β - Kohlenstoffatoms auf das Metallatom übertragen. Es bilden sich eine Vinylendgruppe und eine Isobutylendgruppe. Das resultierende Polymer kann durch die Vinylendgruppe wieder als α- Olefin aufgefasst werden, das heißt, es erfolgt die Ausbildung eines sogenannten Makromonomers, welches wieder in eine Kette einpolymerisiert werden kann. Alle anderen, durch sonstige Abbruchsmechanismen gebildeten, olefinterminierten Polymere sind dazu nicht in der Lage (Abb. 10).

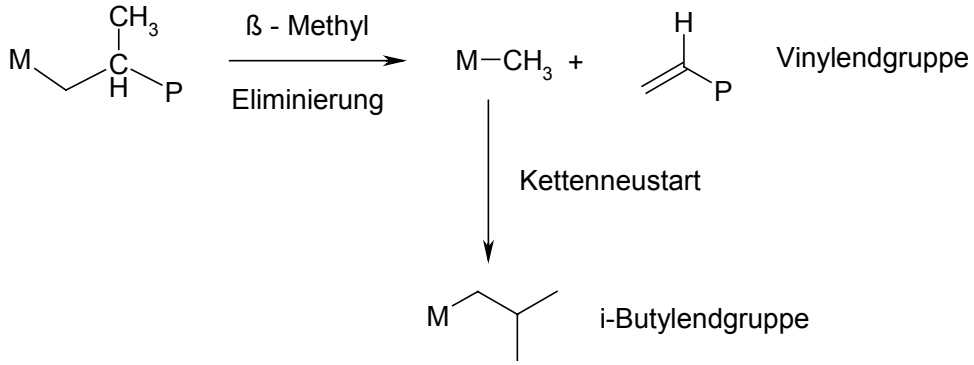


Abb. 10 Schematische Darstellung einer β - Methyl – Eliminierung.

c) Transfer zum Aluminium:

Die Kettenübertragung auf Aluminiumzentren findet vor allem bei hohen Al / Zr - Verhältnissen (d.h. vor allem bei der MAO Aktivierung), bzw. bei einer erhöhten räumlichen Nähe zueinander (vgl.: Kapitel 3.2) statt. Es resultieren Isopropylendgruppen und Endgruppen die entsprechende Alkylreste der Aluminiumalkyle beinhalten.

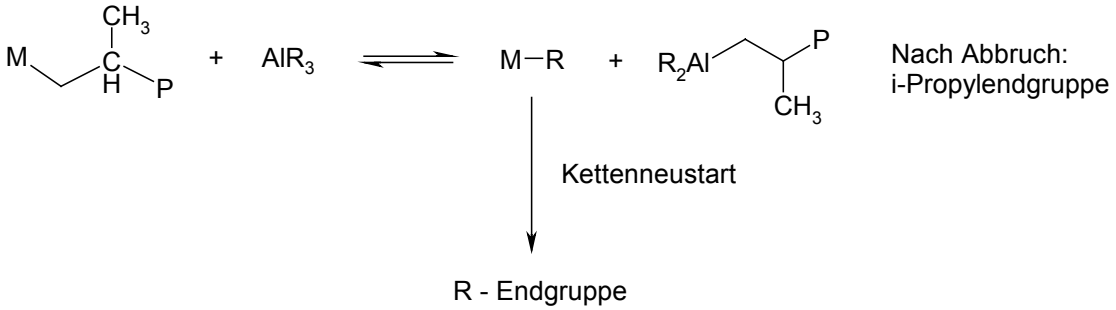


Abb. 11 Schematische Darstellung des Kettentransfers zum Aluminium.

d) Transfer zum Monomer:

Als Konkurrenzreaktion zur Insertion bildet sich hier nach einer β - Hydridabstraktion am Polymerrest nicht das Metallhydrid, sondern eine n - Propylendgruppe bzw. eine Vinylidenendgruppe (Abb. 12). Man erhält die gleiche Art Endgruppen wie im Fall a). Beim Kettenabbruch durch Transfer zum Monomer ist die Abbruchsgeschwindigkeit jedoch von der Monomerkonzentration abhängig. Je größer die Propenkonzentration ist,

desto höher ist die Koordinationswahrscheinlichkeit am Komplex und desto eher erfolgt eine Hydridübertragung zum Monomer.

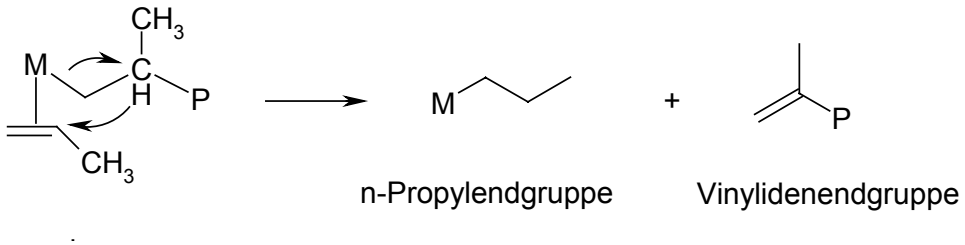


Abb. 12 Schematische Darstellung des Kettentransfers zum Monomer.

2.2.2 Katalysatorsymmetrie und Polymertaktizität

Die Taktizität spiegelt die relative Anordnungsweise einer Methylgruppe im Vergleich zu den benachbarten CH_3-Gruppen in einer Polypropylenkette wieder. Dabei existieren drei Grenzfälle: Bei isotaktischem Polypropylen sind die Propeneinheiten so verknüpft, dass die Methylgruppen entlang der entfalteten Kette zur gleichen Seite zeigen. In syndiotaktischem PP sind die Methylgruppen streng alternierend angeordnet. Bei ataktischem PP erfolgt die Verknüpfung vollständig unregelmäßig. Die Art des Monomereinbaus geschieht also sowohl mit einer definierten Regioregularität (vgl. Kapitel: 2.2.1.2), als auch mit einer, von der Katalysatorgeometrie abhängigen Stereoregularität.[44]

Diese unterschiedliche Ausbildung der Primärstruktur einer Polymerkette bestimmt die Art der Sekundär- und Tertiärstruktur, die wiederum für die makroskopischen Eigenschaften des Polymers, wie Schmelzpunkt, Härte, Elastizität oder Transparenz verantwortlich sind. So ist die bis zu 60 %ige Kristallinität von isotaktischem PP durch die regelmäßige Anordnung der Methylgruppen und der daraus folgenden Helixstruktur (Sekundärstruktur) begründet. Diese Helices können sich parallel zueinander ausrichten (Tertiärstruktur), was eine Kristallisation ermöglicht.

Die Bestimmung der Polymertaktizität wird im allgemeinen über ^{13}C-Hochtemperatur NMR Spektroskopie bewerkstelligt.[45] Ab ca. 80°C erfolgt die Kettensegmentbewegung so schnell, dass sich eventuelle Anisotropieeffekte im Mittel aufheben. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen eines Polypropylensubstrates hängt von der relativen

geometrischen Orientierung der Nachbarmethylgruppen ab. Betrachtet man in einer PP-Kette die Minimaleinheit von zwei insertierten Monomeren („Dyaden“), so können die zwei Stereozentren zwei gleiche oder zwei unterschiedliche Absolutkonfigurationen besitzen (siehe: Abb. 13). Wenn die Methylgruppen zueinander die gleiche Orientierung haben, resultiert eine m - Dyade (m = meso). Im anderen Fall ergibt sich eine r - Dyade (r = racemisch). Vollständig isotaktisches Poyproylen besteht nur aus m - Dyaden, syndiotaktisches PP nur aus r - Dyaden.



m - Dyade r - Dyade

Abb. 13 Mögliche Dyaden in einer Polypropylenkette.

Jedem Methylgruppensignal kann nun eines von zehn möglichen Pentadenmustern zugeordnet werden (Abb. 14). Der Grad der Isotaktizität wird durch das Verhältnis des Integrals der [mmmm] Pentade zur Integralsumme aller Pentaden angegeben.

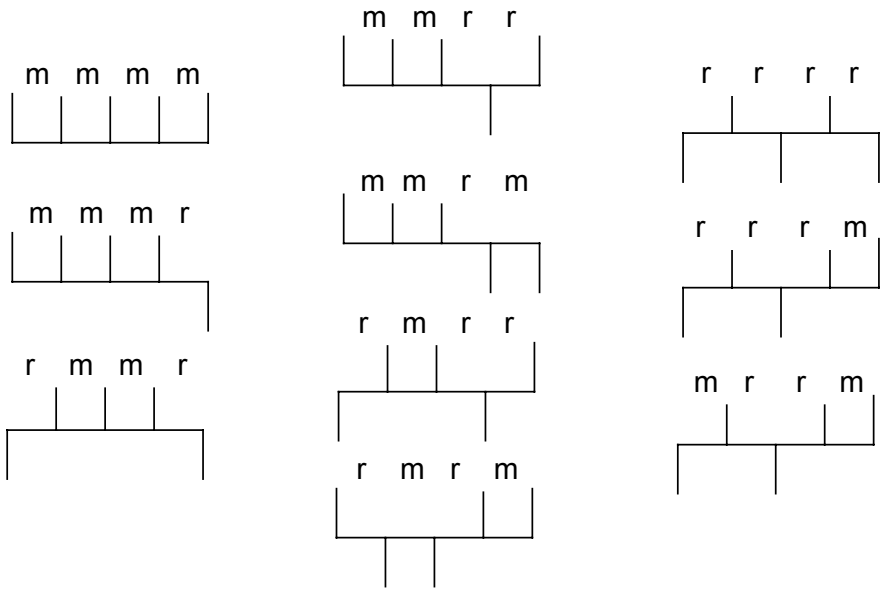


Abb. 14 Mögliche Pentaden.

Der stereoreguläre Aufbau der Polymerkette wird durch die Symmetrie des Metallocens bestimmt und hängt von der Fähigkeit des katalytischen Zentrums ab, zwischen den beiden prochiralen Seiten des Propens unterscheiden zu können. Es können diverse Katalysatorsymmetrien klassifiziert werden, die zu verschiedenen Taktizitäten führen (Abb. 15). Bei Polymerisationen mit C_2-symmetrischen Strukturen (**a**) wird ein isotaktisches Polymer erhalten, bei dem die relative Anordnung der Methylgruppen immer gleichgerichtet ist. C_S-Symmetrien (**b**) induzieren die Ausbildung von syndiotaktischem Material, das eine alternierende Abfolge der Methylreste beinhaltet. Mit unsymmetrischen Komplexkatalysatoren lassen sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Polypropylenmaterialien generieren. Es können hemiisotaktische Strukturen (**c**) erhalten werden, bei denen jede zweite Gruppe isotaktisch ausgerichtet ist, und die dazwischen Liegenden unstereoselektiv eingebaut werden. Mit den in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Systemen[80,81] (**d**) lassen sich isotaktische Materialien mit einer variabel einstellbaren Anzahl an isolierten Stereofehlern synthetisieren (siehe: Kapitel 2.2.4). Ataktische Polymermikrostrukturen erhält man vornehmlich mit unverbrückten Komplexen (**e**), da hier im Gegensatz zu den ansa-Metallocenen keine räumliche Fixierung der Ligandenfragmente erfolgt, und so kein stereoselektiver Monomereinbau möglich ist.[46]

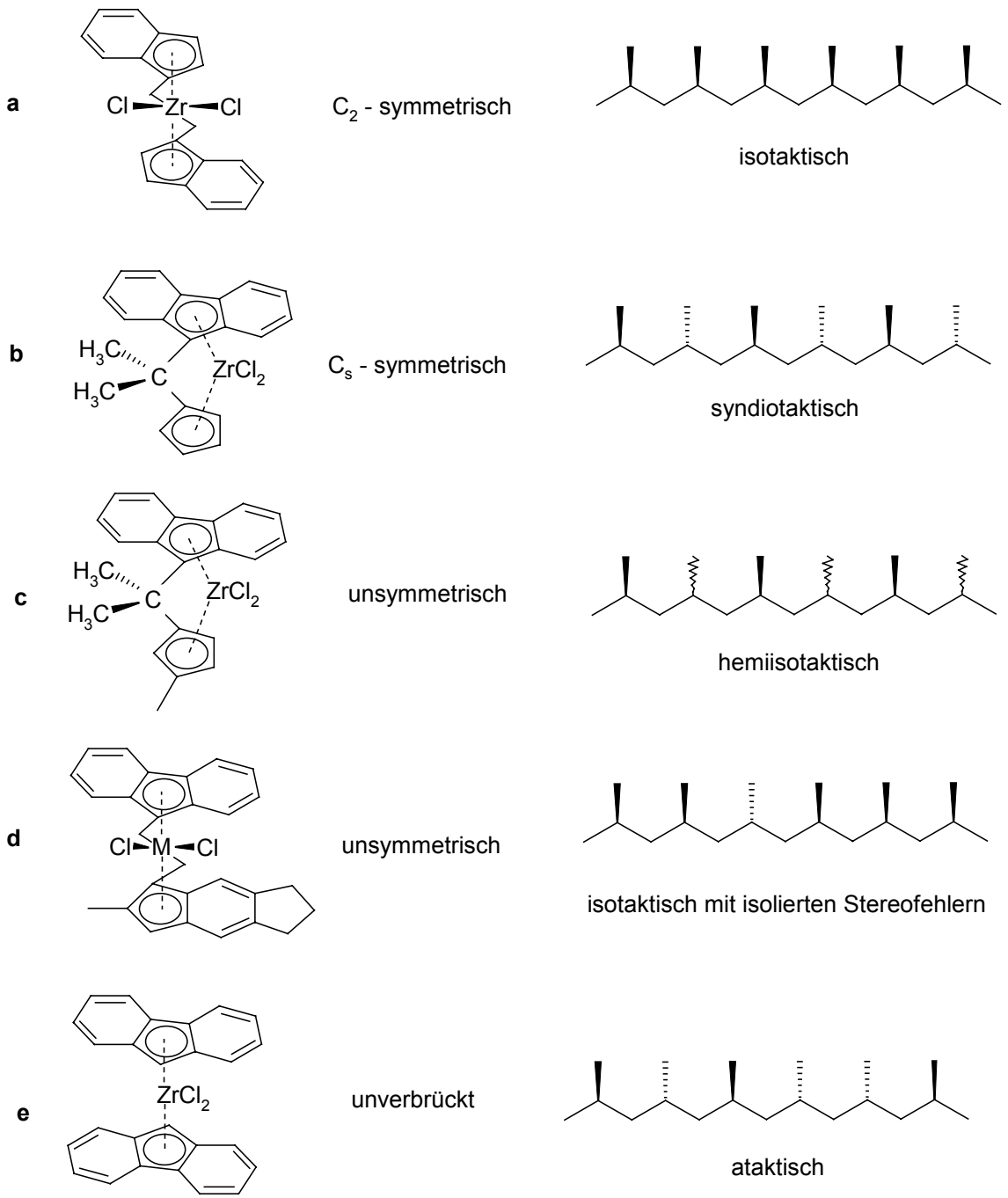
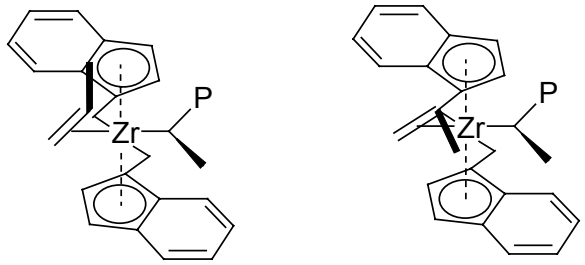


Abb. 15 Beispiele verschiedener Katalysatorsymmetrien und resultierende PP Mikrostrukturen.

C_2 - Symmetrie:

Bei C_2 - symmetrischen Katalysatoren existieren prinzipiell zwei unterschiedliche Metallocen - Olefinkomplexe (Abb. 16). Struktur (**a**) ist aus sterischen Gründen energetisch begünstigt, da sich die Methylgruppe des Propens hier bezüglich der β - Methylgruppe der Polymerkette in trans - Stellung befindet. Bei Struktur (**b**) liegen die beiden Methylgruppen in cis - Stellung zueinander vor, und sind aus energetischer Sichtweise ungünstiger.



a: günstig **b**: ungünstig

Abb. 16 Mögliche C_2 - symmetrische Metallocen – Olefinkomplexe.

Das komplexierte Monomer ist somit geometrisch genau fixiert. Kommt es zur Insertion, so erfährt ein neu angelagertes Monomer durch den Platzwechsel der Polymerkette aufgrund der C_2 - Symmetrie exakt die gleiche sterische Umgebung. Die Folge davon ist nach Wiederholung dieses Koordinations-Insertions–Zyklus der Aufbau einer isotaktischen Polymermikrostruktur (Abb. 17).

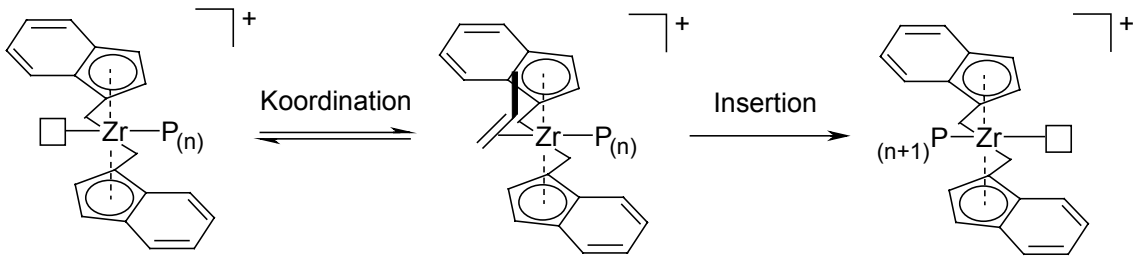


Abb. 17 Koordinations-Insertions-Zyklus bei C_2 -symmetrischen Komplexen.

C_S - Symmetrie:

Analog lässt sich der Aufbau syndiotaktischer Ketten mittels C_S - symmetrischen Katalysatorgeometrien ableiten. Die Anwesenheit einer vertikalen Spiegelebene im Molekül bewirkt eine zueinander spiegelbildliche Anordnung der Monomere an den beiden Koordinationsstellen, wodurch eine alternierende Stereoselektivität erreicht wird (Abb. 18).

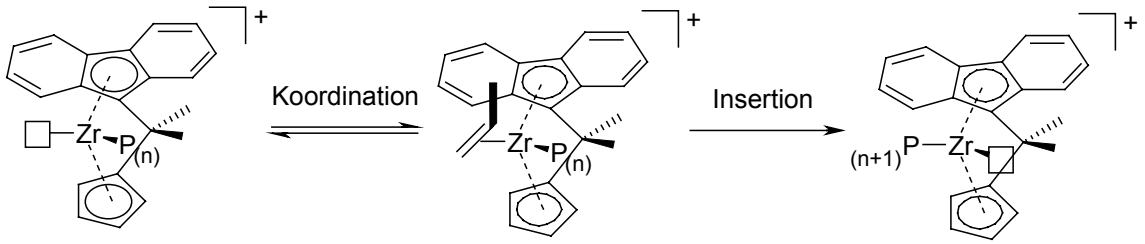


Abb. 18 Koordinations-Insertions-Zyklus bei C_S - symmetrischen Komplexen.

Unsymmetrische Metallocene

C_1-symmetrische Strukturen besitzen zwei unterschiedlich substituierte Koordinationsseiten mit verschiedenen Stereoselektivitäten. Bei der Verwendung von Katalysator $Me_2C(3\text{-}MeC_5H_4)(9\text{-fluorenyl})ZrCl_2$ (Abb. 15; **c**) erhält man hemiisotaktisches Polypropylen, da dieser Komplex eine stereoselektive und eine nichtstereoselektive Seite enthält.[47] Dadurch entsteht ein Polymer, in dem jede zweite Einheit identisch konfiguriert ist, während die Ausrichtung der dazwischen liegenden stereogenen Zentren zufällig verteilt ist. Durch die Blockierung einer Koordinationsstelle mit einer t-Butylgruppe wird wieder isotaktisches Polypropylen erhalten, da die Polymerkette die sterisch weniger gehinderte Seite bevorzugt, und so die Monomerinsertion immer an der gleichen, selektiven Koordinationsstelle erfolgt.[48] (Für eine detaillierte mechanistische Diskussion der asymmetrischen, „dual-side“ Katalysatoren (Abb. 15: **d**), siehe: Kapitel 2.2.4.)

Zusätzliche Faktoren für die Ausbildung der Taktizität:

Der stereoselektive Aufbau der Kette kann prinzipiell durch zwei Faktoren bestimmt werden. Die eine Möglichkeit ist die Determinierung der Taktizität durch die vorliegende Katalysatorgeometrie („enantiomorphic site control“). Zum anderen kann die Weitergabe der chiralen Information auch über die wachsende Polymerkette am aktiven Zentrum („chain end control“) erfolgen. Beide Mechanismen sind je nach Art des Systems und je nach Polymerisationstemperatur unterschiedlich stark ausgeprägt. Oberhalb der Raumtemperatur beeinflusst überwiegend die Katalysatorstruktur die Stereoselektivität, während bei tiefen Temperaturen zunehmend auch die Kettenendkontrolle an Bedeutung gewinnen kann.[49] Bemerkbar macht sich dies vor allem beim Einbau von Stereofehlern. So kommt es bei isotaktischen Polymeren im Falle von katalysatorkontrolliertem Einbau zu isolierten Fehlstellen, während bei Kettenendkontrolle ein einmal begangener Fehler propagiert wird. Hier resultieren block-isotaktische Strukturen. Das Fehlerpentaden Verhältnis von mmmr:mmrr:mmrm:mrrm beträgt hier 1:0:1:0, während bei einer Stereokontrolle durch das Katalysatorzentrum eine Verteilung von mmmr:mmrr:mrrm = 2:2:1 anzutreffen ist.[50]

2.2.3 Struktur - Eigenschafts - Beziehungen

Zusätzlich zur Steuerung der Polymermikrostruktur ist eine weitere Optimierung der Metallocenkomplexe in Richtung Verbesserung der Katalysatoraktivitäten oder Molekulargewichte möglich. Durch Variation der Zentralatome, der Brückenatome oder des Substituentenmusters lassen sich diese Parameter gezielt verbessern. Daraus können definiert makroskopische Polymereigenschaften in Hinblick auf eine technische Anwendung verändert werden. Die Substitution von Zirkonocen durch strukturanaloge Hafniumderivate kann, bei der Verwendung von $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ als Cokatalysator, Polymere mit deutlich höheren Molmassen und Aktivitäten ergeben.[51]

Wegweisende Arbeiten zum „fine - tuning“ eines Katalysatorgrundgerüsts zur Optimierung der Polymerisationseigenschaften wurden von *Spaleck et al*.[52] vorgestellt. Dabei wurden die verschiedensten Substituentenmuster in ein verbrücktes Bisindenylzirkonocen Katalysatorsystem (Abb. 19) eingefügt und deren Einflüsse auf die resultierenden Polymerisationseigenschaften bestimmt. Die dort gefundenen Zusammenhänge lassen sich auch auf andere Systeme extrapolieren.

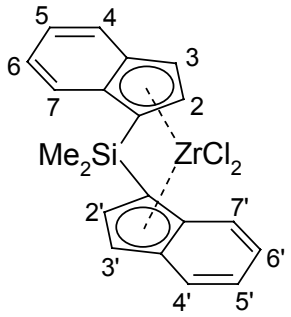


Abb. 19 Grundgerüst des dimethylsilyl - verbrückten Bis(indenyl)zirkonocendichlorids.

Ein wesentlicher Schritt zur Katalysatoroptimierung war die Einführung einer Methylgruppe in 2,2’ - Stellung, die einen Kettenabbruch durch β-Hydrideliminierung verringert.[53] Daraus resultiert eine Erhöhung der Molekulargewichte um Faktor 10, sowie eine deutlich verbesserte Polymerisotaktizität. Begründen lässt sich dies mit einer Kombination aus sterischen und elektronischen Ursachen. Der Einbau einer elektronenschiebenden Methylgruppe bewirkt zum einen eine Verringerung der Lewis - Azidität des Zirkoniumions, was die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs verkleinert,

und so höhere M_W's erzeugt werden können. Zum anderen tragen Substituenten in 2,2' - Stellung durch Wechselwirkung mit den Brückenatomen zu einer erhöhten Starrheit des Katalysatorgerüsts bei. Dadurch kommt es zu einer Steigerung der Stereoregularität und mit der Abnahme der Stereofehler in der Kette auch zu einem erhöhten Polymerschmelzpunkt. Zusätzliche Experimente ergaben, dass auch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie Isopropylgruppen in 4,4' - Stellung die Katalysatoraktivität erhöhen können. Erklärbar ist dies durch die verringerte Ausbildung einer postulierten, polymerisationsaktiven, dimeren Spezies (Abb. 20). Diese kann in einer Gleichgewichtsreaktion aus zwei singulär vorliegenden, kationischen Monoalkylspezies gebildet werden.[28a,54]

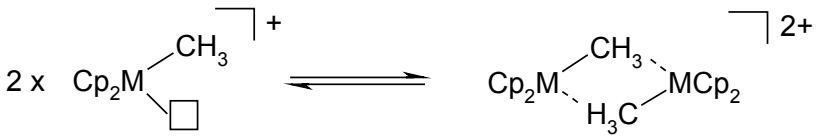


Abb. 20 Gleichgewicht zwischen der polymerisationsaktiven Spezies und einem „schlafenden" Dimer.

Voluminöse Substituenten in 4,4' - Stellung verschieben das Gleichgewicht in Richtung der monomeren Spezies, wodurch eine Aktivitätserhöhung erreicht wird. Weiter wurde beobachtet, dass Substituenten in 3,3' - Stellung die Stereoregularität verringern, weil hier die energetischen Unterschiede der zwei möglichen prochiralen Positionen des koordinierenden Propens verkleinert werden. Bei Substitution in 7,7' - Stellung kann eine sterische Wechselwirkung mit den Brückenatomen erfolgen. In diesem Fall besteht die Gefahr, dass das ganze Ligandengerüst aus der C_2 - Symmetrie gedreht wird, was eine deutliche Verringerung sowohl der Aktivität als auch der Stereoregularität mit sich zieht.[55]

Neben dem sterischen Einfluss der Substituenteneffekte existiert auch eine weitere Beeinflussungsmöglichkeit der Katalysatoreigenschaften über die Einführung von Heteroatomen ins Substitutionsmuster. Dabei werden die elektronischen Verhältnisse am Zentralion zum Teil massiv verändert. Eine detaillierte Beschreibung der Polymerisationseigenschaften sauerstoffsubstituierter Komplexkatalysatoren wird in Kapitel 3.2.2 gegeben.[56,57]

2.2.4 Asymmetrische, „dual - side“ Katalysatoren

Zu Beginn der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation lag der Schwerpunkt der Forschung hauptsächlich bei C_2 - und C_S - symmetrischen Komplexen. Seit Beginn der 90er Jahre gewinnen jedoch C_1-symmetrische Katalysatoren immer mehr an Bedeutung, da die unterschiedlich substituierten Koordinationsseiten dieser Systeme die Darstellung neuer, vielversprechender Polymerstrukturen ermöglichen, und deren Synthese durch das Fehlen von abzutrennenden Stereoisomeren deutlich vereinfacht ist. *Chien et al.*[58] erhielten erstmalig elastisches Polypropylen mit enger Molekulargewichtsverteilung durch die Verwendung des unsymmetrischen Titanocens $[MeHC(Me_4\text{-}Cp)(Ind)]TiCl_2$ (Abb. 21).

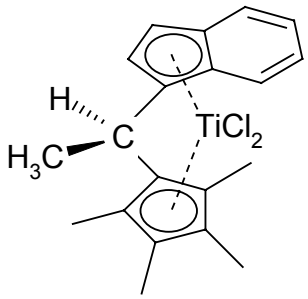


Abb. 21 Chiens C_1 - symmetrischer Komplex.

Davon ausgehend modifizierten *Collins et al.*[59] diese Basisstruktur und erhielten ebenfalls elastisches Material. In beiden Fällen basieren die elastischen Eigenschaften dieser Polymere auf einer Blockstruktur mit isotaktischen und ataktischen Sequenzen. Auf diesen Arbeiten basierend, erfolgte im Jahr 1999 in unserer Arbeitsgruppe[80] die Entwicklung unsymmetrischer, hochaktiver Metallocenkomplexe, sogenannter „dual-side“ Katalysatoren, die es ermöglichen, isolierte Stereofehler in die Polymerkette einzubauen und so die Taktizitäten und demzufolge auch die Materialeigenschaften der Polymere gezielt zu kontrollieren.

Der Polymerisationsmechanismus für diese Katalysatoren unterscheidet sich dabei grundlegend von C_2-symmetrischen Komplexen (Abb. 22). Die wachsende Polymerkette bevorzugt während der Polymerisation die Position auf der sterisch weniger gehinderten Seite des Komplexes. Dies bedeutet, dass isotaktische Sequenzen ausschließlich durch Monomerinsertion auf der höher substituierten Seite, gefolgt von einem Zurückspringen

der Kette („backskip“) zur ursprünglichen Position, gebildet werden. Bei höherer Monomerkonzentration besteht die Möglichkeit, dass das nächste einzubauende Monomer schneller auf der sterisch ungehinderten Seite koordiniert als die Polymerkette auf diese Position zurückspringen kann. In diesem Fall erfolgt eine unselektive Insertion des Monomers auf der Koordinationsseite, die normalerweise durch die wachsende Polymerkette belegt ist. Da die nachfolgende Insertion wiederum stereoselektiv verläuft und sich der eingebaute Fehler nicht entlang der Kette fortpflanzt, wird immer nur ein isolierter Stereofehler in die Kette eingebaut. Dies wird durch das Fehlen der mrmr-Pentade im ^{13}C NMR bestätigt. Demnach nimmt die Taktizität der Polymere mit zunehmender Monomerkonzentration ab bzw. die Anzahl der eingebauten Stereofehler zu.

Im Vergleich zu C_2-symmetrischen Komplexen ändert sich bei Polymerisationen, die nach dem oben beschriebenen Mechanismus ablaufen, auch die Abhängigkeit zwischen der Polymerisationstemperatur und der Taktizität. Bei höheren Temperaturen erfolgt der „backskip“ der Kette zur sterisch weniger gehinderten Seite wesentlich schneller. Aus diesem Grund finden hier deutlich weniger unselektive Insertionen statt, da die Koordination des Monomers auf dieser Seite durch das schnellere Zurückspringen der Kette verhindert wird.

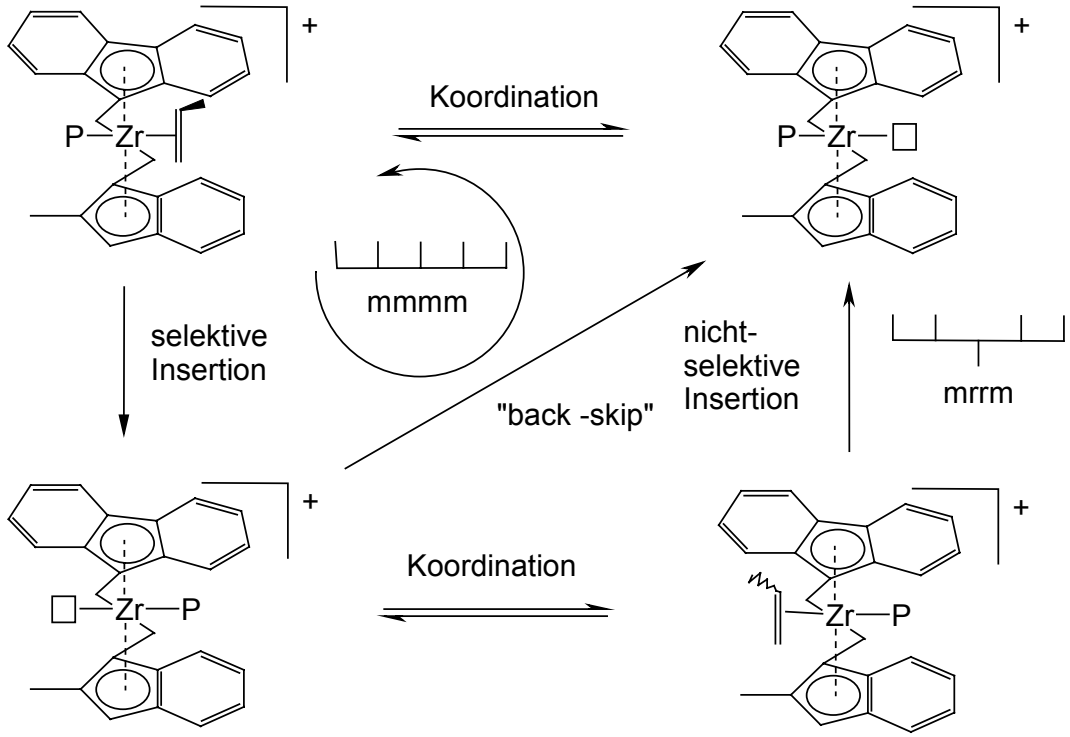


Abb. 22 Schematische Darstellung des „back-skip“ Mechanismus.

Die Taktizitäten der damit erhaltenen Polypropylene liegen in einem Bereich von 25% bis 60% womit sich sehr unterschiedliche Materialeigenschaften erschließen lassen. Diese reichen von hochelastischen Thermoplasten mit Taktizitäten von ca. 30%, sogenannten Elastomeren, bis zu steiferen Thermoplasten mit höherer Taktizität, je nach Anzahl der eingebauten Stereofehler.[60] Eine große Rolle spielt dabei das Substitutionsmuster der verwendeten Katalysatoren. Die 2-Methylsubstitution und annellierte Ringsysteme in 5,6-Position des Indenylrings (Nummerierung: vgl. Abb. 19) sind dabei eine essentielle Voraussetzung, um eine ausreichende Menge an Stereofehlern, kombiniert mit hohen Molekulargewichten, einzubauen und so hochelastische Polymere zu erhalten.[61]

2.2.5 Trägerungsarten von Metallocen Katalysatoren

Es ist für eine breite industrielle Anwendung der Metallocen-Polymerisationskatalyse unbedingt erforderlich, diese Systeme an bestehende Prozesse zu adaptieren, die ein „Particle-forming“ erlauben (siehe: Kapitel 1). Die Ursache hierfür ist die Tatsache, dass bei rein homogen ablaufenden Polymerisationen von α-Olefinen in den meisten Fällen ein fein verteiltes, schwer zu verarbeitendes Polymerpulver anfällt. Um das zu vermeiden, laufen die in der Industrie verwendeten Prozesse fast ausschließlich heterogenisiert ab, bei denen der, *per se*, homogene Katalysator entweder an Oberflächen geträgert wird oder innerhalb einer Lösungsmittelpolymerisation über die Einbindung in micellare Strukturen heterogenisiert wird. Damit lässt sich die Morphologie des anfallenden Materials gezielt steuern, d.h. die Polymerpartikel sind vergrößerte Replikate der Katalysatorpartikel bzw. entsprechen den micellaren Aggregaten innerhalb einer Suspensionspolymerisation (Abb. 23).[62]

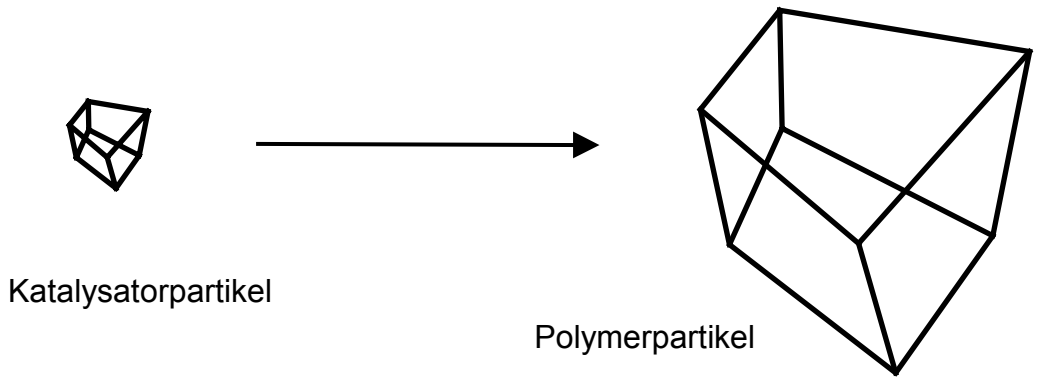


Abb. 23 Replizierеffekt bei heterogen katalysierten Alkenpolymerisationen.

An dieser Stelle soll ein Überblick über bestehende Prozesse zur Immobilisierung bzw. Trägerung innerhalb der Industrie, als auch innerhalb akademischer Ansätze, gegeben werden.

2.2.5.1 Anorganische Trägermaterialien

In industriell angewandten Prozessen wird vorwiegend die Trägerung auf amorphen und porösen SiO_2, aber auch Al_2O_3 oder MgO_2, Partikeln verwendet.[24,63] Diese bieten eine große Oberfläche pro Volumen, sowie gute mechanische Eigenschaften. Auch lassen sich die Cokatalysator / Katalysator Verhältnisses (bei einer Aktivierung mit MAO) im Vergleich zu homogenen Reaktionen deutlich verringern.[64] Dabei ist es prinzipiell notwendig, die auf den Partikeloberflächen befindlichen Hydroxygruppen in einem vorhergehenden Schritt zu neutralisieren, um unerwünschte Reaktionen mit den Lewis-sauren Katalysatorzentren zu vermeiden. Dies geschieht im Wesentlichen mit Aluminiumalkylen wie Trimethyaluminium (TMA), oder direkt über den verwendeten Methylaluminoxan Cokatalysator.[65] Andere Beispiele für anorganische Trägermaterialien sind Zeolithe[66], Tonmaterialien[63] oder polymere Aluminoxane[67]. Nichts desto trotz besitzen diese industriellen Prozesse noch immer unerwünschte oder falsch genützte Eigenschaften. Gründe sind etwa eine strukturelle Uneinheitlichkeit der resultierenden aktiven Spezies, vermehrte Deaktivierungsprozesse oder ein nicht zu unterdrückendes Katalysatorausbluten. So ist es offensichtlich, dass weiterführende Untersuchungen der Trägereigenschaften wie Mikrostrukturen, Oberflächenfunktionalitäten und Polaritäten unbedingt notwendig sind, bzw. zusätzlich neue Verankerungstechniken entwickelt werden müssen. Dazu gehören zum Beispiel Aufpfropf- oder Anbindmethoden, sowie über Physisorption sowie elektrostatische Wechselwirkungen vermittelte Immobilisierungen.

2.2.5.2 Organische Trägermaterialien

Diese Art von Trägermaterialien erzielten in jüngster Zeit[68,69] ein vermehrtes Interesse und zeichnen sich prinzipiell durch eine, im Vergleich zu anorganischen Substraten, verringerte Wechselwirkung zum katalytisch aktiven Zentrum aufgrund erniedrigter Polaritätsunterschiede aus. Ein auf organischen Polymermaterialien basierendes Trägersubstrat sollte sich auch, hinsichtlich verbleibender Cokatalysator-Rückstände, im späteren Produkt nicht negativ auf die Materialeigenschaften auswirken. Generell lassen sich in der Metallocenpolymerisationskatalyse zwei Ansätze unterscheiden:

Das Anbinden des Katalysators an das Trägersubstrat kann zum einen über kovalente Bindungen zum Ligandengerüst[70,71] erfolgen, wobei zum Teil ein vergrößerter räumlicher Abstand über das Einfügen eines „Spacers“ erreicht wird.[72] Dabei wird zwar

ein mögliches Ausbluten des Katalysators vermieden, der wesentliche Nachteil dieser Trägerungsmethode besteht aber in ihrem erheblichen Eingriff in die Ligandenstruktur. Eine negative Auswirkung auf die Katalysatoreigenschaften, die eng mit der räumlichen Umgebung am katalytisch aktiven Zentrum verknüpft sind, ist dadurch nicht auszuschließen. Auch ist damit immer ein synthetischer Mehraufwand verbunden, da vorhandene Katalysatorstrukturen für ihren Einsatz innerhalb dieser Trägerungsart erst modifiziert werden müssen.

Davon zu unterscheiden sind Ansätze, bei denen das Anbinden an (oder Einbringen in) einen organischen Träger nicht über eine kovalente Bindungsknüpfung erfolgt, sondern über schwache, auf einer Lewis-basen induzierten Coulombattraktion zum Katalysator basiert. Ein interessantes Beispiel hierfür ist ein von *Frechet et al*.[73] vorgestellter Ansatz, bei dem modifizierte Polystyrolperlen als Träger eingesetzt wurden (Abb. 24). Dazu wurden schwach quervernetzte, chlormethylierte PS Kügelchen sukzessive mit einem sekundärem Amin, einem Ammoniumsalz eines schwach koordinierenden Anions (dem Aktivierungsreagenz) und einem Dimethylmetallocen-Precursor umgesetzt. Beim letzten Schritt entsteht dabei die aktive, heterogenisierte Katalysatorspezies, die lediglich über schwache Wechselwirkungen des Metallocen Kations mit den Lewis-basischen Amingruppen des Polystyrol Derivats in der polymeren Matrix gebunden wird. Diese Koordinationskräfte sind zwar im Vergleich zu den Wechselwirkungen, aktive Katalysatorspezies / Borat Gegenion, wesentlich schwächer, reichen aber aus, um die Ionenpaare innerhalb der Matrix festzuhalten. Zusätzlich wurde ein Replikationseffekt im Sinne einer Partikelformung beobachtet, wobei allerdings ein, vor allem bei höheren Temperaturen merkbares Ausbluten des Katalysators festzustellen war. Analog dazu existiert ein von *Soga et al*.[74] entwickeltes System bei dem 2% quervernetztes Poly(vinylpyridin) als Trägersubstanz eingesetzt wurde, und auf einer Wechselwirkung des Metallocen Kations mit den Pyridin-Stickstoffatomen beruht.

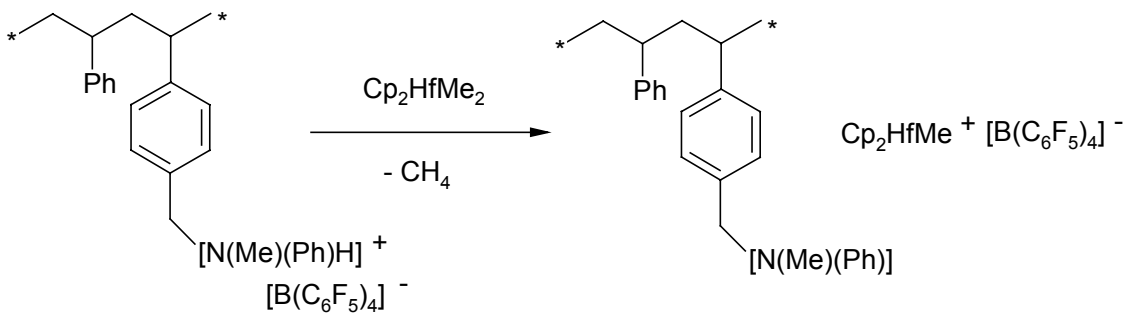


Abb. 24 Katalysatorheterogenisierung nach Frechet et al.

Prinzipiell ist anzumerken, dass sich bei dieser schwachen Physisorption an ein polymeres Substrat vor allem unter industriellen, d.h. bei höheren Temperaturen ablaufenden Bedingungen, ein Katalysatorausbluten nie ganz verhindern lassen wird.[75]

Eine Verbesserung der Katalysatorfixierung an das Substrat kann z.B. eine ionostatische Wechselwirkung des aktiven Zentrums direkt zu einem polymereren Cokatalysator darstellen. Diese Methode beinhaltet zwar eine kovalente Bindungsknüpfung einer polymeren Matrix zu den Cokatalysatorfunktionalitäten, die aktive Katalysatorspezies wir aber durch ionostatische Coulomb Wechselwirkungen erzielt. Das bedeutet, es erfolgt keine, oder eine zumindest vernachlässigbare strukturelle Beeinträchtigung des Katalysatorligandengerüsts. Hierfür finden sich in der neueren Literatur einige Beispiele: *Müllen et al.*[76] verwendeten methoxy-funktionalisiertes Polystyrol als Trägermaterial, das sich über eine reversible Diels-Alder Reaktion (über inkorporierte Cyclopentadienyl Gruppen) vernetzen lässt. MAO aktivierte Metallocenkomplexe werden nun an dieses Substrat gebunden, wobei vermutet wird, dass die Anbindung durch Einkapselung in Käfigstrukturen erfolgt, die von den an das methoxyhaltige PS-Substrat gebundene MAO erfolgt. Damit konnte eine PP Partikelmorphologie, ähnlich der von heterogenen Systemen, erzielt werden. Ein ähnliches Prinzip beruht auf der Oberflächenmodifizierung von Poly(methylsiloxan) Partikeln mit MAO, mit dem globuläre Cokatalysatorteilchen geschaffen werden, und an deren Oberfläche Metallocenkomplexe adsorbiert werden können.[77]

In einem interessanten Ansatz, der kürzlich von *Mager et al*.[78] veröffentlicht wurde, werden carbosilan-basierende Dendrimere als Cokatalysatorgrundgerüst verwendet, an deren Endgruppen Boratfunktionalitäten fixiert wurden (Abb. 25). Dabei werden die vinylterminierten Endgruppen von **a** zuerst mit BCl_3 hydroboriert und anschließend mit $Li^+C_6F_5^-$ und Alkylammoniumchloriden versetzt, woraus der boratfunktionalisierte Dendrimer-Cokatalysator **b** resultiert. (Für eine genauere Diskussion der damit erzielten Polymerisationsergebnisse, siehe: Kapitel 3.3.1)

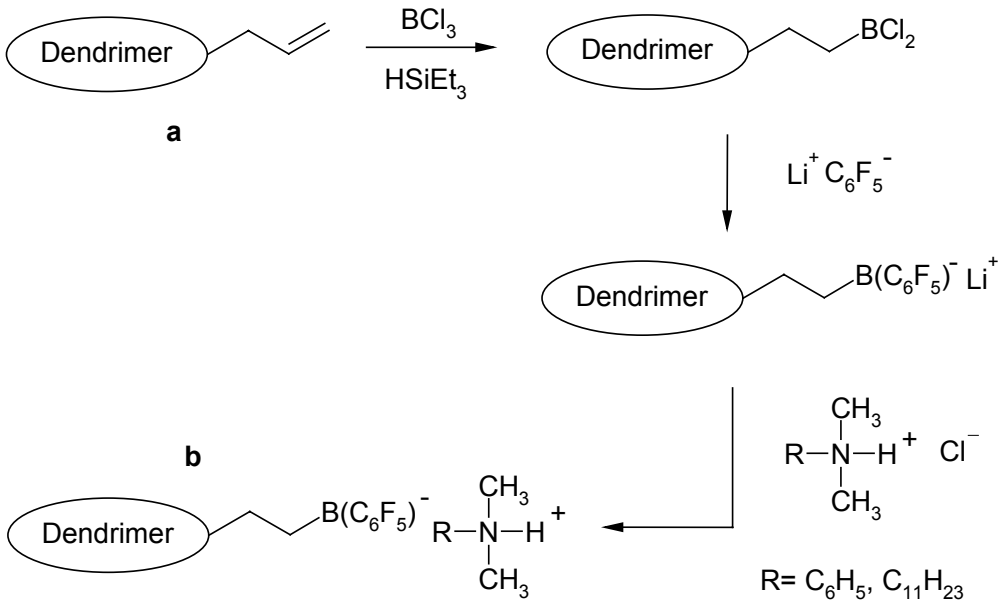


Abb. 25 Synthese boratfunktionalisierter Dendrimer-Cokatalysatoren.

Ein weiterer, erwähnenswerter Versuch zur Partikelbildung mittels Metallocen Katalysatoren ist die Synthese von selbst-immobilisierenden Komplexen, die ω-alkenyl Substituenten enthalten. Diese Katalysatorstrukturen wirken bei der Polymerisation von α-Olefinen als Comonomer, das sich selbst während der Polymerisation in die Polymerkette einbaut, und der weitere Verlauf der Reaktion somit heterogen abläuft.[79]

3 Hauptteil

3.1 Überblick

Das Hauptziel meiner Doktorarbeit beinhaltet die Trägerung bzw. Heterogenisierung der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen, „dual-side“ Komplexkatalysatoren. Damit wurden zum ersten Mal thermoplastische, elastomere, auf PP basierende Materialprofile zugänglich.[80,81] Somit lässt sich auch gezielt, über eine Veränderung der Polymerisationsvariablen (wie Temperatur oder Monomerdruck), eine sehr unterschiedliche Bandbreite an PP Mikrostrukturen und Kettenlängen erhalten. Für eine industrielle Anwendung dieser Katalysatorstrukturen ist es aber unabdingbar, sie in Richtung einer Immobilisierung oder Heterogenisierung zu adaptieren (siehe: Kapitel 2.2.5). Hier besteht aber das Problem, dass die bestehenden Gasphasenprozesse für isotaktisches, sehr hoch schmelzendes PP ausgelegt sind, d.h. bei Temperaturen ablaufen, die zumindest teilweise über den Schmelzpunkten der mit unseren Komplexen generierten Polypropylene liegen, was die Verwendung solcher Verfahren hier sehr erschwert. Arbeitstemperaturen über dem Schmelzpunkt der hergestellten PP Materialien würden unweigerlich ein Verkleben der Polymerpartikel zur Folge haben. Unabhängig davon hat eine Trägerung auf konventionellen Substraten in den meisten Fällen, durch Koordination am Katalysator eine Beeinflussung des Fehlerbildungsmechanismus und damit der Polymermikrostruktur zur Folge. Innerhalb dieses Kontexts wurde nach neuen Trägerungsarten bzw. Möglichkeiten gesucht, die keine negativen Auswirkungen auf die resultierenden Polymereigenschaften haben. Im Einzelnen wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt:

Ein allgemein, in industriellen Polymerisationsprozessen weit verbreiteter Ansatz beruht auf einer Kompartmentbildung innerhalb einer Suspensions- oder Emulsionspolymerisation.[82] Dabei ist insbesondere die wässrige, radikalisch induzierte Emulsionspolymerisation von Styrol hervorzuheben, mit der weltweit über 15 Mio. Tonnen PS jährlich produziert werden.[83] In der übergangsmetallkatalysierten Polymerisationskatalyse ist ein analoges Konzept kürzlich von *Mecking et al*.[84,85] entwickelt worden, das sich auf späte Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation von

Ethen bezieht. Die Phasentrennung beruht im Prinzip auf der Nichtmischbarkeit einer wässrigen „bulk“ Phase und der Monomer / Katalysatorphase. Dieses Prinzip soll auf frühe Übergangsmetallkomplexe übertragen werden, wobei aufgrund der hohen Oxophilie dieser Systeme nicht in wässrigem Medium gearbeitet werden kann. Stattdessen werden als nicht mischbare, „bulk“ Phase Perfluoralkane verwendet, die ein orthogonales System zu der organischen Phase (Toluol; Propen) darstellen. Dazu wurden Alkoxysubstituenten in bestehende Katalysatorgerüste eingebettet, die deren Löslichkeit in unpolaren Reaktionsmedien erhöhen. Durch die Einführung größerer unpolarer Reste in den Komplex erhält man zusammen mit dem polaren Fragment am Zentralion eine seifen-analoge Struktur, die eine Ausbildung micellarer Aggregate in Lösung verursacht. Dies hat signifikante Veränderungen im Polymerisations-mechanismus und den resultierenden Materialeigenschaften zur Folge (Kapitel 3.2).

Ein zweiter Ansatz, bei dem eine Heterogenisierung ohne negative Wechselwirkung des Katalysators zum Substrat erzielt werden kann, ist die Einbindung der Katalysatoren in eine polymere Trägermatrix (Kapitel 3.3). Im Detail wurde hier ein hochverzeigter, Boran endfunktionalisierter Polysilan Cokatalysator verwendet, bei dem die Anbindung der aktiven Katalysatorspezies über elektrostatische Wechselwirkung erfolgt. Hier wird durch ein „Einkapseln“ der Katalysatorpartikel im Inneren dieser Matrix eine wesentlich erniedrigte Katalysatormobilität erhalten, was eine positive Beeinflussung der Polymerisationseigenschaften beinhaltet.

Durch die Schaffung neuartiger, nanostrukturierter Katalysatorsysteme besteht prinzipiell die Möglichkeit einer synergetischen Wechselwirkung einzelner, selektiver Komplexkatalysatoren, die zu einer Kombination der Eigenschaftsprofile führen könnte. Beispielsweise stellen die mit [1,2-Bis-(η^5-9-fluorenyl-1-(*R*)-phenyl-ethan)] zirkonocen-dichlorid **41** (Kapitel 3.4.3) vinylterminierten, stereoregularen Polypropylene für sich wieder Makromonomere dar. In einer Copolymerisation mit Propen mittels den in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen Metallocenkatalysatoren könnten so langkettenverzweigte, variabel isotaktische PP Materialien mit einem interessanten Eigenschaftsprofil zugänglich werden. Copolymerisationsversuche in homogener Lösung, bei der die zwei Katalysatortypen molekular-dispers im Polymerisationsmedium gelöst wurden, brachten kein positives Ergebnis. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in einer zu niedrigen lokalen Konzentration der Vinylendgruppen der Makromonomere an den polymerisationsaktiven Zentren. Eine Kompartmentbildung könnte nun aufgrund der damit erzwungenen, höheren räumlichen Nähe eine Wechselwirkung induzieren und so die Ausbildung derartiger neuer Polymerstrukturen ermöglichen.

Ein weiterer Punkt im momentanen Forschungsbereich der metallocenkatalysierten Polymerisationskatalyse, der sich auch in meiner Arbeit wiederspiegelt, ist die Erschließung bzw. Entdeckung neuer Polymereigenschaftsprofile hinsichtlich erweiterter Anwendungsbereiche dieser Werkstoffe. Dabei lassen sich generell zwei von einander getrennte Ansätze unterscheiden. Traditionell erfolgt in der Metallocenkatalyse die Erschließung einer Vielzahl neuer Materialien über die Variierung bzw. Optimierung der Katalysatorstruktur und einer damit bedingten Veränderung der Polymereigenschaften (Kapitel: 2.2.3).

Hier wird eine gezielte Modifizierung der in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten und untersuchten Hochleistungskatalysatorstrukturen beschrieben (Kapitel 3.5). Dabei wird im Detail eine partielle, diastereoselektiv ablaufende Hydrierung der Katalysatorstrukturen durchgeführt, die einen vergrößerten sterischen Anspruch sowie eine verringerte Starrheit des Ligandengerüsts ergaben. Dies bringt eine deutliche Auswirkung auf die resultierenden Polymerisationseigenschaften mit sich.

Ein zweiter, davon unabhängiger Ansatz liegt in einer nachträglichen Modifizierung der erhaltenen Polypropylene. Mit dieser Methodik ist eine zusätzliche Erweiterung der Modifizierbarkeit hinsichtlich des Einbaus polarer Segmente[86] in die Polyolefinstruktur möglich. Innerhalb der metallocenkatalysierten Polymerisation existieren zwar einige Beispiele für den direkten Einbau polarer Co-Monomere, diese sind ohne substantielle Abänderung der Katalysatorspezies nur bedingt Erfolg versprechend.[87] Das wesentliche Problem lieg klar in den kaum zu unterdrückenden Wechselwirkungen der Elektronendonatorfunktion der Monomere mit den Lewis-sauren Katalysatorzentren. In dem hier vorgestellten Ansatz wurde über eine nachträgliche Umwandlung vinylterminierter Polypropylene in ATPP („Atom Transfer Radikalpolymerisation“) Initiatorfunktionen und subsequenten Anbau von Acrylaten die Synthese von Blockcopolymeren (PP-*b*-Acrylat) erzielt (Kapitel 3.4). Damit sind polymere Strukturen auf der Basis von α-Olefinen mit einem wesentlich erweiterten Eigenschaftsprofil zugänglich. Nicht zuletzt stellt dieses Prinzip einen erfolgreichen Versuch der synergetischen Kombination zweier äußerst unterschiedlicher Polymerisations-mechanismen dar.

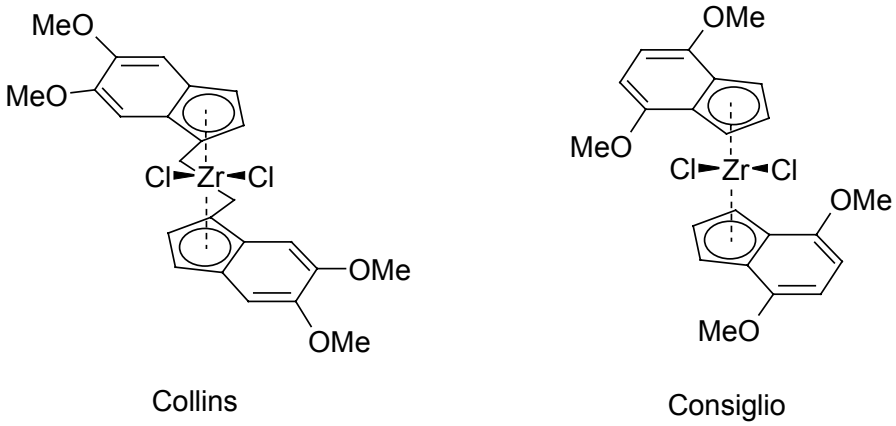
3.2 Alkoxy-substituierte Metallocene

3.2.1 Allgemeines

Innerhalb dieses Teilbereichs wurden die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten asymmetrischen, „dual – side“ Komplexkatalysatoren mit der Intension modifiziert, eine Nanostrukturierung im Sinne einer Micellbildung zu erzielen. Im Detail wurden Alkoxy–Gruppen in die 5, 6 - Stellung des Indenylfragments eingeführt. Über diese synthetisch leicht zugängliche Variation lassen sich unterschiedlich lange n-Alkylketten in ein bekanntes Katalysatorgerüst einbauen, womit eine Vielzahl neuer Eigenschaften generiert wird. Dadurch lassen sich Systeme entwickeln, die in industriell verwendeten Lösungsmitteln (Hexan, Heptan) eine sehr viel größere Löslichkeit aufweisen.[88] Zusätzlich werden Strukturen erzeugt, die analog eines Seifenmoleküle ein polares und ein unpolares Ende aufweisen. Eine interessante Fragestellung ist, wie sich diese Moleküle in einer Olefinpolymerisation in unpolaren Lösungsmitteln hinsichtlich einer möglichen Kompartmentbildung verhalten, bzw. ob es möglich ist, eine suspensions-analoge Polymerisation in einer perfluorierten Matrix damit zu stabilisieren.

3.2.2 Literaturübersicht: Sauerstoff-substituierte Metallocene

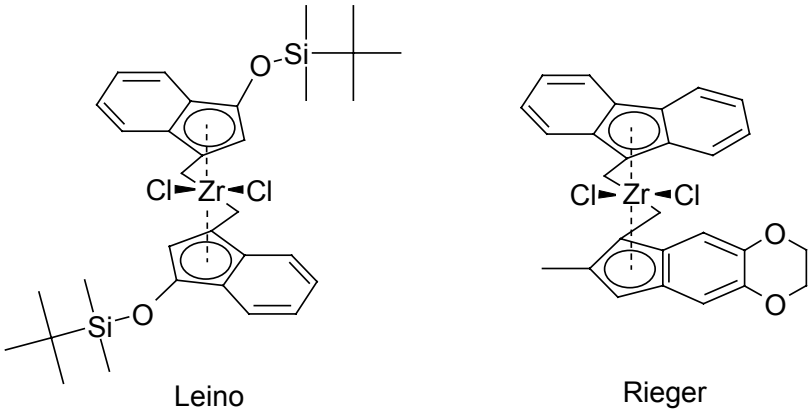
Im folgenden soll zuerst ein kurzer Überblick über sauerstoff-substituierte Metallocenkomplexe und deren Polymerisationseigenschaften gegeben werden. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von *Consiglio et al.*[89] bzw. von *Collins et al.*[90] durchgeführt. Dabei erfolgte eine Einführung von Methoxygruppen als σ-Donoren jeweils in unterschiedlichen Positionen des Ligandengerüsts (Abb. 26). Man beobachtete einen starken Aktivitätsrückgang, der auf die Koordination des stark Lewis-sauren Aluminiumzentrums im MAO an die Methoxygruppen zurückgeführt wurde. Diese Wechselwirkungen hatten anstelle des erwünschten elektronenschiebenden Effekts der Substituenten eine elektronenschiebende Wirkung zur Folge, was in einer Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies resultierte.



Collins Consiglio

Abb. 26 Literaturbeispiele methoxy-substituierter Metallocenkomplexe.

Im weiteren Verlauf der Forschung zeigte sich, dass sich diese negativen Einflüsse durch Substituenten mit erhöhtem sterischen Anspruch unterdrücken lassen. So führten *Leino et al*.[91] z.B. $–OSiMe_3$ oder $–OSiMe_2$-*t*-Bu Gruppen ins Katalysatorgerüst ein, wodurch aufgrund der erhöhten sterischen Abschirmung eine Verbesserung der Polymerisationseigenschaften verzeichnet werden konnte (Abb. 27).



Leino Rieger

Abb. 27 Beispiele für sauerstoff-substituierte Metallocene mit sterisch anspruchsvollen Gruppen.

Die Synthese eines C_1-symmetrischen „dual-side“ Katalysators[92] mit einem annellierten Dioxan-Ringsystem in 5,6-Position am Indenylring durch *Rieger et al*.[93] (Abb. 27) ermöglichte es, die elektronischen Einflüsse der Sauerstoffsubstitution auf das Polymerisationsverhalten dieser Katalysatorklasse im Vergleich zu analogen, nicht heteroatomsubstituierten Derivaten im Detail zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt

werden, dass der Einbau von sauerstoffhaltigen Ringsystemen sowohl Aktivitäten, als auch Molekulargewichte und Stereoselektivitäten stark beeinflusst. Es resultiert eine räumliche Annäherung von MAO an das aktive Zentrum und somit eine Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten. Dies bedingt einen reversiblen Kettentransfer zwischen den Zr-Zentren und Aluminium. Daraus ergeben sich bei der MAO Aktivierung wesentlich erniedrigte Molekulargewichte und Isotaktizitäten. Dieser Effekt konnte durch eine Borat Aktivierung erfolgreich unterdrückt werden, da dort bei wesentlich kleineren Al:Zr Verhältnissen gearbeitet werden kann.

3.2.3 Synthesen

Die Darstellung der 5,6-dialkoxysubstituierten, ethylenverknüpften, fluorenyl-indenyl Ligandenstrukturen **e** erfolgt in einer konvergenten Synthese, bei der die alkoxysubstituierten Indenyl-Fragmente **c** jeweils nachträglich mit einem 9-(2-Bromo-ethyl)-fluorenyl Fragment **d** verknüpft werden. Die Variation der Alkoxysubstitutionen geschieht bereits in einem ersten Veretherungsschritt **b**. Die Umsetzung zu den korrespondierenden Dichloro-metallocenen **f** erfolgt aus **e** durch Reaktion mit den jeweiligen Metalltetrachloriden $ZrCl_4$ oder $HfCl_4$ nach vorhergehender Deprotonierung mit n-BuLi unter Abstraktion von Lithiumchlorid (Abb. 28).

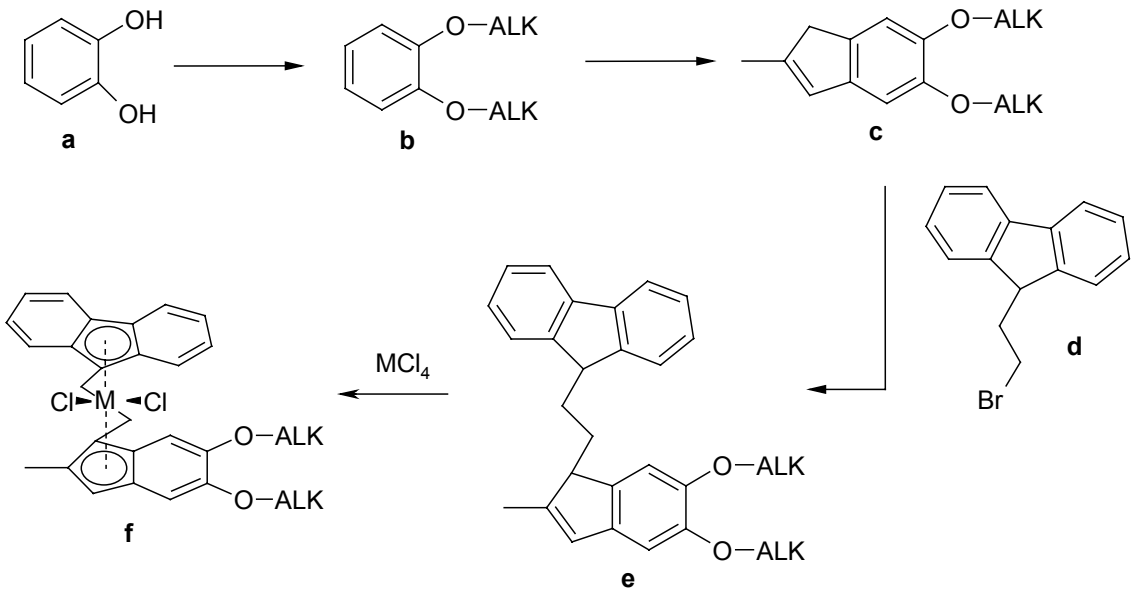


Abb. 28 Allgemeines Übersichtsschema zur Ligandensynthese.

3.2.3.1 Ligandensynthesen

Ausgehend von 1,2-Dihydroxybenzol (Abb. 29: **a**) erfolgt die basenkatalysierte Umwandlung zu den 1,2-Dialkoxybenzolen **b** mit den jeweiligen 1-Alkylbromiden (10 mol% Überschuss) in DMF und 70°C unter Verwendung von Kaliumcarbonat (25 mol%

Überschuss) nach einer modifizierten Literaturvorschrift.[94] Dabei erhält man entweder Öle (**1**-**4**), die ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden, oder Feststoffe (**5**-**6**), die in geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert werden (Tab. 1).

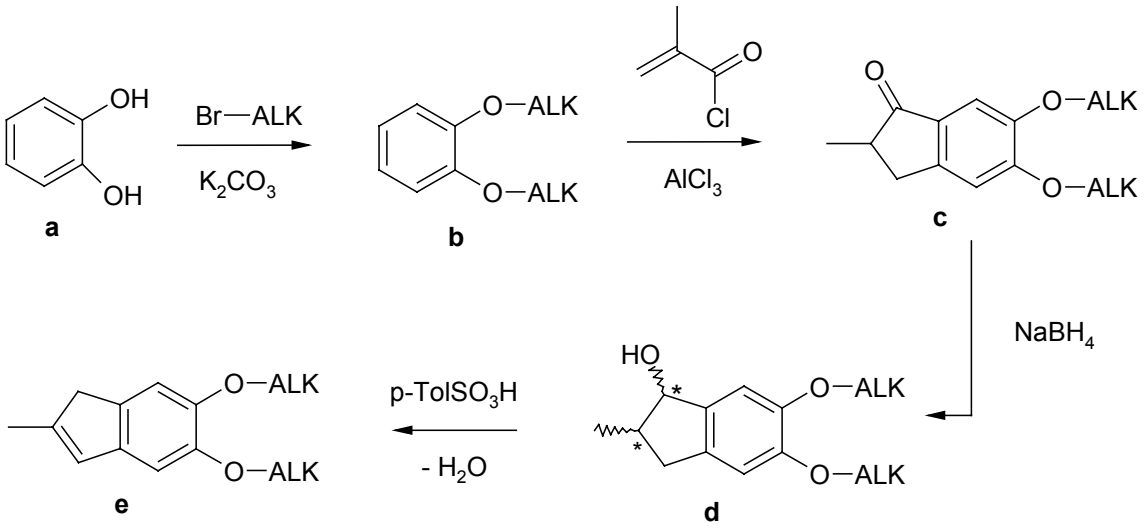
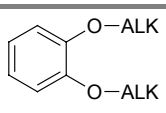
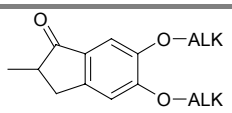
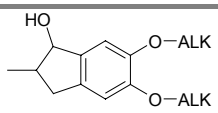
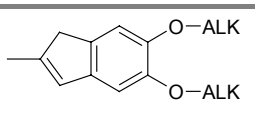


Abb. 29 Schematische Darstellung der Indensynthese.

Struktur				
Bezeichnung in Abb. 29	**b**	**c**	**d**	**e**
C_2H_5	**1**	**7**	**12**	**17**
C_4H_9	**2**	**8**	**13**	**18**
C_6H_{13}	**3**	**9**	**14**	**19**
C_8H_{17}	**4**	**10**	**15**	**20**
$C_{10}H_{21}$	**5**	**11**	**16**	**21**
$C_{16}H_{33}$	**6**			

Tab. 1 Numerierung: Alkoxybenzole bis Alkoxyindene.

Zur Umwandlung in die entsprechenden Indanone **c** (Tab. 1: **7**-**11**) wird eine Friedel-Crafts Cycloacylierung mit Methacrylsäurechlorid in CH_2Cl_2 bei –78°C durchgeführt. In einem ersten Schritt erfolgt dabei ein elektrophiler Angriff des Carbonyl C-Atoms zum

Aromaten mit anschließender Nazarov-Cyclisierung des offenkettigen Acylierungsproduktes. Mit Hilfe dieser Methode können 2-Methylindanone in moderaten bis hohen Ausbeuten[60,95] synthetisiert werden, wobei in den hier vorgestellten Fällen zu 100% das linear cyclisierte Produkt gebildet wird.[96] Als Lewis-Säure wird dabei $AlCl_3$ (10 % Überschuss) eingesetzt. Höhere Verhältnisse führen zu einer Spaltung der Etherbindung. Die erhaltenen Indanone werden im nächsten Schritt unter Verwendung von $NaBH_4$ in Ethanol zu den entsprechenden Alkoholen **d** reduziert. Nach der annähernd quantitativen Umsetzung zu den diastereomeren Indanol-Gemischen werden direkt durch säurekatalysierte Wasserabspaltung (p-Toluolsulfonsäure) in Toluol die Indenderivate **e** synthetisiert.

Das 9-(2-Bromo-ethyl)-fluorenyl Fragment (Abb. 30: **22**) wird nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt.[97] Nach Deprotonierung eines H-Atoms am Fluoren erfolgt bei Raumtemperatur unter Überschuss[98] von 1,2-Dibromethan (10 Äquivalente) eine singuläre Br-Subsitution am 1,2-Dibromethan.

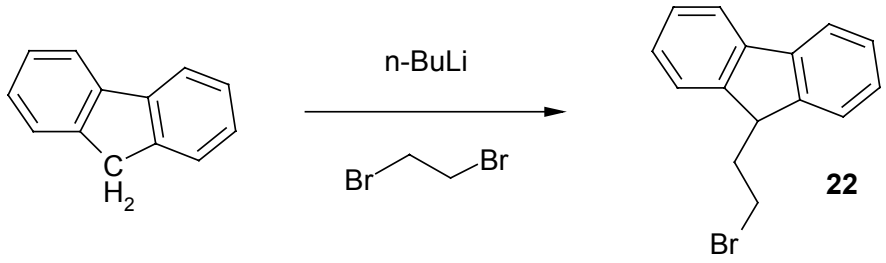


Abb. 30 Synthese von 9-(2-Bromo-ethyl)-fluoren.

Die Kopplung von **22** mit den jeweiligen Indenfragmenten **17**-**21** zu den [1-(5,6-Dialkoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)]ethan Liganden (Tab. 2: **23**-**27**) wird durch vorhergehende Deprotonierung der Indenyl-Spezies mit BuLi zu den Li-Salzen, und subsequenter Zugabe zu einer äquimolaren Menge an 9-(2-Bromo-ethyl)-fluoren, erzielt (Abb. 31).

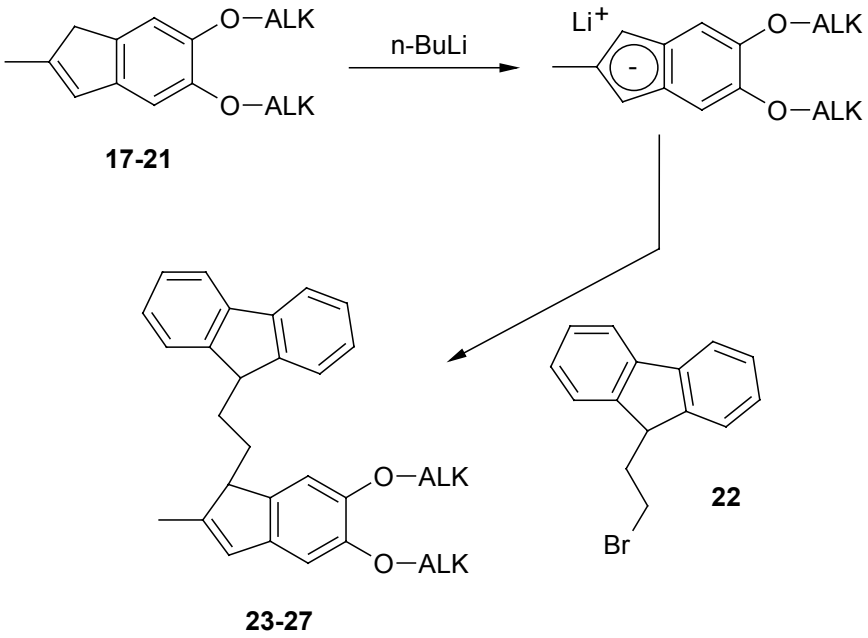
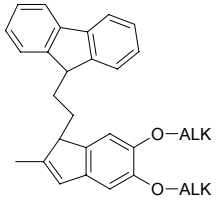


Abb. 31 Allgemeines Schema der Ligandensynthese.

n-ALK	C_2H_5	C_4H_9	C_6H_{13}	C_8H_{17}	$C_{10}H_{21}$
	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**

Tab. 2 Numerierung: Liganden.

3.2.3.2 Komplexsynthesen

Mit dem dargestellten Ligandenset (**23**-**27**) können durch zweimalige Deprotonierung und subsequenter Zugabe von $ZrCl_4$ oder $HfCl_4$ verschiedenste Metallocendichloride (Tab. 3: **28**-**33**) generiert werden (Abb. 32). Dabei zeichnen sich allgemein die Hafnocene gegenüber den Zirkonocenen durch eine deutlich erhöhte Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln (z.B. CH_2Cl_2, Et_2O oder Toluol) aus. Auf der anderen Seite erhöht sich die Löslichkeit mit zunehmenden Alkylkettenlängen. Folglich weist das ethoxysubstituierte Zirkonocen eine äußerst geringe Löslichkeit auf, so dass ein nur

ungenügendes Abtrennen von, bei der Reaktion entstandenem, LiCl möglich war. Bei länger-alkylsubstituierten Hafnocenen (Octoxy- bzw. Decoxy-) ergibt sich das entgegengesetzte Problem einer zu guten Löslichkeitseigenschaft, womit eine Aufreinigung der erhaltenen Rohproduktgemische durch Umkristallisieren hier nicht möglich ist.

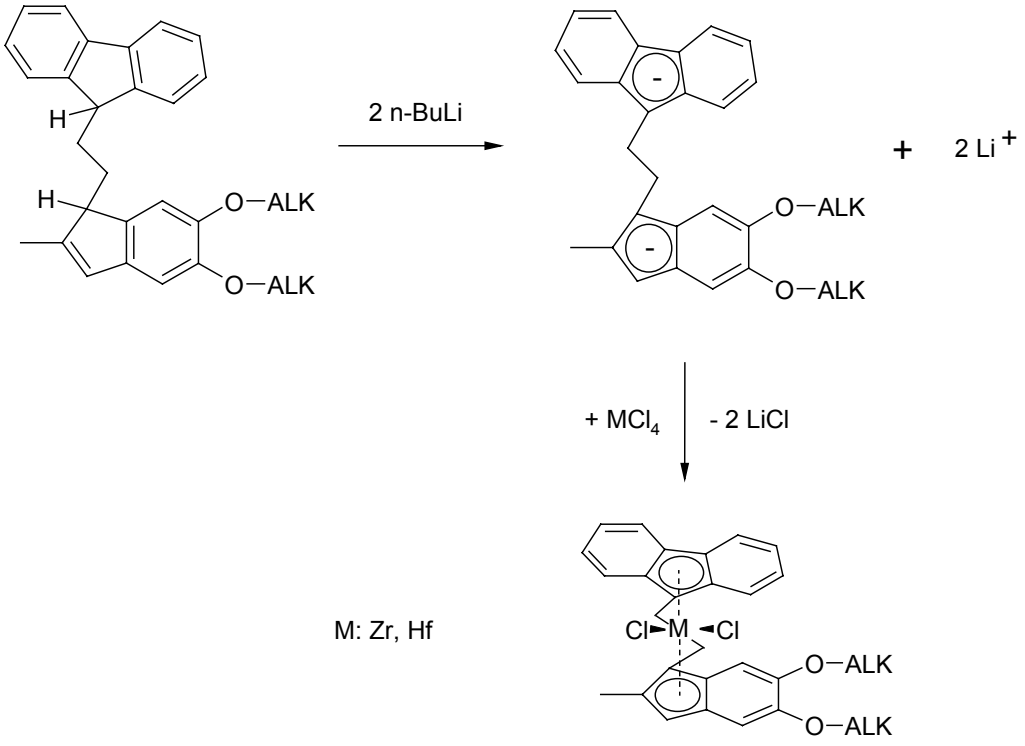


Abb. 32 Schematische Übersicht: Komplexsynthese.

	C_2H_5	C_4H_9	C_6H_{13}	C_8H_{17}	$C_{10}H_{21}$
Zr	**-**	**28**	**29**	**30**	**31**
Hf	**32**	**-**	**33**	**-**	**-**

Tab. 3 Numerierung: Komplexe.

Mit der hier vorgestellten Synthesestrategie können die oben beschriebenen Komplexe (**28**-**33**) in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Eine Charakterisierung erfolgt über ^{1}H NMR Spektroskopie und Elementaranalyse. (Als Beispiel sei hier das ^{1}H

NMR Spektrum von Komplex **29** gegeben (Abb. 33). Für eine detaillierte Zuordnung der Signale, siehe: Kapitel 4.2.1.8.)

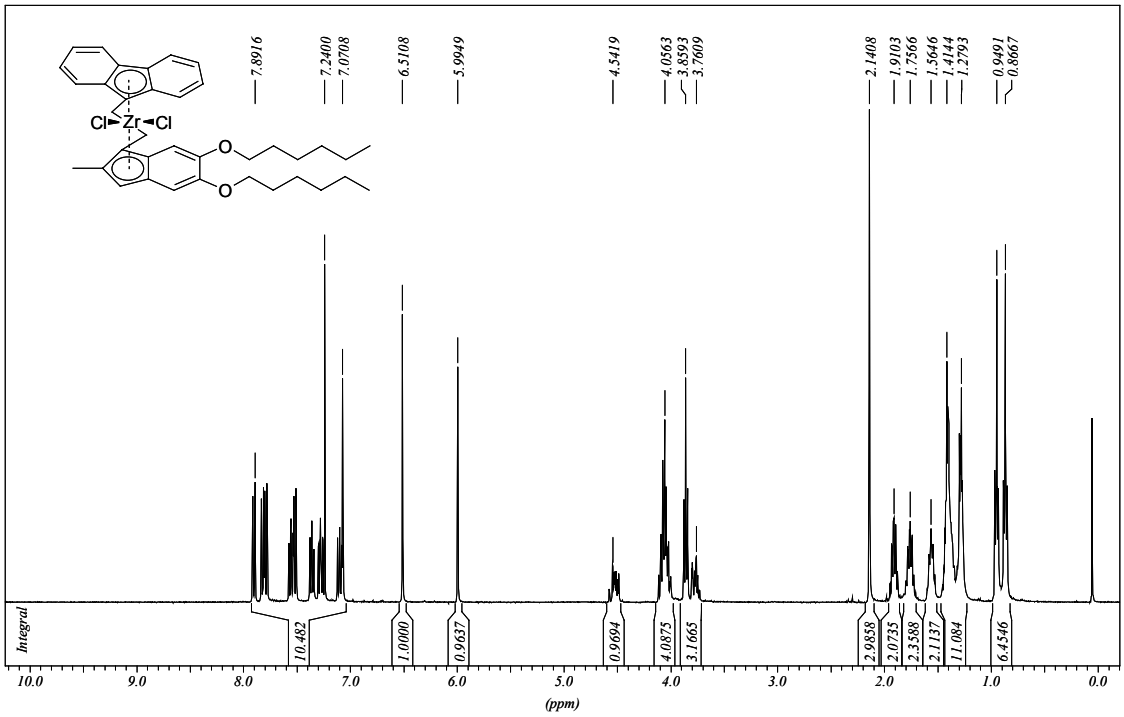


*Abb. 33 ^{1}H NMR von Komplex **29**.*

3.2.4 Polymerisationen

Im folgenden werden zunächst die erzielten Polymerisationsergebnisse der Zirkonocene **28**-**31**, sowie der Hafnocene **32** und **33** beschrieben und mit analogen Experimenten einer ethylverbrückten Spezies **34** (Abb. 37), bzw. bereits publizierten Resultaten[80] einer nicht-sauerstoffhaltigen, 5,6-cyclopentylsubstituierten Katalysatorstruktur **38** (vgl. Kapitel 3.3.2.2) verglichen. Sämtliche Polymerisationsexperimente wurden mindestens zweimal durchgeführt und zeigten reproduzierbare Ergebnisse. Die dabei erzielten Werte schwanken bei den angegebenen Aktivitäten und Molekulargewichten um maximal ca. ± 15%, bei den Isotaktizitätswerten um maximal ca. ± 5%. Eine ausführliche Ergebnisdiskussion, sowie eine Interpretation der Resultate z.B. hinsichtlich einer möglichen Kompartmentbildung erfolgt in Kapitel 3.2.5. Anschließend (Kapitel 3.2.6) werden Versuche aufgezeigt, diesen postulierten Effekt zu visualisieren, über eine Variation des Coaktivators zu beeinflussen und für eine potentielle Applikation auszunützen.

3.2.4.1 Ergebnisse: Polymerisationen in Toluol

Die Dichloro-Zirkonocene **28**-**31** (Tab. 4) bzw. die Dichloro-Hafnocene **32** und **33** (Tab. 5) werden mit TIBA (100:1) und $PhC_3^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (10:1) aktiviert, und so das Verhalten in Toluollösung in der Propenpolymerisation bei verschiedenen Monomerkonzentrationen und Temperaturen untersucht. Dazu wird zur vollständigen Umwandlung der Dichloro-Spezies in eine postulierte Diisobutyl-Spezies[99] vor der Polymerisation ca. eine Stunde bei 50°C gerührt. Im Vergleich zu Experimenten ohne vorhergehendes Rühren wird eine Aktivitätssteigerung um bis zu 100% beobachtet.

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck[c]	[C3][d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
1	**28**	5	30	3	1,3	2,63	0,52	23000	1,7	800	11,3
2	**28**	5	30	5	3,0	7,89	0,75	46000	4,7	700	10,0
3	**28**	10	30	7	5,0	8,43	0,43	33000	3,6	800	11,6
4	**28**	5	50	6,5	3,0	7,69	0,30	40000	3,5	1700	12,0

5	**29**	10	30	3	1,3	10,13	0,91	34000	4,2	900	11,2
6	**29**	10	30	5	3,0	7,50	0,50	25000	4,6	500	12,2
7	**29**	10	30	7	5,0	7,50	0,51	32000	3,6	300	10,4
8	**29**	5	50	6,5	3,0	7,50	0,30	42000	5,9	1700	12,6
9	**30**	10	30	3	1,3	8,44	1,00	42000	2,9	700	10,3
10	**30**	10	30	5	3,0	11,25	0,67	37000	2,8	600	10,6
11	**30**	10	30	7	5,0	11,25	0,58	42000	2,7	900	10,9
12	**30**	5	40	5,7	3,0	11,25	0,50	40000	3,1	1500	11,8
13	**30**	5	50	6,5	3,0	11,25	0,30	53000	4,8	2500	14,9
14	**31**	10	30	3	1,3	7,50	0,83	36000	2,7	600	10,8
15	**31**	10	30	5	3,0	7,50	0,70	56000	3,5	400	11,2
16	**31**	10	30	7	5,0	7,50	0,55	42000	3,3	300	13,4
17	**31**	5	40	5,7	3,0	11,25	0,55	45000	3,7	1400	12,6
18	**31**	5	50	6,5	3,0	11,25	0,28	70000	4,3	2700	15,3

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

*Tab. 4 Polymerisationsergebnisse der Zirkonocene **28**-**31**.*

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck[c]	[C3][d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
19	**32**	40	30	3	1,3	1,88	0,07	71000	2,9	500	12,3
20	**32**	20	30	5	3,0	2,63	0,08	73000	3,3	500	12,3
21	**32**	40	30	7	5,0	6,00	0,10	95000	2,9	300	11,9
22	**32**	10	50	6,5	3,0	3,19	0,50	90000	3,9	200	12,9
23	**33**	40	30	3	1,3	3,75	0,10	50000	1,9	700	7,9
24	**33**	40	30	5	3,0	3,94	0,08	60000	2	400	11,3
25	**33**	40	30	7	5,0	5,25	0,12	120000	2,2	200	10,0
26	**33**	20	50	6,5	3,0	3,00	0,75	80000	2,8	100	15,9

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molHf]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

*Tab. 5 Polymerisationsergebnisse der Hafnocene **32** und **33**.*

Aktivitäten:

Die Katalysatoraktivitäten bei den alkoxy-substituierten Metallocenen liegen, verglichen mit analogen, heteroatomhaltigen Komplexen prinzipiell in ähnlichen Größenordnungen (± Faktor 10; vgl.: u.a. Kapitel 3.2.4.1: Referenzpolymerisationen).[93,100] Gegenüber cyclopentyl-substituierten Komplexen, wie **38** und der analogen Hf-Spezies, bei denen für diese Katalysatorfamilie die Maximalaktivitäten erreicht werden, sind die hier erzielten Werte um bis zu Faktor 500 erniedrigt. Bei **28**-**33** hat eine Erhöhung der Monomerkonzentration, sowie eine Veränderung der Alkylkettenlängen keinen wesentlichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivitäten zur Folge, bzw. es lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit erkennen (Abb. 34). Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 30 auf 50°C bei gleichbleibenden Propenkonzentrationen bewirkt bei den Zirkonocenen einen Anstieg um Faktor 2-5 (Abb. 35).

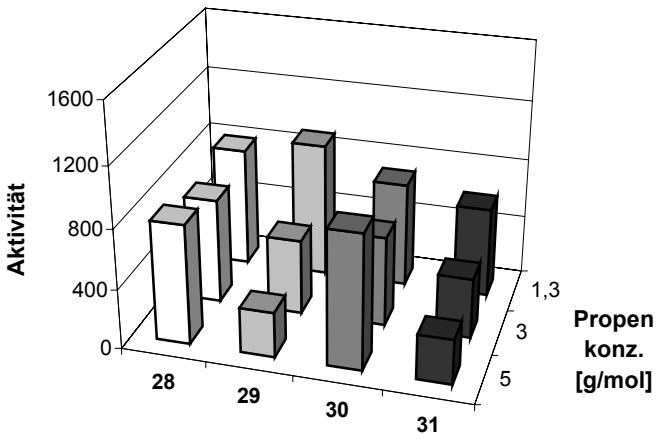


*Abb. 34 Abhängigkeit der Aktivitäten (Kat.: **28**-**31**) von der Propenkonzentration (bei 30°C).*

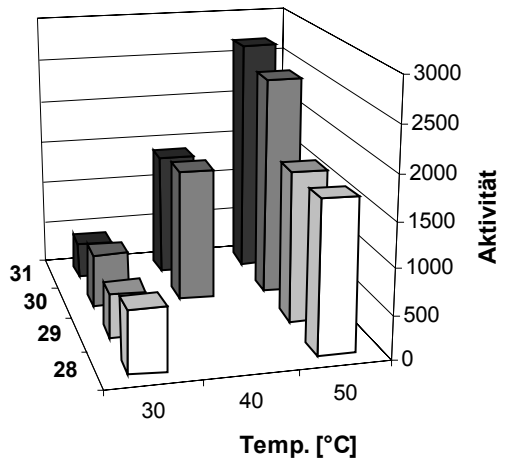


*Abb. 35 Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von **28-31** ([C_3]= 3mol/l).*

Bei den Hafnocenen **32** und **33** sind die Aktivitätsunterschiede bei einer Variation des Monomerdrucks (wie bei den Zr-Analogen) relativ gering. Anzumerken ist eine erhebliche Verringerung der Lebensdauer der aktiven Hf-Spezies bei 30°C im Vergleich zu den Zirkonocenen. Die hafniumkatalysierten Polymerisationen brechen dabei nach ca. 10 min ab, was eine sehr eingeschränkte Lebenszeit der aktiven Spezies wiederspiegelt.[101] Im Gegensatz dazu ist bei den Zr-Komplexen immer eine Retentionszeit bzw. Aktivierungsperiode von ca. 5-10 Minuten zu beobachten. Dies ist möglicherweise ein Resultat der, bei den Zirkonocenen längeren Alkylsubstituenten, die eine schnelle Aktivierung behindern. Die Polymerisationen erfolgen bei den Zr-Derivaten über einen längeren Zeitraum (ca. 1-2 Stunden) ohne erkennbaren Flow-Rückgang sowohl bei 30°C als auch bei 50°C. Dies stellt einen deutlichen Unterschied zum Verhalten der Hafnocenkatalysatoren dar. Hier lässt sich bei 30 °C eine eindeutige Verringerung der Lebensdauer bei anfänglich hohen Flows (d.h. auf eine Polymerisationszeit von einer Stunde extrapolierten, hohen Aktivitäten) beobachten. Die erzielten Aktivitätswerte sinken bei Erhöhung der Temperatur auf 50°C. Da dies interessanterweise auch mit einer Verlängerung der Lebensdauer (bis zu mehreren Stunden) einhergeht, kann der beobachtete Effekt nicht durch einen beschleunigten Katalysatorzerfall erklärt werden. Für diese widersprüchlichen, aber im Experiment reproduzierbaren Ergebnisse steht eine genaue Begründung bisher aus.

Polypropylen Eigenschaften:

Die erhaltenen Molekulargewichtsmittel bei Polymerisationen mit den Zirkonocen-Komplexen (Tab. 4) weisen keine signifikanten Veränderungen hinsichtlich einer Variation des Monomerdrucks, der Temperatur oder der Alkylkettenlänge auf. Durch einen Austausch der Zentralionen von Zr- zu Hf-Komplexen lassen sich die PP-Molekulargewichte zumindest verdoppeln. (Tab. 5). Dieser Trend ist konform zu Beobachtungen mit nicht-sauerstoffsubstituierten, analogen Verbindungen.[51] Die Molekulargewichte, die mit **34** bei ca. 100000-150000 g/mol liegen (vgl.: Kapitel 3.2.4.1: Referenzpolymerisationen), und beim, zu **38** analogen Hafnocen bis mehrere Millionen g/mol reichen können[51], sind folglich erheblich erniedrigt. Auch die Isotaktizitäten weisen dort variable Werte zwischen ca. 30-60% auf, deren Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und der Monomerkonzentration über den „back-skip“ Mechanismus erklärt werden kann (vgl. Kapitel 2.2.4). Die Isotaktizitäten bei **28**-**33** sind also insgesamt mit Werten von ca. 10-15 % (ataktische Mikrostruktur) wesentlich niedriger und zudem unabhängig von der Propylenkonzentration oder der Kettenlänge der Alkylsubstituenten (Abb. 36). Ein leichter Anstieg der [mmmm] Werte mit Erhöhung der Temperatur von 30 °C auf 50 °C ist zu verzeichnen. Verglichen mit den PP Eigenschaften, die mit analogen Systemen wie **34** oder **38** unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden, ergeben sich hier signifikante Veränderungen. Eine mögliche Interpretation wird in Kapitel 3.2.5 gegeben.

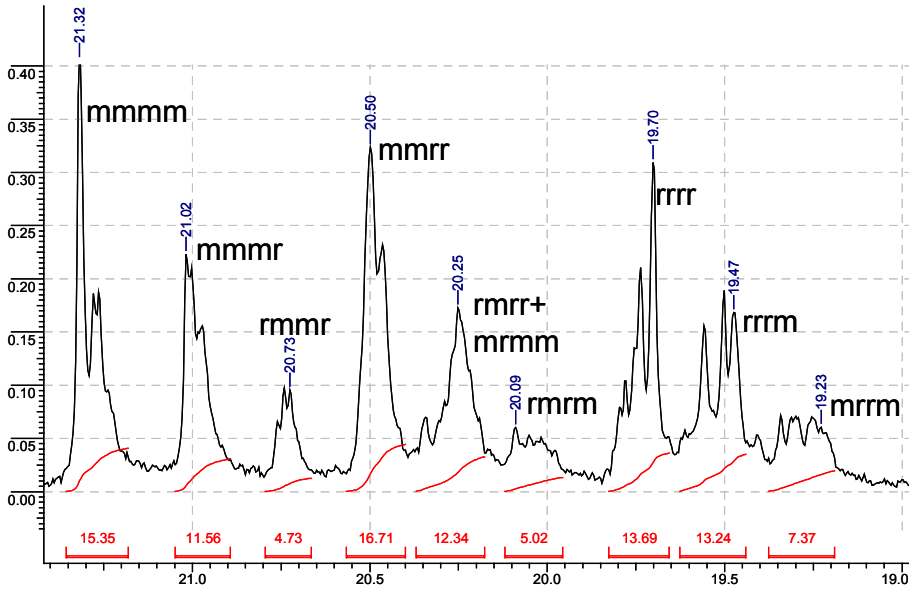
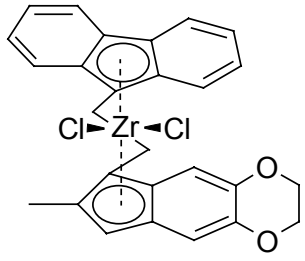


*Abb. 36 Typische Pentadenverteilung bei PP mit **28**-**33** (hier: Run 18).*

Referenzpolymerisationen:

Zum Erhalt vergleichbarer Daten wurde als Referenz ein Set von analogen Polymerisationsexperimenten mit dem von *Rieger et al*.[93] entwickelten ethylverbrückten, Katalysator (Abb. 37: **34**), der in 5,6-Position am Indenylfragment einen annellierten Dioxanring enthält, durchgeführt (in situ Aktivierung mit TIBA / $PhC_3^+[B(C_6F_5)_4]^-$).



34

*Abb. 37 rac-[1-(5,6-ethylendioxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] zirkonocendichlorid **34**.*

Die Polymerisationsergebnisse zeigen hier prinzipiell einen Ablauf nach dem „back-skip“ Mechanismus (Tab. 6). Es erfolgt eine Erhöhung der [mmmm] Werte mit zunehmender Temperatur, wobei bei Polymerisationstemperaturen von 30 °C verringerte Monomerkonzentrationen leicht größere Isotaktizitätswerte bedingen. Die Molekulargewichte sind bei erhöhten Temperaturen (50 °C; Run 30) erniedrigt, die Aktivitäten können im Vergleich zu Polymerisationen bei 30 °C und gleicher Monomerkonzentration (Run 28) dabei fast verdoppelt werden. Im Vergleich zu Polymerisationen mit **28**-**33** sind sowohl die Molekulargewichte (ca. Faktor 10) als auch die Isotaktizitäten (ca. 45-65%; verglichen mit ca. 10-15 % bei **28**-**33**) deutlich erhöht.[102]

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck[c]	[C3][d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
27	**34**	2	30	3	1,3	2,70	0,50	115000	2,0	2100	50,7
28	**34**	2	30	5	3,0	4,50	0,50	130000	3,2	1500	43,9
29	**34**	2	30	7,0	5,0	9,00	1,00	156000	3,5	1000	43,3
30	**34**	2	50	6,5	3,0	8,70	0,50	101000	2,9	2900	63,3

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

*Tab. 6 Polymerisationsergebnisse von **34**.*

Insgesamt ergeben sich durch eine Einführung der n-Alkylgruppen in 5,6-Position des Indenylligandenfragments (**28**-**33**) relativ zu **34** deutliche Unterschiede im Polymerisationsverhalten in Toluollösung. Eine genaue Diskussion bzw. Interpretation wird in Kapitel 3.2.5 gegeben.

3.2.4.2 Ergebnisse: Polymerisationen in Heptan

Die alkoxy-substituierten Metallocene **28**-**33** zeichnen sich in Vergleich zu **34** oder **38** allgemein durch eine deutlich vergrößerte Löslichkeit in Alkanen (Hexan, Heptan) aus. Löslichkeitsversuche in Heptan bei Konzentrationen von 1-10 μmol/ml zeigten eine fast völlige Unlöslichkeit von **34**, während bei **31** immer eine klare Lösung erhalten wurde. In industriellen Lösungspolymerisationsprozessen werden diese niedriger siedenden Alkanfraktionen (in Relation zu aromatischen Verbindungen wie Toluol) aufgrund einer leichteren Abtrennbarkeit vom Produkt bevorzugt eingesetzt.[88,103] In diesem Sinne wurde ein Set von Polymerisationen mit **31** in Heptan unter analogen Bedingungen durchgeführt (Abb. 38).

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck[c]	[C3][d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
31	**31**	10	30	3	0,7	6,19	0,88	33000	4,0	1000	9,7
32	**31**	10	30	5	1,7	9,38	0,35	47000	3,4	1600	9,6
33	**31**	5	30	7	3,0	9,38	0,27	72000	2,4	2300	8,1
34	**31**	10	50	4	0,7	9,38	0,33	30000	6,1	4100	12,7

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

*Abb. 38 Polymerisationsergebnisse von **31** in Heptan.*

Weder die erhaltenen Molekulargewichte noch die Isotaktizitätsraten weisen im Vergleich zu den Experimenten in Toluol eine sichtbare Veränderung auf (vgl.: Tab. 4: Run: 14-18). Es resultiert jedoch eine deutliche Erhöhung der Katalysatoraktivitäten um bis zu Faktor 8 (bei insgesamt niedrigeren Monomerkonzentrationen).

3.2.4.3 Ergebnisse: Polymerisationen in flüssigem Propen

Zusätzlich zu Polymerisationen in Lösung wurde das Verhalten von **30** und **31** unter „bulk“ Bedingungen, das heißt in flüssigem Propen als Lösungsmittel, bei 30 °C getestet. Dabei wird eine deutliche Beeinflussung der Eigenschaften der erhaltenen Polypropylene beobachtet (Tab. 7).

Run	Kat.	Temp.[a]	Menge[b]	Ausbeute[c]	tp[d]	Mw[e]	PD	Aktivität[f]	[mmmm][g]
35	**30**	30	10	7,74	0,50	200000	3,7	1500	37,4
36	**31**	30	10	5,88	0,50	180000	4,0	1200	32,0

[a] [°C], [b] [µmol], [c] [g], [d] [h], [e] relativ gegen PP Standards, [f] kg PP/[molZr]*h, [g] Isotaktizität [%]

*Tab. 7 Polymerisationsergebnisse von **30** und **31** in flüssigem Propen.*

Die Molekulargewichte können gegenüber Lösungspolymerisationen dabei um ca. Faktor 5 gesteigert werden, und bei vergleichbaren Aktivitätswerten werden deutlich höhere Isotaktizitätsraten von 30-40% [mmmm] erzielt. Insgesamt ergeben sich hier Resultate, die sich signifikant von den Ergebnissen in Toluol-, oder Heptanlösung unterscheiden, und näher am Polymerisationsverhalten analoger, nicht-alkoxy-substituierter Katalysatorstrukturen wie **34** oder **38** liegen.

3.2.5 Interpretation der Polymerisationsergebnisse

Zusammenfassend zeigen sich bei den Polymerisationen mit **28**-**33** im Vergleich zu analogen Systemen wie **34** oder **38** veränderte und zum Teil sehr unerwartete Ergebnisse (vgl. Kapitel 3.2.4). Die Einführung von unterschiedlich langen Alkylgruppen in die 5,6-Position des Indenylfragments verringert zumindest bei Lösungspolymerisationen die erzielten PP Molekulargewichte und Isotaktizitätswerte bei vergleichbar hohen Katalysatoraktivitäten. Eine Erklärung dafür kann sicherlich in einer möglichen Veränderung der intrinsischen Polymerisationseigenschaften dieser Strukturen gesehen werden. Kürzlich in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass diese 5,6-Derivatisierung einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Katalyseeigenschaften hat. So lassen sich z.B. die Molekulargewichte durch die Einführung eines Cyclopentylfragments im Vergleich zur nichtsubstituierten Grundstruktur erheblich steigern.[95,104] Dies entspricht einem genau entgegengesetzten Effekt zu dem hier beobachteten Verhalten. Eine rein spekulative Erklärung für dieses Phänomen wäre etwa ein verstärkter Kettenabbruch, der über die erhöhte Flexibilität der längeren n-Alkylgruppen und einer damit verbundenen, größeren Wechselwirkung zur wachsenden Polymerkette induziert wird. Die bei **28**-**33** in Lösungspolymerisationen verringerten Isotaktizitätswerte können allerdings mit dieser Hypothese nicht erklärt werden. Insbesondere das Ausbleiben einer Verringerung der Molekulargewichte bei Erhöhung der Temperatur, sowie das Ausbleiben einer Beeinflussung der Alkylkettenlänge auf die Katalyseeigenschaften sind zusätzliche Punkte, die offene Fragen darstellen.

Eine mögliche Hypothese, die auf der Annahme eines übergelagerten Effekts bei der Polymerisation basiert, wird im folgenden vorgestellt. Das heißt, das für analoge Systeme gefundene Modell eines Ketten-„back-skip“ Mechanismus (vgl.: Kapitel 2.2.4), kann prinzipiell zwar weiter gelten, für die Ausbildung der Polymereigenschaften wird aber ein anderes, übergeordnetes Phänomen als Ursache angenommen. Eine mögliche Begründung der resultierenden, experimentellen Beobachtung kann in einer verstärkten Kettenübertragung zu Lewis-sauren Aluminiumzentren gesehen werden, die trotz der relativ geringen Al-Konzentration bei der Borat Aktivierung zu vermehrten Wechselwirkungen führt.

Allgemein wurde bei der MAO Aktivierung von analogen sauerstoff-substituierten Metallocenen wie **34**[93] ein reversibler Kettentransfer[105] zum Aluminium (durch

Experimente mit Deuterium-markiertem Propen) belegt, der eine partielle Erniedrigung der Molekulargewichte, sowie der [mmmm] Werte im Vergleich zu nicht–sauerstoffatomhaltigen Katalysatoren wie **38**[123] bedingt. Dabei hat die hohe Affinität des Aluminiums zu den Sauerstoffsubstituenten eine räumliche Annäherung zur Katalysatorspezies zur Folge, was das vermehrte Auftreten eines PP-Kettentransfers bedingt.[106] Durch eine Veränderung des Aktivierungsprozesses in Richtung Dimethylmetallocen / $PhC_3^+[B(C_6F_5)_4]^-$, und einem damit verbundenem Rückgang des Al:Zr Verhältnisses, konnte dieser Effekt unterdrückt werden. Das bei dieser Aktivierungsmethode als Scavenger verwendete TIBA wird hier in wesentlich geringeren Überschüssen (100:1) als der MAO Cokatalysator (300-3000:1) eingesetzt.

Bei den alkoxysubstituierten Systemen **28**-**33** liegen aber offensichtlich andere Bedingungen vor, die auf eine verstärkte Wechselwirkung der Al-Zentren mit den Katalysatorspezies, auch bei niedrigen Al:Metall Verhältnissen hindeuten. Mit der Hypothese nicht molekular-dispers gelöster Katalysatorteilchen in micellaren Strukturen, in deren polaren Innenräumen sich bevorzugt die Al Zentren aufhalten, ist eine räumliche Annäherung auch hier denkbar (Abb. 39).

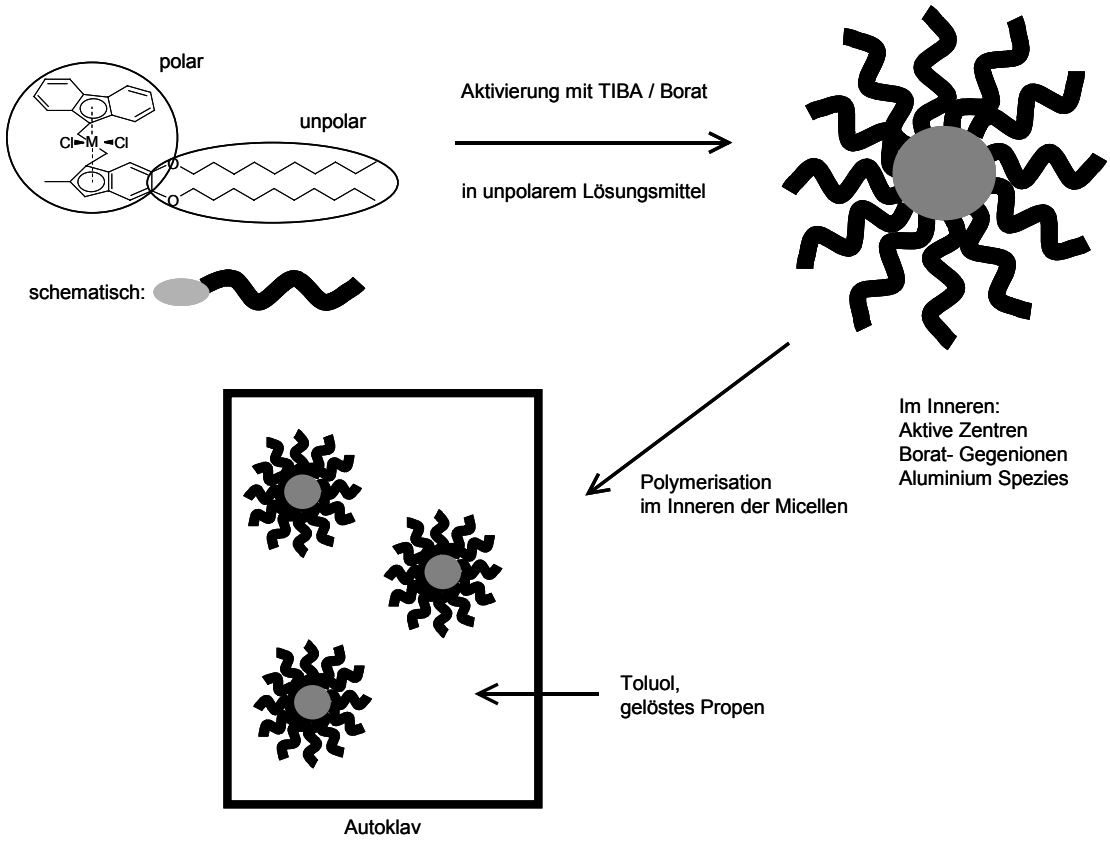


Abb. 39 Micellare Aggregation der Katalysatorspezies in unpolaren Lösungsmitteln.

Diese Aggregation wird durch den seifenartigen Aufbau der Komplexe hinsichtlich des Vorhandenseins einer polaren Kopfgruppe am aktiven Zentrum, sowie den unpolaren Alkylgruppen erzeugt. Nach einer in situ Aktivierung mit TIBA / Borat in unpolaren Lösungsmitteln erfolgt die Ausbildung von Micellen, in deren Inneren die Polymerisation stattfindet.

Aus dieser Annahme resultieren zwei Konsequenzen, die eine Erklärungsmöglichkeit für die verringerten Molekulargewichte und Isotaktizitäten bei gleichbleibenden Katalysatoraktivitäten bieten. Erstens kann aufgrund der räumlichen Nähe innerhalb der ausgebildeten Kompartments eine Kettenübertragung vom aktiven Zentrum auf das Aluminium erfolgen (Abb. 40). Dieser Austausch kann an allen drei Alkylresten am AlR_3, das im Überschuss von 100:1, bezogen auf den Metallocenkatalysator eingesetzt wird, geschehen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer Weiterpolymerisation am Katalysator nach erfolgter Abstraktion der Polypropylenkette und Neuaktivierung.[107] Nach Abbruch der Polymerisation und Hydrolyse werden dadurch de facto die Gesamtkettenlängen des resultierenden PP Materials reduziert.

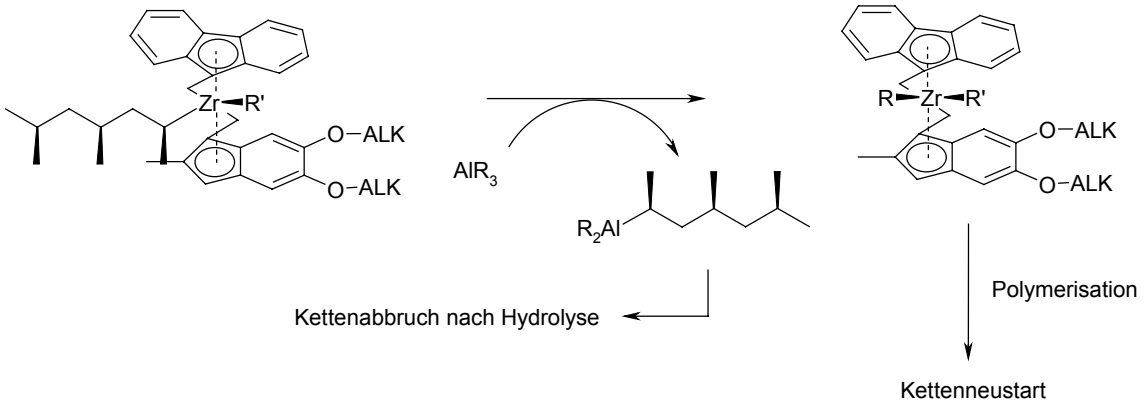


Abb. 40 Verringerung des Mw's durch Kettenübertragung zum Aluminium.

Zweitens lässt sich mit dieser These eine Erklärung der, im Vergleich zu analogen, molekular dispergierten Systemen, wesentlich erniedrigten Isotaktizitäten ableiten. Bei den verwendeten C_1 - symmetrischen Komplexen handelt es sich immer um racemische Gemische. Beide Enantiomere produzieren aber, unter der Annahme, dass kein Kettenaustausch stattfindet, innerhalb des „back-skip" Mechanismus, in ihrer Struktur nicht zu unterscheidende, isotaktische, mit isolierten Stereofehlern behaftete Polymere. Das heißt, die Tatsache der Existenz zweier isomerer Formen spielt für die Ausbildung der Polymermikrostruktur keine Rolle. Wird aber ein schnell ablaufender Übertrag vom

Katalysator zum Aluminium postuliert, der indirekt auch einen Kettenaustausch zwischen den S- und R-Enantiomeren bewirkt, hat dies eine deutliche Auswirkung auf die Isotaktizitäten zur Folge (Abb. 41). Eine wachsende isotaktische Kette an einem Enantiomer kann aufgrund der erhöhten räumlichen Nähe mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zu einem Aluminiumzentrum übertragen werden. Aufgrund der Reversibilität dieser Reaktion und dem Vorhandensein beider Enantiomere im Kompartment bestehen nun zwei prinzipielle Möglichkeiten der Rückübertragung. Geschieht diese wieder zum gleichen Enantiomer, ändert sich an der Ausbildung der Taktizität bei der Weiterpolymerisation nichts. Wird die Polymerkette aber zum spiegelbildlichen Isomer übertragen, so erfolgt der Einbau eines isolierten, zusätzlichen Stereofehlers. Unter der Annahme einer schnellen, und damit innerhalb der Ausbildung einer einzelnen Polymerkette häufig auftretenden, Übertragungsreaktion hat dieser Effekt für die resultierenden Taktizitäten signifikante Folgen. Durch die Tatsache, dass so eine einzelne PP-Kette im Verlauf der Polymerisation zwischen beiden Enantiomerenpaaren hin und her wechselt, verringert sich deren Isotaktizität bis hin zu ataktischem Material.

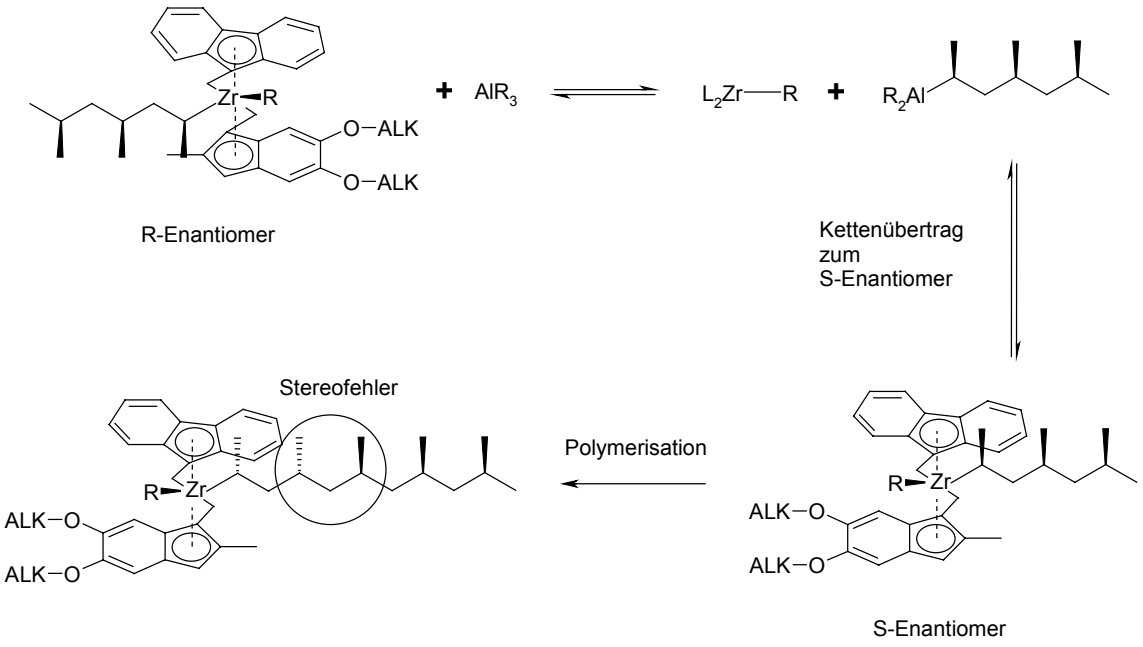


Abb. 41 Taktizitätserniedrigung durch Kettenübertragung zwischen den beiden Katalysator-Enantiomeren.

Dieser postulierte, mechanistische Ablauf kann auch eine Begründung für das Polymerisationsverhalten bei höheren Temperaturen liefern (Run: 4, 8, 12/13, 17/18, 22, 26). Das Ausbleiben einer Verringerung der Molekulargewichtsmittel und die zumindest etwas erhöhten [mmmm] - Werte deuten möglicherweise auf eine Stabilitätsverringerung der Kompartments hin. Hier erfolgt wahrscheinlich der Übergang zu einer molekular-dispers ablaufenden Polymerisationsform, der eine Veränderung des mechanistischen Ablaufs in Richtung „back-skip“ mit sich bringt. Das heißt im Endeffekt, die Annahme von nicht molekular-dispers gelösten Katalysatorteilchen, wie sie im Fall der ethoxyverbrückten Verbindung **34**, sowie der nicht-heteroatomsubstituierten Struktur **38** vorliegen sollten, kann eine mögliche Erklärung dieser signifikanten Veränderungen in den Polymereigenschaften bieten.

Mit dieser Hypothese einer micellaren Kompartmentbildung bei Polymerisationen in Lösung sollte eine Veränderung der Polarität des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Polymerisationseigenschaften haben. Bei der Verwendung von Heptan als Lösungsmittel ist folglich auch eine Kompartimentierung innerhalb des Polymerisationsmediums denkbar. Die erhaltenen Polymerisations-ergebnisse von **31** (Kapitel 3.2.4.2) in Richtung niedriger Kettenlängen (M_W: 30000-72000) und Isotaktizitäten (ca. 10%) können aus oben genannten Gründen sicherlich dafürsprechen. Bemerkenswert ist hier eine erzielte Aktivitätserhöhung um bis zu Faktor 8, verglichen mit den analogen Experimenten in Toluollösung (Tab. 4: Run 14-18). Eine genaue Begründung dieses Effekts steht bisher aber aus. Das Prinzip des Einbaus langer Alkylsubstituenten in die Katalysatorstruktur verbessert insgesamt die Löslichkeit in Heptan. In Gegensatz zu Löslichkeitsversuchen mit **34**, der bei den verwendeten Konzentrationen fast völlig unlöslich war, erhielt man mit **31** immer eine klare Lösung in Heptan. Prinzipiell kann dies als klarer Vorteil der alkylderivatisierten Strukturen gesehen werden. Eine zu geringe Löslichkeit von, in der Industrie verwendeten Metallocenkatalysatoren in dort benützten Lösungsmitteln (Heptan, Hexan) stellt oft einen limitierenden Faktor für eine breitere Anwendung dar.[63]

Polymerisationsversuche in flüssigem Propen bei 30 °C zeigten eine erhebliche (ca. Faktor 5; siehe Kapitel 3.2.4.3) Steigerung der Molekulargewichte gegenüber den Lösungspolymerisationen, sowie wesentlich erhöhte Isotaktizitätsraten von ca. 30-40 % (Kapitel 3.2.4.3). Diese Werte liegen vollkommend konform zu Polymerisationen mit **34** [93], was darauf hindeutet, dass hier der Polymerisationsablauf molekular-dispers verläuft. Das heißt, die Vorstellung einer micellaren Anlagerung in Kompartments und ein dadurch resultierender, vermehrt auftretender Kettentransfer zum Aluminium spielt wohl bei diesen Bedingungen eine untergeordnete Rolle.

Abschließend soll noch einmal klar ausgedrückt werden, dass es sich bei der Annahme dieser micellaren Aggregation lediglich um eine Hypothese handelt, die bis jetzt unzureichend experimentell belegt werden konnte. Der Versuch eines direkten analytischen Nachweises über Lichtstreuung brachte keine reproduzierbaren Ergebnisse. Eine mögliche Erklärung dafür ist auf eine sukzessive Zersetzung der Komplexe während der Experimente zurückzuführen, da hier nur unzureichend unter Inertbedingungen gearbeitet werden konnte. Indirekt erfolgte bei **31** über AFM Aufnahmen zumindest eine Visualisierung von Aggregaten (Kapitel 3.2.6.1), wobei dies sicherlich keinen eindeutigen experimentellen Beleg darstellt. Eine zukünftige Möglichkeit, direkte Hinweise auf die postulierte Kompartimentierung zu erhalten, bestünde z.B. in der Polymerisation mit enantiomerenreinen Katalysatorspezies. Nach der hier aufgestellten Theorie sollte dann bei der Polymerisation keine Verringerung der PP Isotaktizitäten auftreten. Eine Separierung der Enantiomere aus dem bei der Synthese erhaltenen racemischen Gemisch, etwa durch fraktionierte Kristallisation, verlief bisher aber erfolglos.

3.2.6 Untersuchungen zur Kompartmentbildung

Im folgenden wird der Versuch unternommen, den postulierten Effekt der Kompartmentbildung zu visualisieren[108] (Kapitel 3.2.6.1), sowie über eine Variation des Coaktivators (Kapitel 3.2.6.2) zu beeinflussen. Ein prinzipiell interessanter Ansatz, der einen kompartimentierten Katalyseprozess in Lösung in Richtung einer Suspensionspolymerisation ausnützten könnte, wird in Kapitel 3.2.6.3 vorgestellt.

3.2.6.1 **AFM Aufnahmen**

Eine Methode, molekulare Aggregationen an Oberflächen sichtbar zu machen ist die „**A**tomic **F**orce **M**icroscopy“.[109] Dabei wird ein winziger Federbalken (ca. 0,1 mm lang) mit einer feinen Silizium-Spitze („Candilever“) zeilenweise über die zu untersuchende Probe bewegt. Bei diesem Rastervorgang wird ein kleiner Bereich der Probe (ca. 0.05 mm x 0.05 mm) untersucht. Die Auflösung liegt dabei im Nanometerbereich. Hierzu wurde eine Lösung von **31** in Toluol (1 mmol/l) mittels „spin-coating“ auf eine Goldoberfläche aufgebracht und nach Temperieren bei 50°C (über 12 h) vermessen (Abb. 42).

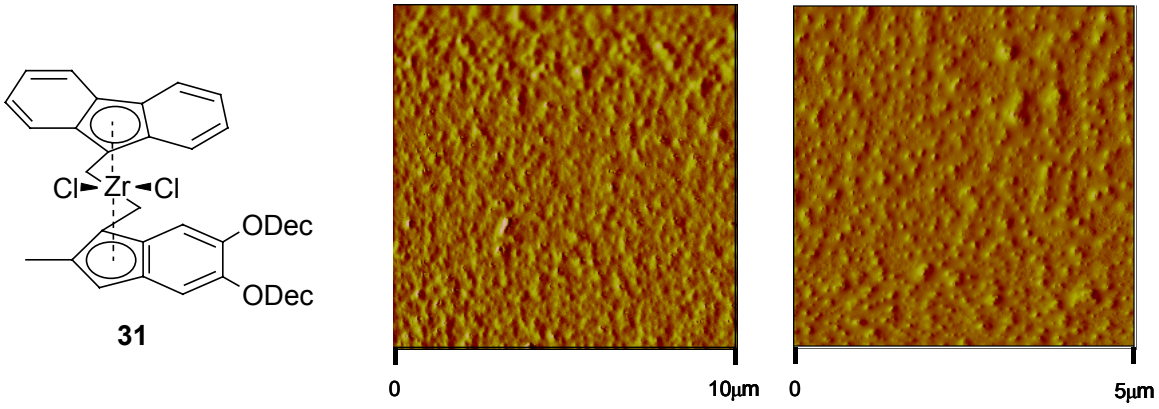


*Abb. 42 AFM Aufnahmen mit **31** auf einer Goldoberfläche.*

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Aggregate[110] in der Größenordnung von einigen Nanometern bilden. Eine zumindest theoretisch denkbare Ausbildung von Kristallen in Nanometerbereich beim Verdampfen des Lösungsmittels, die eine Ursache

solcher Strukturen sein könnte, spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Die Tendenz zur Kristallbildung ist durch die Einführung der Alkoxygruppen im Vergleich zu dem ethoxyverbrückten Zirkonocen **34** allgemein sehr erniedrigt. AFM Experimente unter analogen Bedingungen mit **34** zeigten hier keine Ausbildung vergleichbarer Aggregate (Abb. 43). Unter der Annahme, dass die realen Verhältnisse in Lösung durch die Aufbringung auf Oberflächen projiziert werden, kann somit zumindest ein Hinweis in Richtung Ausbildung von micellaren Strukturen erreicht werden.

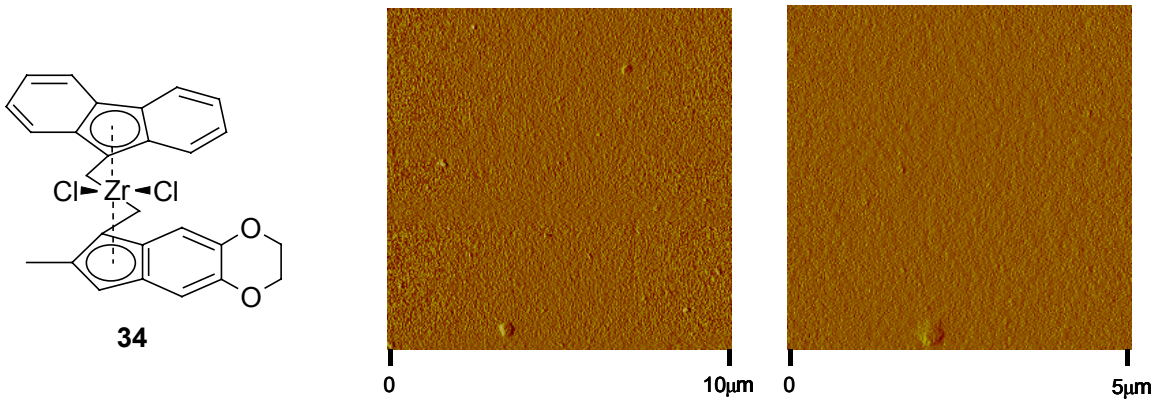


*Abb. 43 AFM Aufnahmen mit **34** auf einer Goldoberfläche.*

3.2.6.2 Variation des Coaktivators

Eine berechtigte Frage ist sicher, in wieweit die Art des bei der Polymerisation verwendeten Scavengers (bisher: TIBA) Einfluss auf die resultierenden Polymerisationseigenschaften hat. Durch die postulierte Kompartmentbildung bei Polymerisationen in Lösung interagieren die aktiven Katalysatorspezies und die Al-Zentren innerhalb der micellaren Aggregate aufgrund der erhöhten räumlichen Nähe vermehrt. Dies hat eine Verringerung sowohl der Kettenlängen als auch der Isotaktizitäten zu Folge (siehe: Kapitel 3.2.4.1). In der folgenden Versuchsreihe wird bei Polymerisationen mit **30** und **31** unter sonst analogen Bedingungen der Coaktivator TIBA durch Trioctylaluminium[111] ersetzt (Tab. 8). Die längeren Alkylreste vermehren die Löslichkeit in unpolaren Substraten und könnten möglicherweise eine vermehrte Ansammlung von Aluminium im Inneren der Kompartments unterdrücken.[112]

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck[c]	[C3][d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
37	**30**	10	30	3	1,3	7,70	1,00	32000	2,9	600	10,4
38	**30**	10	30	5	3,0	9,60	0,50	32000	2,9	600	10,8
39	**30**	10	30	7	5,0	7,30	0,73	31000	2,9	200	9,7
40	**30**	10	50	6,5	3,0	7,50	0,25	44000	4,6	1000	13,4
41	**31**	10	30	3	1,3	7,50	1,00	35000	2,9	600	10,2
42	**31**	10	30	5	3,0	9,00	1,00	31000	2,8	300	9,5
43	**31**	10	30	7	5,0	7,50	0,40	35000	2,7	400	10,2
44	**31**	10	50	6,5	3,0	9,56	0,25	30000	3,8	1300	11,9

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

Tab. 8 Polymerisationsergebnisse: in situ Aktivierung mit Al(Octyl)$_3$.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch keinen positiven Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften. Eine leichte Verringerung der Molekulargewichte sowie der Aktivitäten spiegeln eine möglicherweise ungenügendere Aktivierung wieder, und der Erhalt gleichbleibend geringer Taktizitäten lässt eine weiterhin hohe Wechselwirkung vermuten. (vgl. Ergebnisse in Toluol: Kapitel 3.2.4.1)

3.2.6.3 Suspensionspolymerisationsexperimente

Eine allgemein interessante Anwendung von kompartimentiert ablaufenden Prozessen ist die Möglichkeit der Ausbildung größerer Polymerpartikel innerhalb einer Suspensionspolymerisation. In der Polymerisationskatalyse mit späten Übergangsmetallkomplexen wurde kürzlich ein analoges Konzept von *Mecking et al*.[84,85] entwickelt. Die Phasentrennung beruht hier auf der Nichtmischbarkeit einer wässrigen „bulk“ Phase und der Monomer / Katalysatorphase. Zur Übertragung dieses Prinzips auf frühe Übergangsmetallkomplexe kann aufgrund der hohen Oxophilie dieser Systeme nicht in wässrigem Medium gearbeitet werden. Stattdessen können als nicht mischbare, „bulk“-Phase Perfluoralkane (Perfluorohexan) verwendet werden, die ein orthogonales System zu der organischen Phase (Heptan, Propen) darstellen.[113] Dabei wird ein, ausschließlich in der organischen Phase löslicher Katalysator in die Reaktionsmischung eingebracht. Durch Rühren oder dem Einbringen geeigneter Detergenzien kann innerhalb einer perfluorierten Matrix nach Aufpressen des Propens die Ausbildung sehr kleiner

Kompartments induziert werden. Diese beinhalten sowohl den Metallocen Katalysator als auch das Monomer. Die in Kapitel 3.2 vorgestellten alkoxysubstituierten Komplexe sind hierfür sowohl wegen ihrer vermehrten Löslichkeit in Alkanen, als auch wegen ihrer seifenanalogen Struktur prinzipiell geeignet.[114] In der organischen Phase vermehrt gelöstes Propen sollte nun im Inneren der generierten, kompartimentierten Strukturen polymerisiert werden. Die gebildeten Polypropylene sind sicherlich in der perfluorierten Phase nur wenig löslich, wodurch letztendlich die Ausbildung von Polymerpartikeln induziert werden könnte (Abb. 44).

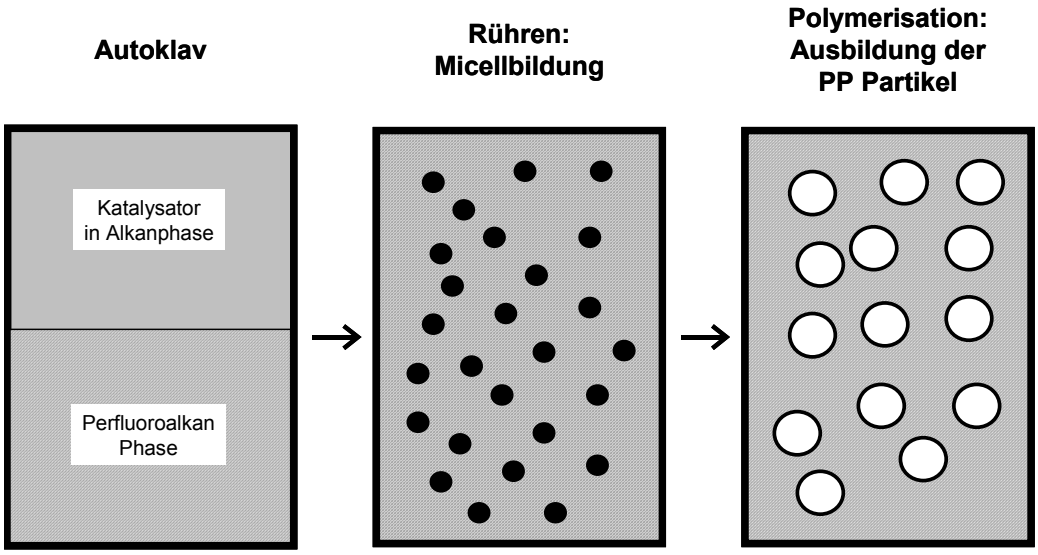


Abb. 44 „Particle-forming“ Prozess in einer Suspensionspolymerisation.

Ein bisher noch ungelöstes Problem ist die mangelnde Stabilität der Suspension. Bei den durchgeführten Experimenten wurde immer ein Ausfallen des Polypropylens schon bei geringen Umsätzen beobachtet. Durch ein Einschließen der aktiven Katalysatorspezies im festen PP Produkt erfolgte so eine schnelle Terminierung der Polymerisation. Zusätzliche Versuche unter Anwesenheit teilweise perfluorierter n-Alkane (wie $C_{12}F_{25}$-$C_{12}H_{25}$), wodurch möglicherweise die Entmischung solcher Zweiphasensysteme unterdrückt werden kann, brachten keine wesentliche Stabilitätsverbesserung.

3.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Derivatisierung der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen, dual-side Metallocene in Richtung einer 5,6-Dialkoxy-Substitution am Indenylfragment wird beschrieben. Dies hat eine erhebliche Veränderung der Katalysatoreigenschaften in der Polymerisation von Propen zur Folge. Durch den Einbau langer Alkylketten lassen sich die Löslichkeitseigenschaften in Lösungsmitteln, die vornehmlich in industriellen Prozessen verwendet werden (Heptan), entscheidend verbessern. Allgemein werden bei der Polymerisation von **28**-**33** in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Heptan) niedrigere Molekulargewichte und Isotaktizitätsraten der PP-Materialien festgestellt. Dieser, mittels AFM Aufnahmen visualisierbare Effekt kann einer Kompartmentbildung während der Polymerisation zugeschrieben werden. Dabei wird vermutet, dass sich die seifenanalogen Katalysatorstrukturen in einer micellaren Form anlagern, wobei die aktiven Spezies nach innen deuten und so die Polymerisationsreaktion dorthin verlagern. Diese postulierte Aggregation bedingt eine vermehrte Wechselwirkung mit Aluminium Scavenger-Molekülen, die aufgrund ihrer hohen Polarität im Inneren gefangen werden. Dabei kann ein Kettentransfer von den aktiven Katalysatorzentren zum Aluminium stattfinden, der so zu einer Verringerung der Molekulargewichte führt. Die Reversibilität der Reaktion bedingt einen schnellen Austausch der Polypropylenketten zwischen den, bei der Reaktion vorliegenden Katalysator-Enatiomerenpaaren im Verlauf der Polymerisation eines einzelnen Makromoleküls. Dadurch kann eine Erniedrigung der vorhandenen [mmmm] Sequenzen resultieren. Bei Polymerisationen in flüssigem Propen spielt dieses postulierte Phänomen offensichtlich eine untergeordnete Rolle, so dass hier zu molekular-dispers ablaufenden Polymerisationen vergleichbare Resultate erzielt werden können. Eine zukünftige Anwendung solcher, kompartimentiert ablaufender Reaktionen ist ein „particle-forming“ Prozess, in Richtung einer Suspensionspolymerisation, der in einer nicht mischbaren Perfluoroalkan „bulk“ Phase stattfindet und die Aggregate als Template für größere Polymerpartikel dienen (Kapitel 3.2.6.3).

3.3 Trägerung mittels polymerer Cokatalysatoren

3.3.1 Allgemeines

Für eine industrielle Anwendbarkeit der Metallocenkatalysatoren ist ihre Trägerung bzw. Heterogenisierung essenziell (Kapitel: 2.2.5). Herkömmliche Trägermaterialien sind vornehmlich anorganische Magnesiumchloride, bzw. Silizium- oder Aluminiumoxide, mit denen eine exzellente Kontrolle der Partikelmorphologie mit auf $TiCl_3$ basierenden Ziegler/Natta Katalysatoren erreicht wird.[63,115] Diese Trägerungsstrategien sind aber für die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen, „dual-side“ Metallocene zur Synthese thermoplastischer Elastomere problematisch. Aufgrund von nicht zu umgehenden Wechselwirkungen zum anorganischen Trägermaterial kommt es in allen Fällen zu einer Beeinflussung des Polymerisationsmechanismus bzw. indirekt zu einer Veränderung der Polymermikrostruktur und somit den Materialeigenschaften. In diesem Kontext wird nach neuen Verankerungsmöglichkeiten an unpolaren Substraten gesucht, die eine vernachlässigbare Wechselwirkung mit den aktiven Spezies aufweisen. Kürzlich wurde ein Konzept von *Mager et al.*[78] vorgestellt, das boratfunktionalisierte Dendrimere beinhaltet, die als Aktivatoren für Dialkylmetallocene fungieren können, wobei der synthetische Aufwand dafür allerdings sehr hoch ist. Hier wird die Verwendung leicht zugänglicher, hochverzweigter Carbosilane vorgestellt, deren End-Vinylgruppen über eine einfache Hydroborierung in perfluoroboran - funktionalisierte Aktivatorfunktionen umgewandelt werden können. Dieser Ansatz garantiert auch die Abwesenheit von, bei der Polymerisation störenden, anorganischen LiCl Salzen, die bei der Einführung einer Boratfunktionalität zwangsläufig auftreten würden. Der Hauptvorteil bei der Verwendung hochverzweigter Polymere im Vergleich zu Dendrimeren ist eine Verteilung der Endgruppen und damit auch der Aktivatorfunktionalitäten über ihre gesamte globuläre Struktur.[116,117] Dies führt zu einer Einkapselung der aktiven Spezies ins Innere der polymeren Matrix[118], während sich diese bei dendrimeren Systemen ausschließlich an der Partikeloberfläche[119] befinden.

3.3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.3.2.1 Cokatalysatorsynthese

Die mit Bis(trioctylbenzylammonium) tetranitritoplatinat katalytisierte Hydrosilylierungsreaktion des AB_2 Monomers Methyldiundecenylsilan **35** ergibt ein hochverzeigtes Polycarbosilan **36** mit bis zu 99% Ausbeute (Abb. 45).[120] Diese Polyaddition führt zu hochverzweigten Makromolekülen mit einer terminalen Si-H Gruppe und (n+1; n: Polymerisationsgrad) verbleibenden Vinylendgruppen, die über die gesamte Struktur verteilt sind. Das resultierende Polycarbosilan weist im Vergleich zum Monomer eine erhöhte thermische und chemische Stabilität auf. Die terminalen Vinylfunktionalitäten wurden anschließend in die korrespondierenden Borane **38** über eine Hydroborierungsreaktion mit Bis(pentafluorophenyl)borhydrid **37** umgewandelt. Die Synthese von **37** erfolgt durch Umsetzung von Brompentafluorobenzol mit n-BuLi und subsequenter BCl_3 Zugabe bei –78°C. Der Chlorid / Hydrid Austausch wird mittels $Me_2Si(H)Cl$ erzielt (Abb. 46).[121] Der Verlauf der Reaktion kann über FT-IR und ^1H NMR Spektroskopie verfolgt werden, die einen vollständigen Umsatz aller Vinylgruppen zu Boranfunktionalitäten detektieren.

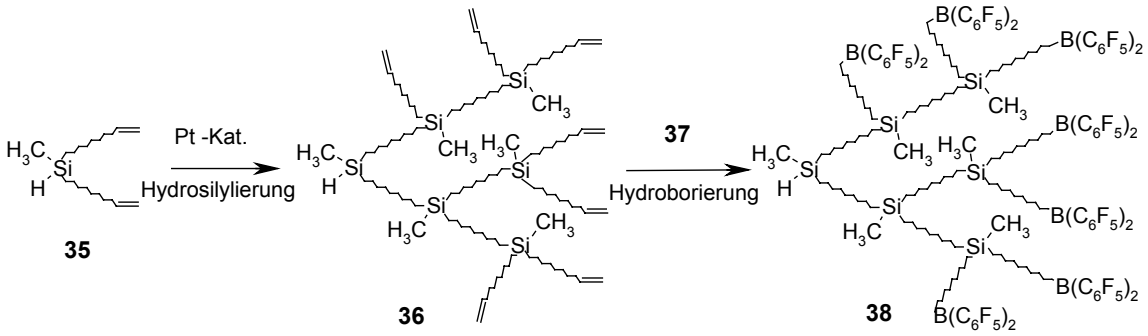
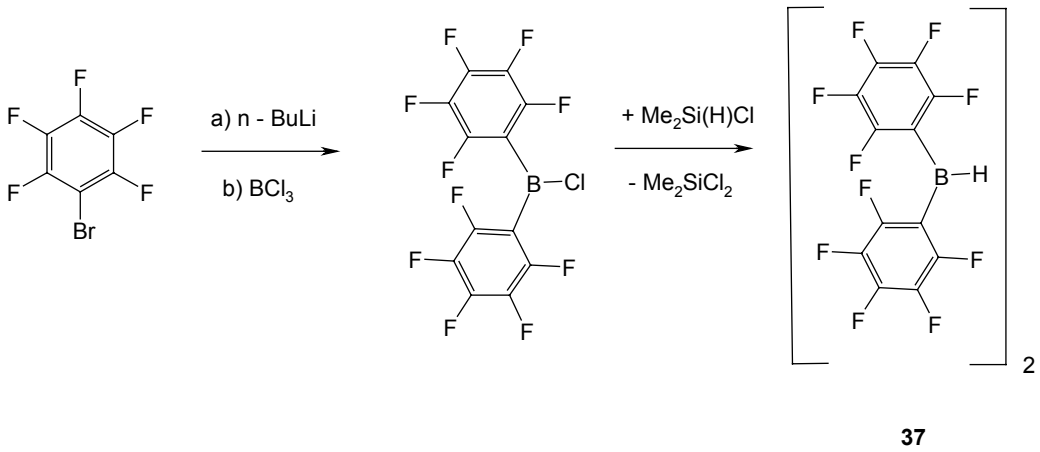


*Abb. 45 Synthese von Polymethyldiundecenylsilan **36** aus Methyldiundecenylsilan **35** und subsequenter Hydroborierung mit Bis(pentafluorophenyl)borhydrid **37** zum Cokatalysator **38**.*

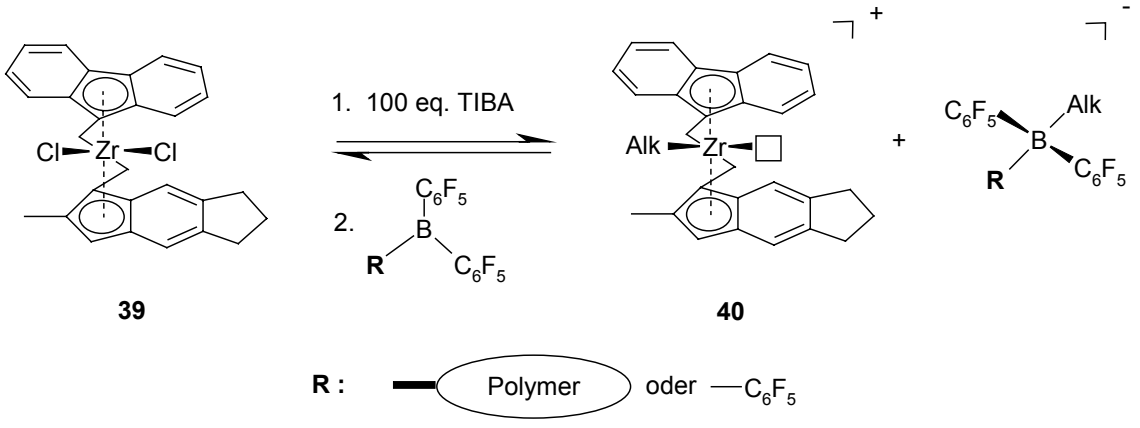


37

*Abb. 46 Synthese von Bis(pentafluorophenyl)borhydrid **37**.*

3.3.2.2 Katalysatoraktivierung

Der Metallocenprecursor *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] zirkonocendichlorid **39** wird sukzessive mit einem Überschuss an TIBA (100:1) und dem polymeren Aktivator **38** in einer Gleichgewichtsreaktion in die aktive Spezies **40** umgewandelt. Die Ergebnisse der resultierenden Polymerisationsexperimente werden mit einem zusätzlichen Set von Polymerisationsexperimenten verglichen, bei denen TIBA / $B(C_6F_5)_3$ als Cokatalysatorsystem[122] benützt wird (Abb. 47). Dies erlaubt einen Vergleich der hochverzeigten, polymeren Aktivatorstruktur mit einem analogen, molekular-dispers gelöstem System.



39 **40**

Abb. 47 Katalysatoraktivierung.

3.3.2.3 Polymerisationsexperimente

Die Polymerisationen werden in einem Autoklavensystem unter konstanten Propen Konzentrationen (3 mol/l) und Temperaturen von 30 °C (5 bar) sowie 50 °C (6,5 bar) durchgeführt. Der Start erfolgt durch Einspritzen einer voraktivierten Katalysator / Cokatalysator Lösung über eine Druckbürette, wobei unterschiedliche Cokatalysator / Katalysator Verhältnisse von 10:1, 50:1 und 100:1 verwendet werden. Dabei kann sowohl mit $B(C_6F_5)_3$ (Tab. 9: Run 45-50) als auch dem polymeren Boran **38** (Tab. 9: Run 51-56) eine Aktivierung von **39** erzielt werden.

Run	Menge[a]	Ratio[b]	Temp.[c]	Druck[d]	Ausbeute[e]	tp[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]	[mmmm][i]
45	20	10:1	30	5	1,33	10	100000	3,9	100	30,5
46	10	10:1	50	6,5	1,32	5	110000	2,4	600	50,4
47	10	50:1	30	5	8,25	15	210000	2,1	1000	29,1
48	5	50:1	50	6,5	1,46	5	110000	2,3	1200	49,1
49	5	100:1	30	5	9,03	6	210000	2,3	6000	32,8
50	5	100:1	50	6,5	13,46	6	150000	3,6	9000	56,8
51	10	10:1	30	5	2,11	5	40000	8,8	900	30,1
52	5	10:1	50	6,5	3,48	12	90000	2,6	1200	48,7
53	5	50:1	30	5	4,05	9	250000	2	1800	31,1
54	2,5	50:1	50	6,5	5,44	4	120000	2,7	10400	49,4
55	2,5	100:1	30	5	13,06	14	270000	1,9	7600	26,4
56	1,5	100:1	50	6,5	4,34	5	130000	2,1	12100	51,2

[a] [µmol], [b] Cokat.:Kat., [c] [°C], [d] [bar], [e] [g], [f] [min], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h, [i] Isotaktizität [%]

*Tab. 9 Polymerisationsergebnisse mit **39** / TIBA / $B(C_6F_5)_3$ (Run: 45-50) und **39** / TIBA / **38** (Run: 51-56).*

Aktivitäten:

Die erhaltenen Polymerisationsaktivitäten[123] weisen unabhängig von der partikulären Natur des Cokatalysators eine ausgeprägte Abhängigkeit bezüglich einer Variation der Temperatur sowie des Cokatalysator / Katalysator Verhältnisses auf. Wie erwartet, lassen sich die Aktivitäten durch eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur steigern.

Einen gleichgerichteten Effekt erhält man bei einer Vergrößerung des Cokatalysator / Katalysator Verhältnisses, was die Reversibilität des Aktivierungsgleichgewichts bzw. des Alkylaustausches zwischen den Lewis-sauren Zirkonocenium - Ionen und den Boransubstraten wiederspiegelt.[124] Dabei können die Aktivitäten bei einer Vergrößerung des Verhältnisses von 10:1 auf 100:1 bis um den Faktor 10 gesteigert werden. Der erzielte Höchstwert (Tab. 9: Run 56) ist bereits mit irreversibel ablaufenden Aktivierungsprozessen (mit $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$)[51] vergleichbar, die auf der Bildung kovalenter, stabiler Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen beruhen.[125]

Interessanterweise führt die Aktivierung durch den polymeren Cokatalysator **38** in allen Fällen zu erhöhten Aktivitäten (Tab. 9), obwohl die fehlende Pentafluorophenylgruppe prinzipiell die Lewis-Acidität erniedrigt. Dieses Phänomen kann mit der Annahme einer längeren Verweildauer der aktiven Spezies **40** (Abb. 47) im Inneren der polymeren Cokatalysatormatrix begründet werden. In Vergleich zu Polymerisationen in homogener Lösung besteht hier eine verringerte Bewegungsfreiheit, d.h. in der Zeiteinheit liegt jedes einzelne Katalysatormolekül länger in seiner polymerisationsaktiven Form vor, wodurch das Aktivierungsgleichgewicht in Richtung poymerisationsaktive Spezies verschoben wird. Das würde die beobachteten höheren Aktivitäten (Abb. 48: $A_{Trägerung}$) im Vergleich zu der Situation in homogener Lösung ($A_{Lösung}$) erklären.[126]

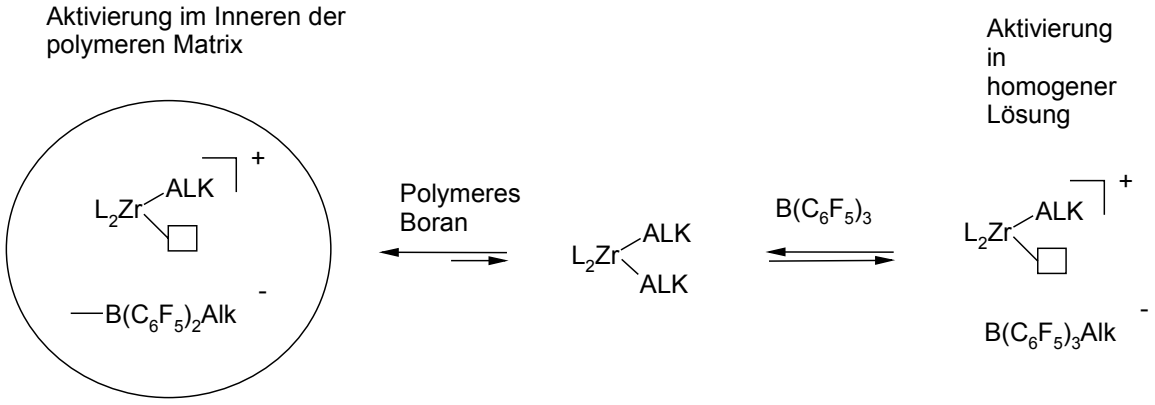


Abb. 48 Schematische Darstellung und Vergleich der Aktivierungsprozesse.

Polypropylen Eigenschaften:

Insgesamt ist eine Molekulargewichtserhöhung bei der Verwendung der Boran-Cokatalysatoren $B(C_6F_5)_3$ sowie **38** im Vergleich zu MAO-aktivierten Experimenten zu verzeichnen, was durch eine verringerte Kettenübertragungsreaktion zum Aluminium aufgrund von kleineren Aluminium : Metall Verhältnissen erklärt werden kann.[93] Auch besteht ein tendenzieller Anstieg der Molekulargewichtsmittel im Fall einer Aktivierung mit dem polymeren Boran, wobei ein Maximalwert von 270000 g/mol bei 30°C und einem Verhältnis von 100:1 (Cokatalysator / Katalysator) erzielt wird. (Tab. 9: Run 55). Bei kleinen Werten wurden breitere Polydispersitäten und geringere M_W Raten gefunden, was eine verzögerte Aktivierungsreaktion reflektiert (Run 45 und 51), während bei höheren Raten die Molekulargewichtsmittel, bei normalisierten Polydispersitäten (PD = 1,9 - 2,7), konstante Werte erreichen.

Sämtliche erhaltenen Polypropylene sind isotaktische Materialien, die variable [mmmm]-Werte aufweisen, wobei die Mikrostruktur von der Natur des Cokatalysators unabhängig ist. Die auftretenden Stereofehler sind typisch für diese asymmetrischen, „dual-side“ Katalysatoren mit einem erhöhten Anteil isotaktischer Sequenzen bei Polymerisationstemperaturen von 50°C (ca. 50%) im Vergleich zu 30°C (ca. 30%).[80,81]

3.3.3 Zusammenfassung

Hochverzeigte Polyboran-Cokatalysatoren erweisen sich als exzellente Aktivierungsreagenzien der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Katalysatorstrukturen zu Produktion elastischer Homo-Polypropylene. Sowohl Polymerisationen mit **38** als auch mit molekular-dispers gelöstem $B(C_6F_5)_3$ zeichnen sich im Vergleich zur MAO-Aktivierung durch die Bildung von PP mit erhöhten Molekulargewichten aus. Dabei wurde eine zusätzliche M_W-Erhöhung bei der Verwendung des polymeren Aktivators detektiert. Diesen Effekt können wir auf eine Heterogenisierung der Polymerisationsbedingungen zurückführen, der mit einer Fixierung der aktiven Spezies im Inneren der polymeren Matrix und somit einer Verschiebung des Aktivierungsgleichgewichts in Richtung **40** einhergeht. Dies kann als Hauptvorteil verglichen mit dendrimeren Cokatalysatoren (neben der einfacheren Synthese) gesehen werden, die aktivierende Borateinheiten lediglich an deren Oberfläche besitzen. Zusätzlich wurde im Gegensatz zu konventionellen, anorganischen Trägermaterialien kein Einfluss des Trägerungsprozesses auf die PP - Taktizität gefunden. Aufgrund

dessen wird der intrinsische Fehlerbildungsmechanismus dieser Komplexkatalysatoren, der das „fine-tuning“ der Polymermikrostruktur und damit die Ausbildung der Materialeigenschaften steuert, nicht beeinträchtigt. Damit wurde die Grundlage einer heterogenisierten Katalyseform geschaffen, die eventuell eine Kontrolle der entstehenden Partikelmorphologien ermöglicht.

3.3.4 Ausblick

In jüngster Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass sich vinylfunktionalisierte Methoxysilane in Monoschichten an Glasoberflächen selbstorganisiert anlagern (Abb. 49).[127] Auf diese Weise könnten prinzipiell mit **35** in einer analogen Hydrosilylierungsreaktion hochverzweigte vinylterminierte Polycarbosilane an diesen Substraten gebunden werden. Nach einer Boranderivatisierung hätte man durch diesen Prozess den, in Kapitel 3.3.2 vorgestellten polymeren Cokatalysator, an einer heterogenen, festen Oberfläche verankert.

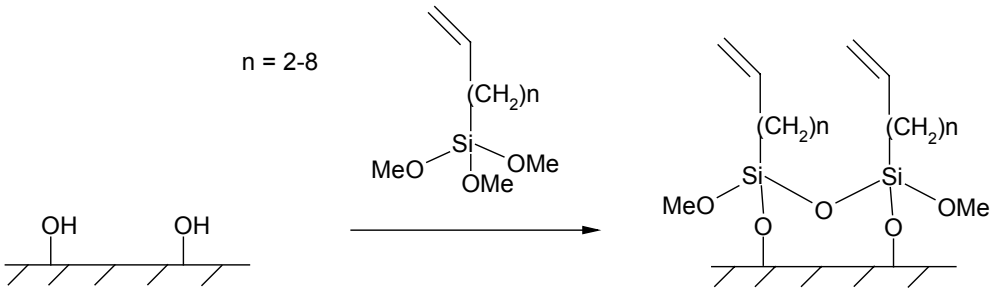


Abb. 49 Selbstorganisation an Glasoberflächen.

Diese Operation würde die Grundlage für ein mögliches PP - „particel forming“ bei der Verwendung kommerziell erhältlicher Nanoglaspartikel darstellen (Abb. 50). An der Oberfläche dieser modifizierten Glaspartikel lassen sich dann hochverzeigte boran-funktionalisierte Polycarbosilane verankern, über die Metallocen Komplexkatalysatoren gebunden werden können. Die resultierenden, nanoskaligen Katalysatorpartikel können wiederum bei der Polymerisation von α-Olefinen als Template für PP Partikel dienen. Dabei wächst das Polypropylen auf der Oberfläche der heterogenisierten Katalysator-komponente auf, deren Morphologie so in größerem Maßstab nachgebildet wird.

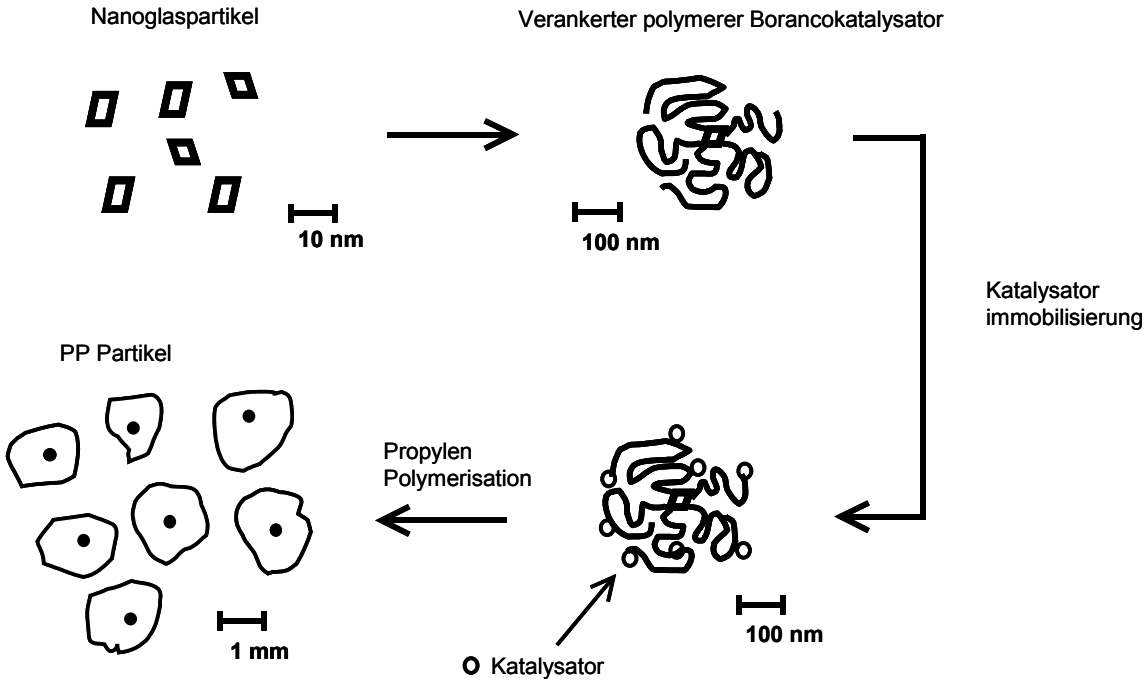


Abb. 50 PP Partikelbildung mit Nanoglastemplaten.

3.4 Poly(propylen-block-acrylate) via ATRP und PP Makroinitiatoren

3.4.1 Allgemeines

Polypropylen ist ein weit verbreitetes und billig produzierbares „Commodity“ Polymer. Mittels gezielten Veränderungen der Mikrostruktur ist dabei ein breites Eigenschaftsprofil zugänglich. Nichts desto trotz wäre für eine Vielzahl von Anwendungen eine Erweiterung der Materialeigenschaften durchaus wünschenswert. Die Synthese von Copolymeren mit polaren Comonomeren ist deshalb für das Herstellen neuer Materialien mit verbesserten Eigenschaften von großem Interesse.[128,129] Eine Vielzahl von Ansätzen beschäftigt sich mit der direkten Copolymerisation von α-Olefinen mit polaren Monomeren wie z.B. Acrylaten. Das größte Problem hierbei ist im Wesendlichen die Unterdrückung von Wechselwirkungen der polaren Gruppen mit dem Katalysator.[130,131] Der Hauptteil der Forschung fokussiert sich dort auf die Entwicklung neuer Katalysator- und Ligandensysteme. In Unterschied dazu wird im hier vorgestellten Ansatz parallel zur Verwendung der traditionellen Insertionspolymerisation auch die „lebende, radikalische Polymerisation“ (CRP) zum Aufbau der Blockcopolymerketten benützt. Die Vorteile der CRP liegen sowohl in einer leicht zu bewerkstelligenden Substratmodifizierung in Richtung eines Einbaus von funktionellen Gruppen für die Initiierungsreaktion, als auch in der großen Bandbreite polymerisierbarer Monomere.[132,133] In der Literatur gibt es mehrere Beispiele, in denen ähnliche Strategien zur Copolymerisation von polaren Monomeren mit anderen Olefinen verwendet wurden: Zum einen wurde funktionalisiertes Polyisobuten als Makroinitiator innerhalb der ATRP („Atom Transfer Radikal Polymerisation“) zur Polymerisation von Styrol, Methylacrylat und Methylmethacrylat verwendet.[134] Ein weiterer Ansatz ist das Aufpfropfen von Polymethacrylaten mittels ATRP Methodik nach einer Funktionalisierung kommerziell erhältlicher Poly(ethylen – *random* – styrol) oder Poly(ethylen – *random* – butylen) Materialien.[135] Im Gegensatz dazu wird Polyproplyen bisher nur sehr bedingt in solchen Systemen eingesetzt. Neuerste Strategien zur Inkorporation von CRP-Startgruppen in PP beinhaltenden Materialien sind die Copolymerisation von Propen mit alkoxyaminhaltigen Olefinen[136] oder Kettenübertragungsreaktionen von PP Ketten mit Alkylboranen.[137] Dies ermöglichte zwar sowohl

die Ausbildung von Blockcopolymeren als auch Pfropfcopolymeren. Bei diesen Methoden ist aber die Bandbreite der verwendbaren Monomere und die Kontrolle des Molekulargewichts sehr beschränkt. In Zusammenarbeit[138] mit Prof. Matyjaszweski (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA) wurde nun folgendes Konzept entwickelt: Durch die Umwandlung der Endgruppen von vinylterminiertem PP mittels einer Hydrosilylierung in eine funktionelle Initiatorgruppe lässt sich ein Makroinitiator für die ATRP konstruieren, an dem eine Kettenverlängerung durch Polymerisation von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat möglich ist. Dies ermöglicht die Synthese verschiedenster PP – *b* – PMMA sowie PP –*b* – PBA Blockcopolymere.

3.4.2 Grundlagen der ATRP

Diese 1995 von *Matyjaszewski*[139,140] und *Sawamoto*[141] unabhängig voneinander vorgestellte Methode bildet neben SFRP („Stable Free Radical Polymerization“) und RAFT („Reversible Addition Fragmentation Transfer“) Polymerisationen die dritte mechanistische Kategorie der kontrollierten radikalischen Polymerisation (Überbegriff: CRP).[142] Allgemein ist der Unterschied zu konventionellen Radikalpolymerisationen eine erhöhte Lebenszeit der aktiven Radikalzentren im Verlauf der Reaktion. Während bei radikalischen, nicht CRP Prozessen die, nach spontanem Initiatorzerfall gestarteten Propagations- und bimolekularen Terminationsschritte innerhalb von Sekunden stattfinden, kann die Lebenszeit unter kontrolliert radikalischen Bedingungen mehrere Stunden betragen. Das ermöglicht die Ausbildung von polymeren Strukturen mit vordefinierten Molekulargewichten, niedrigen Polydispersitäten, sowie genau steuerbaren Polymerzusammensetzungen und Funktionalitäten.[132,133] Diese mechanistische Grundlage zur Verlängerung der Lebenszeit der wachsenden Radikale beruht auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der aktiven und einer „schlafenden“ Spezies, sowie einem sehr schnellen Austausch zwischen den beiden Zuständen. Insgesamt wird dadurch die Anzahl der Radikale soweit verringert, das eine Rekombination unmöglich, bzw. zumindest äußerst unwahrscheinlich wird.

Bei der ATRP[143] beruht das Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht auf der reversiblen Spaltung innerhalb eines Redox-Gleichgewichts einer Kohlenstoff-Halogen Bindung (vgl.: Abb. 51: R-X), katalysiert durch einen Übergansmetallkomplex (M_t^n-Y/Ligand; Y: anderer Ligand oder Gegenion). Dieser vollzieht dabei einen Ein-elektronen Oxidationsprozess unter Abstraktion eines Halogenatoms X von der schlafenden Spezies R-X zum aktiven Radikal $R^{\cdot}$, an dem unter Monomeranlagerung

die Polymerisation stattfindet. Analog den beiden anderen, oben genannten Initiatorsystemen (SFRP, RAFT) ist kein konventioneller Radikalketteninitiator notwendig. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Aktivierung bei der ATRP nicht rein thermisch erfolgt.

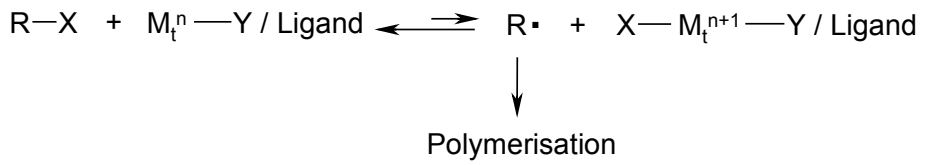
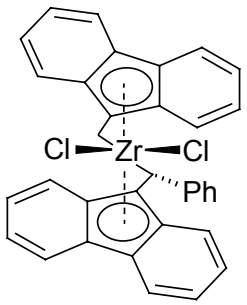


Abb. 51 Schema einer Übergangsmetall-katalysierten ATRP.

3.4.3 Makroinitiatorsynthese

Das Ausgangsmaterial, vinylterminiertes PP, wurde mittels [1,2-Bis(η^5-9-fluorenyl)-1-(*R*)-phenylethan)] zirkonocendichlorid (Abb. 52) / MAO synthetisiert.



41

*Abb. 52 [1,2-Bis(η^5-9-fluorenyl)-1-(R)-phenylethan)] zirkonocendichlorid **41**.*

Dieses System generiert durch bevorzugte β-Methyl Eliminierung fast ausschließlich vinylterminierte Polymerketten mit einer Isotaktizitätsrate von ca. 32% (vgl.: Kapitel 2.2.1.3). GPC Messungen detektierten das Molekulargewichtsmittel M_w auf 3000 g/mol (PD:1,45). Eine Endgruppenanalyse im ^{13}C NMR Spektrum zeigt eine fast ausschließliche Vinlyterminierung der PP Kette. In Verbindung mit ^{13}C DEPT Experimenten[144] können die Signale bei 137.5 ppm (1) bzw. 115.9 ppm (2) (Abb. 53)

eindeutig den entsprechenden vinylischen Kohlenstoffen zugeordnet werden. (Bezüglich einer detaillierten Abhandlung von PP Endgruppenanalysen sei auf die weiterführende Literatur verwiesen:[145,146].)

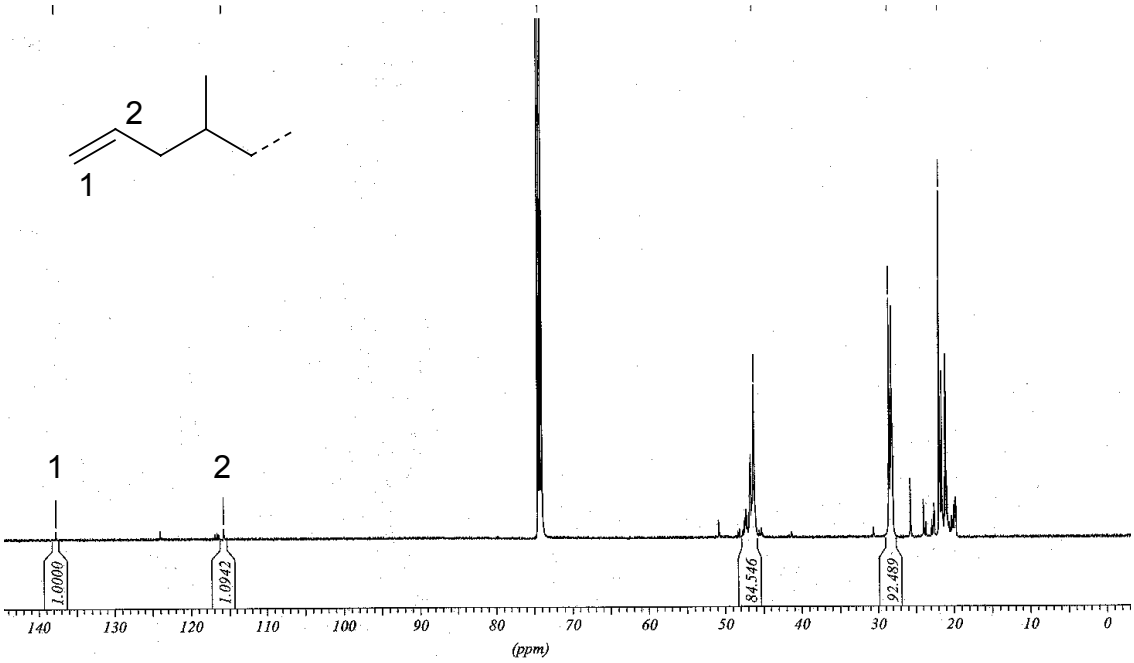
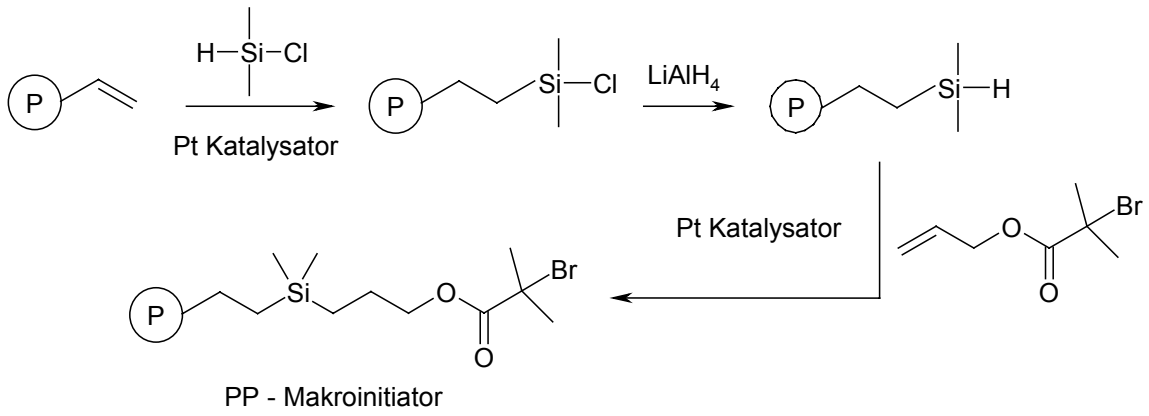


Abb. 53 ^{13}C NMR zur Endgruppenanalyse des vinylterminierten PP.

Das Anbinden der 2-Bromisobutyrat Initiatorgruppen für die ATRP an diese Vinlygruppen wird mittels einer Hydrosilylierungsreaktionen erzielt, wobei nach zwei unterschiedlichen synthetischen Strategien vorgegangen wird. In der ersten Route (Abb. 54: Route a) hydrosilyliert man das vinylterminierte PP zuerst mit Chlordimethylsilan und reduziert anschließend mit $LiAlH_4$. Das silanterminierte PP wird dann in einer zweiten Hydrosilylierungsreaktion mit Bromisobutyrat zum PP – Makro-initiator ungewandelt. Eine alternative Möglichkeit (Abb. 54: Route b) besteht in der Verwendung eines difunktionalen Kopplungsreagenz 1-(2-Bromisobutyryloxy) propyltetramethylsiloxan (BTDS), das sowohl die Silangruppe als auch das 2-Bromisobutyrat Fragment enthält. Dieses wird in einem vorhergehenden Hydrosilylierungsschritt mit einem Überschuss an 1,1,3,3-Tetramethyldisilyloxan (TMDS) generiert. Der Makroinitiator kann in einer zweiten Hydrosilylierungsreaktion mit BTDS synthetisiert werden.

Route a:



Route b:

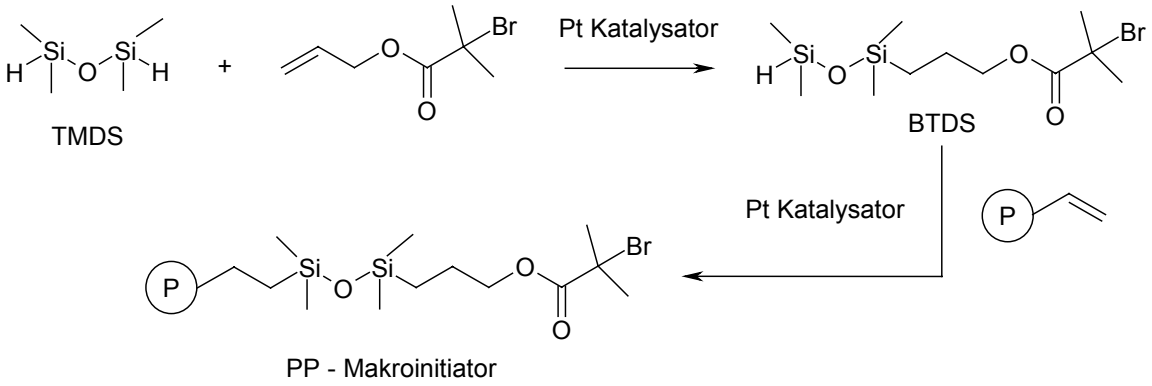


Abb. 54 Makroinitiatorsynthesen.

Mit der zweiten Route (b) können dabei höhere Ausbeuten erzielt werden. Der Grund hierfür ist ein nur ungenügender Umsatz in Route (a) während des Reduktionsschritts mit $LiAlH_4$ (kleiner 80%; Abb. 54). Der Verlauf der Hydrosilylierungsreaktionen kann über das Verschwinden der vinylischen Protonen im ^1H NMR detektiert werden (δ = 5,8 und 5,0 ppm).

3.4.4 ATRP mit PP Makroinitiatoren

3.4.4.1 ATRP mit Methylmethacrylat Monomeren

Die ATRP mit Hilfe von PP Makroinitiatoren unter Verwendung von MMA Monomeren eignet sich hervorragend zum Aufbau von AB - Blockkopolymeren mit polaren und unpolaren Blöcken. Dabei kann die Länge der polaren PMMA Blöcke durch Anwendung der Halogen – Austausch Technik innerhalb der ATRP unter Verwendung eines auf Kupfer(I)chlorid basierenden Katalysatorsystems, gezielt gesteigert werden. Dies wird durch Zugabe von 2 Äquivalenten 4,4'–di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) erreicht, was zu einer Erhöhung der Komplexlöslichkeit und einem damit verbundenen Aktivitätsanstieg führt. Die Polymerisationsdauer beträgt 30 h bei 90°C. (Monomerumsatz: 61%, laut ^{1}H NMR und GC). Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wird während der Polymerisation nach der halben Reaktionszeit (Umsatz: 44%) eine Probe für GPC Messungen entnommen, die einen kontinuierlichen Molekulargewichtsanstieg detektiert (Abb. 55).

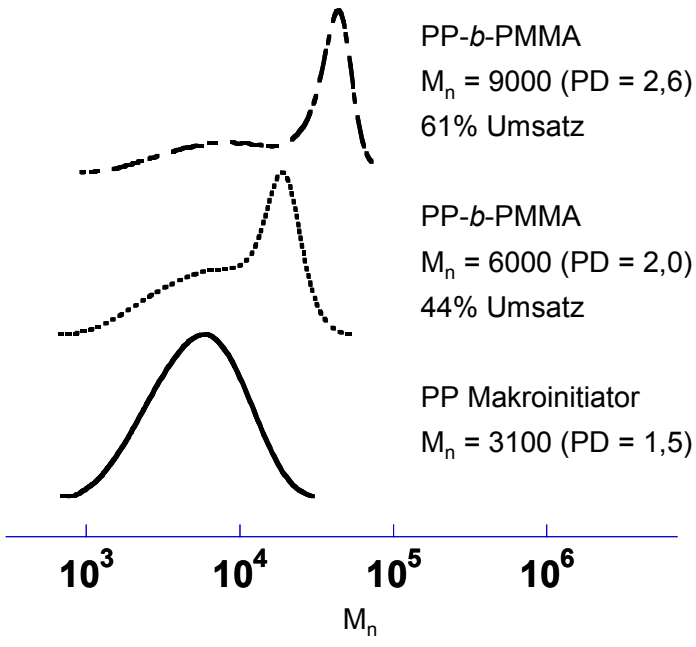


Abb. 55 GPC Chromatogramm der Blockcopolymere aus MMA und 2-Bromisobutyrat funktionalisiertem PP.

Dabei ist der Verbleib einer niedermolekularen Komponente zu beobachten, der nicht reagiertem PP entspricht. Die Ursache hierfür ist in einem nichtquantitativem Umsatz des vinylterminierten PP in die Makroinitiatorspezies zu sehen. Diese Tatsache kann durch die Durchführung einer Elementaranalyse belegt werden, die zeigt, dass der Gewichtsanteil von Brom im Polymer 1,16 % beträgt. Dies bedeutet, dass weniger als die Hälfte der PP Ketten mit einer Br – funktionalisierten Makroinitiatorgruppe ausgestattet ist. Hierfür lassen sich zwei unterschiedliche Ursachen angeben: Zum einen existieren bei der metallocenkatalysierten Synthese des PP neben der β-Methyl Übertragung noch andere Terminationsmechanismen, die zu Endgruppen führen, bei denen eine weitere Funktionalisierung nicht möglich ist. Wobei dies eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint, da, zumindest im Genauigkeitsbereich der NMR Messung, fast ausschließlich Vinylterminierungen beobachtet werden. (siehe: Abb. 53) Die Hauptursache ist sicher in nichtquantitativen Reaktionen der diversen Funktionalisierungsschritte zu sehen. Ein Abtrennen der PP Rückstände bzw. das Aufreinigen des Blockkopolymers erfolgt mittels einer selektiven Extraktion des PP–*b*–PMMA Produkts mit Diethylether bei der das Homo – PP ungelöst zurückblieb (Abb. 56). Das aufgereinigte Endprodukt hat ein M_N von 28000 g/mol (PD: 1,1), was das Vorhandensein einer lebenden Polymerisation indiziert. Ein ^{1}H NMR des aufgereinigten Blockcopolymers detektiert die Existenz sowohl des PP Fragments (25 mol%), als auch des PMMA Fragments (75 mol%).[138]

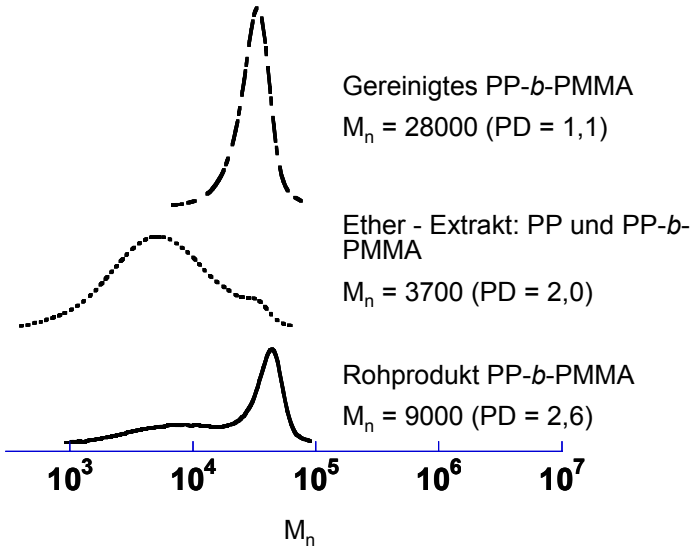


Abb. 56 GPC Chromatogramme des PP-b-MMA vor und nach der Aufreinigung.

3.4.4.2 ATRP mit n-Butylacrylat Monomeren

Neben der Verwendung von MMA als Monomer können Poly-n-butylacrylat Segmente an PP Makroinitiatoren angehängt werden. Dabei wird hier als ATRP Katalysatorsystem ein auf Cu(I)Br, in Verbindung mit dNbpy, basierendes Katalysatorsystem verwendet. Der Grund ist die Tatsache, dass für die ATRP von Acrylat Monomeren unter gleichzeitiger Verwendung von tertiären Alkylhalogenen (wie z.B. α-Halogenester) kein Halogenaustauschprozess für die Katalyse notwendig ist.[147] Bei der Reaktion wird nach einer Dauer von 48 Stunden ein Monomerumsatz von 61% beobachtet. GPC Messungen der resultierenden Polymers zeigten ein Molekulargewicht von M_N von 3900 g/mol (PD: 2,10). Analog der ATRP Reaktion mit MMA weist das Rohprodukt eine bimodale Verteilung, korrelierend mit dem erzeugten Copolymer und nicht reagierten PP Makroinitiator, auf (Abb. 57). Eine selektive Extraktion des Homo-Polypropylens ist in diesem Fall aufgrund ähnlicher Löslichkeiten zum Copolymer allerdings nicht möglich. Nichts desto trotz zeigt die Verschiebung der Molekulargewichtspeaks im GPC Chromatogramm hin zu höheren M_N Werten deutlich ein Aufwachsen von PBA Segmenten an die PP Ketten. Mit diesem Ansatz lassen sich demnach Copolymere aus polaren PBA Einheiten und unpolaren PP-Fragmenten gezielt verknüpfen.

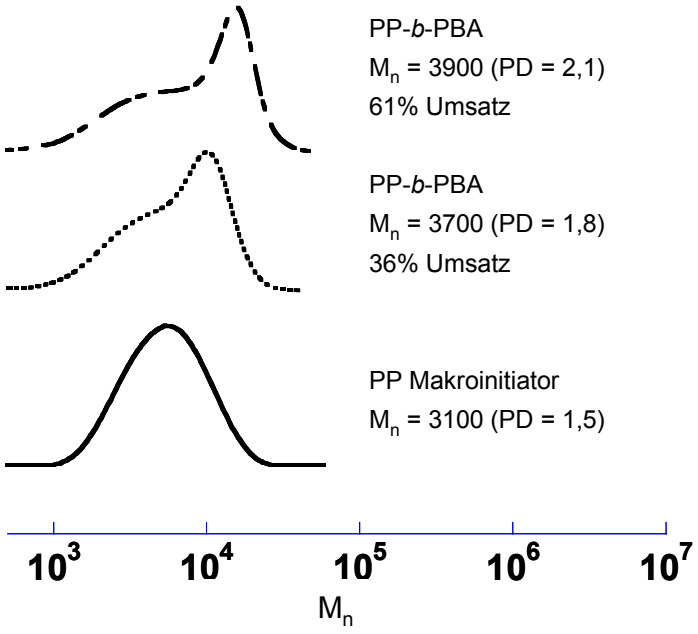


Abb. 57 GPC Chromatogramm der Blockkopolymers aus BA und 2-Bromisobutyrat funktionalisiertem PP.

3.4.5 Zusammenfassung

Die Synthese von Blockcopolymeren von Polypropylen und polaren Comonomeren wie Methylmethacrylat oder Butylacrylat lässt sich durch eine Kombination aus metallocenkatalysierter Insertionspolymerisation und anschließender „Atom Transfer Radical Polymerization“ bewerkstelligen. Dabei wird vinylterminiertes PP in einen für die ATPR anwendbaren Makroinitiator umgewandelt, auf den in einem zweiten Schritt polare Segmente innerhalb eines radikalisch ablaufenden Prozesses aufgepfropft werden. Dieser Prozess entspricht einem synergetischen Zusammenwirken zweier unterschiedlicher Polymerisationsarten, womit gezielt eine Funktionalisierung von Poly-α-olefinen erzielt werden kann. Mit diesem Prinzip ist eine Vielzahl neuer Polymere mit einem deutlich erhöhten Eigenschaftsspektrum erreichbar.

3.5 Semihydrierte Metallocene

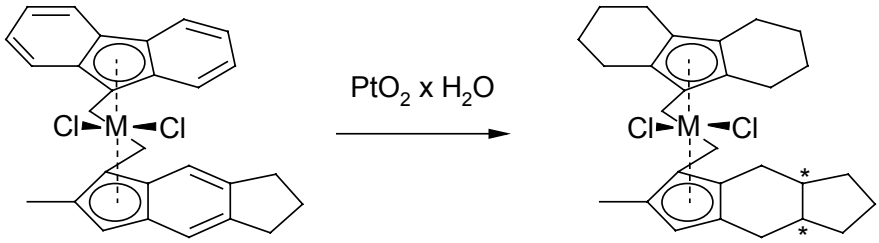
3.5.1 Allgemeines

Zusätzlich zur Metallocen katalysierten Polymerisation in Kompartments war die Modifizierung vorhandener Ligandenstrukturen zur Optimierung der Katalysatoreigenschaften ein weiterer Teil meiner Arbeit.[148] Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen, „dual-side“ Metallocene zeigen hervorragende Polymerisationseigenschaften hinsichtlich der Produktion thermoplastischer PP Elastomere. Dennoch besteht weiterhin ein hohes Interesse, diese Strukturen zu derivatisieren bzw. zu optimieren, um ein noch größeres Polymereigenschaftsspektrum zugänglich zu machen. In der neueren Literatur finden sich einige Beispiele vergleichender Untersuchungen, in denen eine partielle Hydrierung zu tetra- oder octahydro- Ligandeneinheiten zu teilweise verbesserten Katalysatorprofilen führten.[149,150,151] Hier wird eine einfach zugängliche Hydrierungsreaktion der *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] metallocen dichloride (Metall: Zr **39**, Hf **41**) zu den entsprechenden semi – hydrierten *rac*-[1-(2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-η^5-fluorenyl)-2-(2-methyl-1,4,4a*(R)*,5,6,7,7a*(S)*,8-octahydro-s-η^5-indacenyl)ethan] metallocendichloriden (Metall: Zr **42**, Hf **43**) in einer Einstufenreaktion vorgestellt. Das Hauptinteresse lag in der Untersuchung, in wieweit sich der deutlich erhöhte sterische Anspruch bzw. die Flexibilität des Ligandengerüsts auf die Polymerisationseigenschaften und damit auf die Materialeigenschaften auswirken.

3.5.2 Hydrierungsreaktionen

Die Semihydrierung erfolgt mittels 0,1 Äquvalenten PtO_2 x H_2O / H_2 („Adams Katalysator“)[152] in einem Handautoklaven in Dichlormethan Lösung.[153,154] Dabei werden unter Verbleib der Koordinationsbedingungen am Metall alle aromatischen Liganden-Kohlenstoffatome außer den Cp Ringen hydriert (Abb. 58). Die optimalen Bedingungen für die Zirkoniumkomponente sind 30 bar Wasserstoff und eine Reaktionsdauer von 24 Stunden. Mit niedrigeren Drücken sowie kürzeren Reaktionszeiten können keine quantitativen Umsätze erzielt werden. Interessanterweise ist die Hydrierungstendenz bei

der Hafnium Spezies erniedrigt. Hier sind die günstigsten Bedingungen 35 bar H_2 / 24h. Höhere Drücke und / oder Reaktionszeiten führen zu einer kompletten Hydrierung des Ligandensystems unter Zerstörung des Komplexes. Bei dieser Reaktion werden zwei neue Stereozentren (Abb. 58: C-Atome mit *) generiert, woraus sich bei einer *cis*-Hydrierung theoretisch zwei Diastereomere ergeben. Im ^{1}H NMR wird nur ein singulärer Signalsatz erhalten, was die ausschließliche Bildung eines Isomers indiziert. Die Detektion der Stereochemie erfolgt anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Zr – Spezies **42**.



M:

Zr **39**

Hf **41**

M:

Zr **42**

Hf **43**

Abb. 58 Katalysatorsynthesen.

3.5.3 Strukturaufklärung

Komplex **42** (Abb. 59) kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, wodurch die Anwesenheit eines racemischen Gemisches der *R*- bzw. *S*-Enatiomere[155] in der Elementarzelle impliziert wird.[156] Der Cp^{Flu} Zentroid – Zr – Cp^{Ind} Zentroid Winkel δ ist mit 126,9° im Bereich ähnlicher Fluorenyl-Indenyl Komplexe: Ethylen(bisindenyl)zirkonocendichlorid (126,9°)[157] und Ethylen(bisfluorenyl)zirkonocendichlorid[158,159] (129,0°). Die Zr – Cp^{Flu} Zentroid bzw. Zr – Cp^{Ind} Zentroid Abstände sind mit 2,231 Å gleich lang und entsprechen denen von **39**.[80] Des weiteren ist das Auftreten einer reduzierten Haptizität in Richtung einer η^3-Koordination, das sich in unterschiedlichen Zr – C(Cp) Abständen (von 2,479 Å bis 2,602 Å; Tab. 10) wiederspiegelt, konform zu den nichthydrierten Spezies.[160] Die Ethylenbrücke verursacht, zumindest in der kristallinen Form, eine gestaffelte Konformation der beiden

Cp Ringe bzw. eine „δ - backward“ Anordnung des Metallacyclus.[161,162] Insgesamt bedeutet das eine weitgehend gleichbleibende Koordinationsumgebung des Zentralatoms bei der Hydrierungsreaktion. Somit sind die Änderungen im Polymerisationsverhalten klar auf den vergrößerten sterischen Anspruch bzw. die höhere Flexibilität des Ligandengerüsts zurückzuführen. Die diastereoselektive *cis*–Hydrierung von C_{11} und C_7 (Abb. 59) innerhalb dieser heterogenen Reaktion führt ausschließlich zum Isomer, bei dem der Fünfring des hydrierten Indenylfragments zum Zentralatom zeigt (4a(*R*); 7a(*S*) Konformation). Dies führt aufgrund der stärkeren Abstoßung mit dem Fuorenylligandenfragment (verglichen mit dem theoretisch möglichen 4a(*R*); 7a(*S*) Konformer) zu einer „quasi“ – Sessel Anordnung des Sechsrings des Indenylfragments.

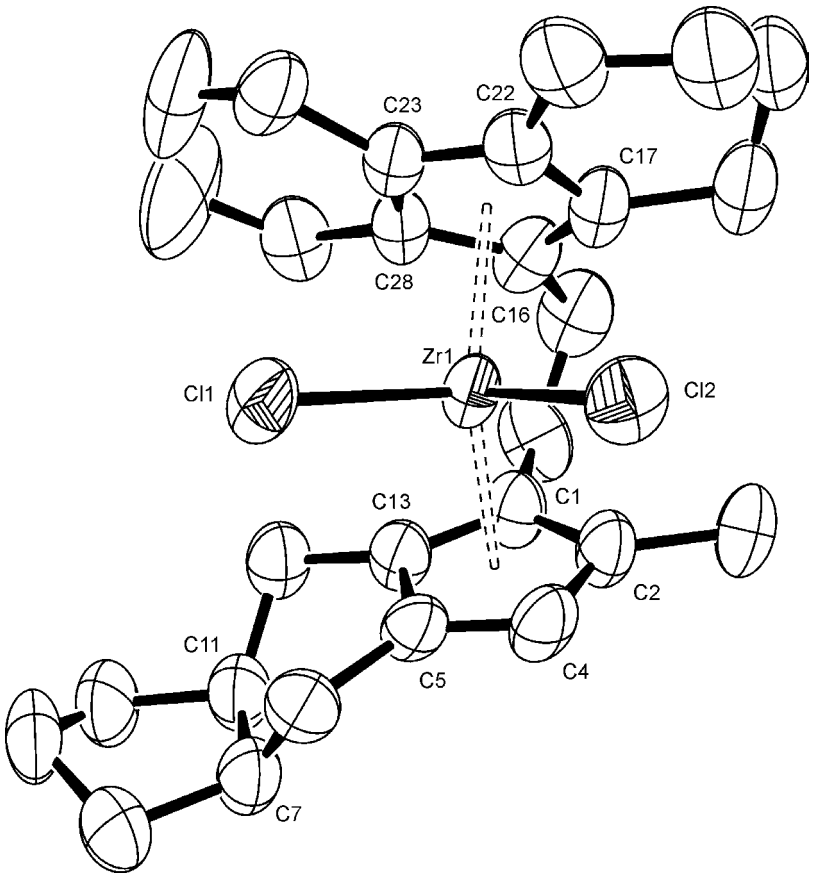


*Abb. 59 Kristallstruktur von **42**.*

Zr(1)-Cl(1)	2.429(0)
Zr(1)-Cl(2)	2.448(1)
Zr(1)-C(16)	2.479(4)
Zr(1)-C(2)	2.475(5)
Zr(1)-C(1)	2.497(5)
Zr(1)-C(17)	2.512(5)
Zr(1)-C(28)	2.518(4)
Zr(1)-C(13)	2.541(5)
Zr(1)-C(4)	2.539(5)
Zr(1)-C(22)	2.579(5)
Zr(1)-C(23)	2.588(5)
Zr(1)-C(5)	2.601(5)

*Tab. 10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] von Komplex **42**.*

3.5.4 Polymerisationsergebnisse

Das Polymerisationsverhalten der Komplexe **42** und **43** in Toluollösung wird bei 30°C und 50°C unter diversen Propenkonzentrationen getestet (Tab. 11). Die Aktivierung erfolgt durch in situ Umsatz mit TIBA (100:1) und anschließender Zugabe von $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (10:1). Wegen des gesteigerten sterischen Anspruchs der Komplexverbindungen wird eine vollständige Transformation zur Diisobutylspezies[99] mittels TIBA nur durch vorhergehendes Rühren bei 50°C für 1 h erzielt. Damit können die Polymerisationsaktivitäten fast verdoppelt werden.

Run	Kat.	Menge[a]	Temp.[b]	Druck.[c]	$[C_3]$[d]	Ausbeute[e]	t_p[f]	Mw[g]	PD	Aktivität[h]
57	**42**	40	30	3	1,3	3,38	0,75	8000	2,5	100
58	**42**	40	30	5	3,0	4,38	0,17	11000	2,0	200
59	**42**	40	30	7	5,0	9,38	0,20	12000	2,6	200
60	**42**	40	50	6,5	3.0	9,56	0,66	3000	2,0	100
61	**43**	40	30	3	1,3	2,63	0,40	19000	3,1	100
62	**43**	40	30	5	3,0	6,38	0,20	21000	2,6	300
63	**43**	40	30	7	5,0	7,88	0,13	27000	3,5	300
64	**43**	40	50	6,5	3,0	5,53	0,23	7000	2,5	200

[a] [µmol], [b] [°C], [c] [bar], [d] [g/mol], [e] [g], [f] [h], [g] relativ gegen PP Standards, [h] kg PP/[molZr]*[C_3]*h

*Tab. 11 Polymerisationsergebnisse von **42** und **43**.*

Aktivitäten:

Beide Katalysatorsysteme zeigen bei 30°C einen linearen Aktivitätsanstieg mit zunehmender Propen Konzentration, wobei die Aktivitäten der Hafnocen Spezies jeweils um ca. 10% höher liegen (Tab. 11). Dies bestätigt frühere Untersuchungen mit den nichthydrierten Analoga **39** und **41**.[51] Interessanterweise erhält man bei erhöhten Polymerisationstemperaturen von 50°C im Vergleich zu den korrespondierenden Versuchen mit gleicher Monomerkonzentration bei 30°C eine geringere Aktivität. Dieser, noch nicht vollständig erklärbare Rückgang ist nicht durch Deaktivierungsprozesse oder CH – Bindungsaktivierung des Ligandengerüsts (analog $(CpMe_5)Zr$[163]) verursacht, da der Propenverbrauch bei der Polymerisation weitgehend konstant bleibt. Insgesamt werden die Aktivitäten durch die Verwendung semihydrierter Ligandensysteme um ca. Faktor 1000 erniedrigt. Der Grund hierfür kann in der deutlich erhöhten Flexibilität bzw. dem erhöhten sterischen Anspruch der Ligandenstrukturen gesehen werden, wodurch der Monomerkoordinations- / Insertionsprozess am Zentralteilchen erschwert wird.[164]

Polypropylen Eigenschaften und mechanistische Überlegungen:

Die mit **42** und **43** erzeugten Polypropylene besitzen erhöhte Molekulargewichte mit steigenden Monomerkonzentrationen bei einer Polymerisationstemperatur von 30°C. Eine Temperaturerhöhung auf 50°C führt wie erwartet zu einer Verminderung der M_W's.[165] Die mit dem Hafnocensystem produzierten Polypropylene weisen bei gleichen Bedingungen ein ungefähr doppeltes Molekulargewicht auf. Das maximale Molekulargewicht beträgt 27.000 g/mol bei 30°C und 7 bar (Tab. 11: Run 63). Dieses Verhalten ist absolut identisch zu Polymerisationen mit den nicht-hydrierten Analoga, wenn auch eine deutliche Verringerung (die M_W's erreichen nur ca. 10%) beobachtet wird.

Der vorliegende Polymerisationsmechanismus steht in klarem Kontrast zum „back-skip" Protokoll, der für die nicht-hydrierten asymmetrischen, „dual-side" Katalysatoren typisch ist. Höhere Monomerkonzentrationen begünstigen leicht vermehrte [mmmm] Sequenzen, was zur Folge hat, dass bei 30°C die höchste Isotaktizitätsrate bei einem Druck von 7 bar erreicht wird (Tab. 12: Run 59 und 63). Dies steht im Widerspruch zu einem postulierten Ketten-„back-skip" zu einer sterisch weniger anspruchsvollen, enantiofacialen Koordinationsseite.[166] Dadurch würden die höchsten Isotaktizitätsraten bei niedrigen Drücken erzielt werden, weil hier die Wahrscheinlichkeit eines „back-skips" größer wäre. Insgesamt sind die Isotaktizitätsraten (Tab. 12) der mit **42** (32-49%) generierten Polypropylene höher als die mit **43** (14-30%) erhaltenen, und bewegen sich im Bereich der [mmmm] - Werte der Polypropylene, die mit den nichthydrierten Metallocenen[51,80] synthetisiert wurden. Im Gegensatz dazu ist bei Polymerisationstemperaturen von 50°C eine Abnahme der [mmmm] - Sequenzen zu verzeichnen (Run: 60 und 64). Unter diesen Bedingungen erhöht sich die Flexibilität der sp^3 - hybridisierten C-Atome des Ligandengerüsts und führt zu einer deutlichen Verringerung der Stereoselektivität der Koordinationsseiten. Eine ähnliche Beobachtung wurde von *Chien et al*.[149] bei C_1 - symmetrischen, Tetra- oder Octahydrofluorenyl-Liganden enthaltenden Metallocenkatalysatoren gemacht, bei denen die PP Isotaktizität bei Erhöhung der Temperatur gleichermaßen erniedrigt wurde. Im Vergleich zu **39** und **41** ist dieses Verhalten antithetisch, da dort eine Erhöhung der Temperatur zu einer vermehrten „back-skip" Wahrscheinlichkeit, und somit zu vergrößerten [mmmm] - Werten führt. Ein möglicher Alternativmechanismus kann in einem Verhalten analog zu C_2 - symmetrischen Systemen gesehen werden.[167,168] Hier agieren beide Koordinationsseiten stereoregular und das Auftreten von Stereofehlern aufgrund einer falschen enantiofacialen Monomerinsertion ist bei höheren Polymerisationstemperaturen

begünstigt. Für diese Hypothese einer enantiomorphen Taktizitätskontrolle sprechen die, für diesen Ablauf typischen Pentadenverteilungen bei 30 °C ([mmmr]:[mmrr]:[mrrm] ≈ 2:2:1; Tab. 12). Auch ist deutlich das Auftreten der [rmrm] Pentade zu erkennen, die bei „back-skip“ Polymerisationsprozessen, wegen der ausschließlich isolierten Stereofehler, fehlt.

Run	[mmmm]	[mmmr]	[rmmr]	[mmrr]	[mmrm]+[rrmr]	[rmrm]	[rrrr]	[rrrm]	[mrrm]
57	32	18	3	18	9	4	2	5	9
58	44	17	1	17	7	2	1	3	8
59	49	16	2	15	5	2	1	2	8
60	20	17	4	17	14	6	5	8	9
61	14	14	4	15	18	9	7	11	8
62	24	17	3	17	13	6	4	7	9
63	30	17	3	17	11	5	3	6	8
64	14	15	5	16	17	8	6	11	8

Tab. 12 Isotaktizitätsraten [%].

3.5.5 Zusammenfassung

Die diastereoselektive Semihydrierung der Metallocenkomplexe **39** und **41** eröffnet den Weg zu einer neuen Klasse von Komplexkatalysatoren mit sterisch sehr anspruchsvollen Ligandensystemen. Die ausschließliche Bildung der 4a(*R*), 7a(*S*) diastereomeren Form konnte mittels ^{1}H NMR und Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die erhöhte Flexibilität bzw. der vermehrte sterische Anspruch des Ligandengerüsts hat signifikante Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften in der Polymerisation von Propen in Richtung Verringerung der Aktivitäten und der Molekulargewichte. Darüber hinaus wird eine Veränderung des Polymerisations-mechanismus von einem Ketten-„back-skip“ hin zu einem alternierenden Koordinations-/ Insertionsmechanismus mit zwei enantioselektiven Koordinationsseiten induziert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Alle Synthesen (außer: 4.2.1.1; 4.2.1.3 und 4.2.1.4) wurden unter Argon Atmosphäre mit Hilfe von Standard-Schlenktechniken durchgeführt; Toluol, Hexan, Dioxan, sowie Diethylether über $LiAlH_4$, Methylendichlorid über CaH_2 getrocknet und destilliert. Die 1-Bromalkane, DMF, Ethanol, Methanol, Isopropanol, 1,2-Dihydroxybenzol, K_2CO_3, Methacrylsäurechlorid, $AlCl_3$, $NaBH_4$, Na_2SO_4, 1,2-Dibromethan, *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat, n-BuLi (1.6 mol/l in Hexan), Fluoren, $ZrCl_4$ und $HfCl_4$ wurden von Merck, Fluka oder Aldrich, PtO_2 x H_2O von ABCR, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur auf Bruker DRX 400 bzw. AMX 500 Spektrometern. Die chemischen Verschiebung δ wird in ppm angegeben und ist auf die Lösungsmittelsignale ($CDCl_3$) kalibriert. Massenspektren wurden mit einem Finnigan (MAT SSQ 7000) Spektrometer und einem Varian (MAT-711) bzw. einem Varian Saturn 2000 Spektrometer aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden auf einem Vario EL Elementar Gerät im Mikroanalytischen Labor der Universität Ulm durchgeführt.

4.2 Synthesen

4.2.1 Im Kapitel 3.2: Alkoxysubstituierte Metallocene

4.2.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift: 1,2- Dialkoxybenzole **1**-**6**

In einem 2 l Rundkolben mit Rückflusskühler wird eine Suspension von 750,0 mmol (M: 138,21 g/mol; 103,66 g) K_2CO_3 in 500 ml Dimethylformamid (DMF) mit 250,0 mmol (M:110,11 g/mol; 27,53 g) 1,2-Dihydroxybenzol sowie 600,0 mmol 1-Bromalkan versetzt

und 12 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen werden 500 ml Wasser und 800 ml Diethylether zugegeben. Anschließend werden noch vorhandene Feststoffe abgetrennt und die H_2O / DMF Phase 2x mit 200 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Etherphasen extrahiert man 2x mit 200 ml H_2O, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert bis zur Trockene ein.

1,2-Diethoxybenzol **1**

Es resultiert ein farbloses Öl, das über Nacht fest wird. Ausbeute: 36,80 g (M: 166,22 g/mol; 221,7 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 88,7 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,43 (t 6H CH_3), 4,07 (q 4H –O-CH_2), 6,88 (s 4H aromat. H's). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,8; 64,4; 113,7; 113,7; 120,9; 148,8. EA: $C_{10}H_{14}O_2$ berechnet: C 72,26 H 8,49; gefunden: C 72,15 H 8,48. MS (GC-MS) m/z 167 MH^+.

1,2-Dibutoxybenzol **2**

Es resultiert ein hellrotes Öl. Ausbeute: 48,20 g (M: 222,33 g/mol; 217,1 mmol); entspricht: 86,9 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,02 (t 6H CH_3), 1,54 (m 4H -*CH_2*-CH_3) 1,83 (m 4H -O-CH_2-*CH_2*-) 4,03 (q 4H –O-CH_2), 6,91 (s 4H aromat. H's). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,4; 19,8; 32,0; 69,5; 114,8; 114,8; 121,6; 149,9. EA: $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet: C 75,63 H 9,97; gefunden: C 75,49 H 9,81. MS (GC-MS) m/z 222 M^+.

1,2-Dihexoxybenzol **3**

Es resultiert eine rote Flüssigkeit. Ausbeute: 62,91 g (M: 278,44 g/mol; 226,3 mmol); entspricht: 90,5 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,93 (t 6H CH_3), 1,36 (m 8H -*CH_2*-*CH_2*-CH_3), 1,51 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,83 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 4,00 (t 4H –O-CH_2), 6,89 (s 4H aromat. H's). EA: $C_{18}H_{30}O_2$ berechnet: C 77,65 H 10,86; gefunden: C 77,62 H 10,79. MS (GC-MS) m/z 278 M^+.

1,2-Dioctoxybenzol **4**

Es resultiert ein rotes Öl. Ausbeute: 52,28 g (M: 334,55 g/mol; 157,4 mmol); entspricht: 62,9 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,89 (t 6H CH_3), 1,30 (m 16H – *$(CH_2)_4$*-CH_3), 1,48 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,81 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 3,99 (t 4H –O-CH_2), 6,88 (s 4H aromat. H's). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 13,9; 22,4; 22,5; 22,6; 26,0; 28,1; 28,7;

69,2; 114,1; 114,4; 120,9; 149,2; EA: $C_{22}H_{38}O_2$ berechnet: C 78,99 H 11,45; gefunden: C 78,91 H 11,30. MS (GC-MS) m/z 334 M^+.

1,2-Didecoxybenzol **5**

Es resultiert ein brauner Feststoff, der in 100 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 12,18 g (M: 390,66 g/mol; 187,3 mmol) weiße Nadeln; entspricht: 74,9 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,91 (t 6H CH_3), 1,20-1,55 (m 28H CH_2), 1,71-1,90 (m 4H -O-CH_2-*CH_2*-), 3,98 (t 4H –O-*CH_2*-), 6,89 (s 4H aromat. H's). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,2; 22,8; 26,2; 29,4; 29,5; 29,6; 29,7; 29,7; 32,0; 69,4; 114,3; 114,3; 121,1; 149,4. EA: $C_{26}H_{46}O_2$ berechnet: C 79,94 H 11,87; gefunden: C 80,02 H 11, 41.

1,2-Dihexadecoxybenzol **6**

Es resultiert ein brauner Feststoff, der in 50 ml Isopropanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 21,67 g (M: 558,98 g/mol; 38,8 mmol) weiße Nadeln; entspricht: 15,5 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,89 (t 6H CH_3), 1,20-1,35 (m 48H CH_2), 1,48 (m 4H -O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,80 (m 4H -O-CH_2-*CH_2*-), 3,99 (t 4H –O-*CH_2*-), 6,85 (s 4H aromat. H's). EA: $C_{38}H_{70}O_2$ berechnet: C 81,65 H 12,62; gefunden: C 81,70 H 12,45.

4.2.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift: Alkoxyindanone **7**-**11**

In einem 500 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 14,67 g $AlCl_3$ (M:133,34 g/mol; 110 mmol) in 100 ml Dichlormethan suspendiert, auf –78°C abgekühlt und 100 mmol Methacroylchlorid zugegeben. Dann tropft man innerhalb einer Stunde eine Lösung von 100 mmol 1,2-Dialkoxybenzol in 100 ml CH_2Cl_2 zu. Nach Rühren bei Raumtemperatur über 12 h wird wieder auf –78°C abgekühlt und langsam mit 100 ml H_2O hydrolysiert. Die organische Phase wäscht man 2x mit 100 ml Wasser, anschließend wird mit Na_2SO_4 getrocknet und bis zur Trockene eingeengt.

5,6-Diethoxy-2-methylindan-1-on **7**

Es resultiert ein hellroter Feststoff, der in 50 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 9,68 g (M: 234,39 g/mol; 41,32 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 41,3 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,20 (t 6H CH_3 „Kette"), 1,35 (s 3H CH_3-Indenyl), 2,65 (m 2H CH_2-Indenyl), 3,25 (m 1H CH-Indenyl), 4,10 (dt 4H –O-CH_2-), 6,78 (s 1H aromat. H), 7,08 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,4; 16,5; 18,3; 34,6; 42,1;

58,2; 64,4; 64,5; 105,8; 108,4; 128,6; 148,4; 155,1; 208,0; EA: $C_{14}H_{18}O_3$ berechnet: C 71,77 H 7,74; gefunden: C 71,00 H 7,76. MS (GC-MS) m/z 235 MH^+.

5,6-Dibutoxy-2-methylindan-1-on **8**

Es resultiert ein brauner Feststoff, der in 50 ml EtOH umkristallisiert und mit 20 ml MeOH gewaschen wird. Ausbeute: 13,13 g (M: 290,41 g/mol; 45,2 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 45,2 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,94 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,26 (s 3H CH_3-Indenyl), 1,48 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,80 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,60 (m 2H CH_2-Indenyl), 3,21 (m 1H CH-Indenyl), 4,00 (t 4H –O-CH_2-), 6,80 (s 1H aromat. H), 7,13 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,5; 17,3; 19,9; 31,6; 35,4; 42,9; 69,5; 106,8; 109,2; 129,4; 149,1; 149,9; 156,3; 208,9; EA: $C_{18}H_{26}O_3$ berechnet: C 74,45 H 9,02; gefunden: C 74,41 H 8,99. MS (GC-MS) m/z 291 M^+.

5,6-Dihexoxy-2-methylindan-1-on **9**

Es resultiert ein roter Feststoff, der in 50 ml EtOH umkristallisiert und mit 20 ml MeOH gewaschen wird. Ausbeute: 11,89 g (M: 346,51 g/mol; 34,36 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 34,4 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,90 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,23 (s 3H CH_3-Indenyl), 1,35 –1,55 (m 12H –O-CH_2-CH_2-(*CH_2*)$_3$-), 1,90 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,66 (m 2H CH_2-Indenyl), 3,29 (m 1H CH-Indenyl), 4,01 (dt 4H –O-CH_2-), 6,75 (s 1H aromat. H), 7,10 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,3; 17,0; 22,9; 22,9; 25,9; 26,0; 29,2; 29,3; 31,8; 31,8; 35,1; 42,6; 69,4; 69,5 106,5; 108,9; 129,1; 148,8; 149,1; 149,9; 156,0; 208,6; EA: $C_{22}H_{34}O_3$ berechnet: C 76,26 H 9,89; gefunden: C 76,13 H 9,80. MS (GC-MS) m/z 347 M^+.

5,6-Dioctoxy-2-methylindan-1-on **10**

Es resultiert ein hellroter Feststoff, der in 50 ml MeOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 15,17 g (M: 402,62 g/mol; 37,67 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 37,7 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,83 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,23 (s 3H CH_3-Indenyl), 1,25 –1,35 (m 20H –O-CH_2-CH_2-(*CH_2*)$_5$-), 1,46 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,52 (m 2H CH_2-Indenyl), 3,20 (m 1H CH-Indenyl), 4,01 (dt 4H –O-CH_2-), 6,83 (s 1H aromat. H), 7,13 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 12,3; 14,9; 20,8; 24,2; 24,2; 10 Peaks bei 27,2-30,0 40,4; 67,3; 67,5; 104,4; 106,7; 112,7; 127,0; 146,7; 147,4; 153,9; 206,4; EA: $C_{26}H_{42}O_3$ berechnet: C 77,56 H 10,51; gefunden: C 77,85 H 10,30. MS (GC-MS) m/z 403 MH^+.

5,6-Didecoxy-2-methylindan-1-on **11**

Es resultiert ein hellroter Feststoff, der in 50 ml MeOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 19,28 g (M: 458,73 g/mol; 42,02 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 42,0 %

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,81 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,23 (s 3H CH_3-Indenyl), 1,15 –1,51 (m 28H –O-CH_2-CH_2-(*CH_2)$_7$*-), 1,78 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,56 (m 2H CH_2-Indenyl), 3,20 (m 1H CH-Indenyl), 3,98 (dt 4H –O-CH_2-), 6,76 (s 1H aromat. H), 7,10 (s 1H aromat. H). EA: $C_{30}H_{50}O_3$ berechnet: C 78,55 H 10,99; gefunden: C 78,40 H 10,91. MS (GC-MS) m/z 460 MH^+.

4.2.1.3 Synthesevorschrift: 5,6-Diethoxy-2-methylindan-1-ol **12**

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 30,0 mmol **7** und 30 mmol $NaBH_4$ (M: 37,80 g/mol; 1,13 g) in 100 ml EtOH 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit verdünnter HCl Lösung neutralisiert und bis zur Trockene eingeengt. Den erhaltenen Feststoff löst man in 100 ml H_2O und 100 ml Et_2O, trennt die organische Phase ab und wäscht mit 2x 100 ml Wasser. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es resultiert ein weißer Feststoff, der direkt zum Inden umgewandelt wird.

4.2.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift: Alkoxyindanole **13-16**

In einem 500 ml Schlenkkolben werden 30,0 mmol Indanon und 30 mmol $NaBH_4$ (M: 37,80 g/mol; 1,13 g) in 100 ml EtOH 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach neutralisiert man mit verdünnter HCl Lösung. Nach Zugabe von 100 ml H_2O und 100 ml Et_2O wird die organische Phase abgetrennt und mit 2x 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es resultiert ein weißer Feststoff, der direkt zum entsprechenden Inden umgewandelt wird.

4.2.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift: Alkoxyindene 17-21

Die erhaltenen Indanole (**12**-**16**) werden in 100 ml Toluol gelöst, mit 0,57 g p-Toluolsulfonsäure (M: 190,22; 3,0 mmol) versetzt und ca. 1 h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 2x 100 ml H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert.

5,6-Diethoxy-2-methylind-1-en **17**

Man erhält einen weißen Feststoff. Ausbeute: 5,15 g (M: 218,30 g/mol; 23,6 mmol); entspricht: 78,7 % (bezüglich Indanon).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,31 (t 6H CH_3 „Kette“), 2,01 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,10 (s 2H CH_2-Indenyl), 4,00 (t 4H –O-CH_2-), 6,29 (s 1H CH-indenyl), 6,78 (s 1H aromat. H), 6,91 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,9; 16,6; 21,3; 42,5; 64,9; 65,3; 106,4; 111,1; 129,0; 135,8; 139,1; 144,7; 146,0; 148,0; EA: $C_{14}H_{18}O_2$ berechnet: C 77,03 H 8,31; gefunden: C 76,92 H 8,29. MS (GC-MS) m/z 218 M^+.

5,6-Dibutoxy-2-methylind-1-en **18**

Es resultiert ein hellbrauner Feststoff, der in 30 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 3,98 g (M: 274,41 g/mol; 14,5 mmol) weiße Kristalle; entspricht: 48,3 % (bezüglich Indanon).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,96 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,49 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-) 1,78 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,09 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,19 (s 2H CH_2-Indenyl), 3,97 (t 4H –O-CH_2-), 6,36 (s 1H CH-Indenyl), 6,81 (s 1H aromat. H), 6,97 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,6; 17,3; 19,9; 32,2; 43,3; 70,2; 70,7; 107,5; 112,3; 127,3; 136,6; 140,0; 145,4; 147,1; 149,3; EA: $C_{18}H_{26}O_2$ berechnet: C 78,79 H 9,55; gefunden: C 78,74 H 9,56. MS (GC-MS) m/z 274 M^+.

5,6-Dihexoxy-2-methylind-1-en **19**

Es resultiert ein hellroter Feststoff, der in 20 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 6,75 g (M: 330,52 g/mol; 20,4 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 68,1 % (bezüglich Indanon).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,89 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,33 (m 8H –O-CH_2-CH_2-CH_2-(*CH_2*)$_3$-), 1,47 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,79 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,10 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,19 (s 2H CH_2-Indenyl), 3,97 (t 4H –O-CH_2-), 6,35 (s 1H CH-Indenyl), 6,81 (s 1H aromat. H), 6,97 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,7; 17,3; 23,3;

26,4; 30,2; 32,2; 42,3; 70,5; 71,0; 107,4; 112,3; 127,4; 136,6; 140,0; 145,4; 147,1; 149,2; EA: $C_{22}H_{34}O_2$ berechnet: C 79,95 H 10,37; gefunden: C 79,88 H 10,32. MS (GC-MS) m/z 331 M^+.

5,6-Dioctoxy-2-methylind-1-en **20**

Es resultiert ein hellroter Feststoff, der in 30 ml MeOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 7,61 g (M: 386,62 g/mol; 19,7 mmol) weiße Nadeln; entspricht: 65,6 % (bezüglich Indanon).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,83 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,29 (m 16H –O-CH_2-CH_2-CH_2-(*CH_2)$_4$*-), 1,41 (m 4H –O-CH_2-CH_2-*CH_2*-), 1,75 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2.01 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,10 (s 2H CH_2-Indenyl), 3,95 (t 4H –O-CH_2-), 6,30 (s 1H CH-Indenyl), 6,78 (s 1H aromat. H), 6,90 (s 1H aromat. H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 14,0; 16,6; 22,6; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 31,7; 42,5; 69,7; 70,2; 104,4; 106,7; 111,5; 126,6; 125,8; 139,2; 144,6; 146,4; 148,5; EA: $C_{26}H_{42}O_2$ berechnet: C 80,77 H 10,95; gefunden: C 80,61 H 10,84. MS (GC-MS) m/z 386 MH^+.

5,6-Didecoxy-2-methylind-1-en **21**

Es resultiert ein oranger Feststoff, der in 50 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausbeute: 7,78 g (M: 442,73 g/mol; 17,6 mmol) weißer Feststoff; entspricht: 58,6 % (bezüglich Indanon).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,91 (t 6H CH_3 „Kette“), 1,20 –1,54 (m 28H –O-CH_2-CH_2-(*CH_2)$_7$*-), 1,80 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 2,11 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,22 (s 2H CH_2-Indenyl), 4,00 (m 4H –O-CH_2-), 6,36 (s 1H CH-Indenyl), 6,82 (s 1H aromat. H), 6,99 (s 1H aromat. H). EA: $C_{30}H_{50}O_2$ berechnet: C 81,39 H 11,38; gefunden: C 81,21 H 11,29. MS (GC-MS) m/z 443 MH^+.

4.2.1.6 Synthesevorschrift: 9-(2-Bromo-ethyl)-fluoren **22**

In einem 500 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 10,00 g Fluoren (M: 166,22 g/mol; 60,2 mmol) entgast und in 300 ml Diethylether gelöst. Nach Abkühlen auf –78°C tropft man über 0,5 h 37,6 ml n-BuLi (1,6 molar in Hexan; 60,2 mmol) zu. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 h. Nach erneutem Abkühlen auf –78°C werden 20,7 ml 1,2-Dibromethan (M: 187,9 g/mol; 240,8 mmol; δ: 2,18) auf einmal zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über 12 h filtert mal die vorliegende gelbe

Suspension und wäscht anschließend mit 2x 100 ml H_2O. Diethylether und überschüssiges Dibromethan werden abdestilliert und der resultierende braune Feststoff in 50 ml Pentan gegeben. Nach Filtern der gelbe Lösung fällt bei –20°C über Nacht ein hellgelber Feststoff aus.

Ausbeute: 13,14 g (M:273,17; 48,1 mmol); entspricht: 74,9 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 2,53 (m 2H FluH-*CH_2*-CH_2-), 3,31 (t 2H –*CH_2*-Br), 4,17 (t 1H Flu*H*) 7,37; 7,42; 7,78 (m 8H aromat. H's); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 30,5; 36,6; 46,4; 120,1; 124,4; 127,2; 127,5; 141,1; 145,8; EA: $C_{15}H_{13}Br$ berechnet: C 65,95 H 4,80; gefunden: C 65,89 H 4,77. MS (GC-MS) m/z 273 MH^+.

4.2.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift: [1-(5,6-Dialkoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan Liganden **23**-**27**

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 20,0 mmol Inden entgast und in 70 ml eines Gemisches aus Toluol / Dioxan (10:1) gelöst. Nach Abkühlen auf –78°C werden 12,5 ml n-BuLi (1,6 molar in Hexan; 20,0 mmol) über eine Spritze zugegeben. Die erhaltene Suspension rührt man 2 h bei Raumtemperatur überführt und überführt anschließend in einen Tropftrichter. Darüber wird nun das Li-Indenyl Salz zu einer Lösung von 9-(2-Bromo-ethyl)fluoren **22** in 50 ml Toluol (250 ml Schlenkkolben) innerhalb 2 h zugetropft und 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wird mit H_2O gequenscht, und mit 2x 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches erhält man einen hellgelben Feststoff.

[1-(5,6-Diethoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan **23**

Das hellgelbe Rohprodukt wird mit 300 ml Et_2O gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 4,09 g (M: 410,56 g/mol; 10,0 mmol) weißes Pulver; entspricht 49,84 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,37 (t 6H CH_3-„Kette"), 1,48 (m 2H CH_2-Brücke), 1,63 (m 2H CH_2-Brücke), 1,81 (s 3H CH_3-Indenyl), 2,96 (t 1H CH-indenyl), 3,79 (t 1H FluH), 4,01 (m 4H –O-CH_2-), 6,26 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,63 (s 1H aromat. H Indenyl), 6,73 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,15-7,67 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{29}H_{30}O_2$ berechnet: C 84,84 H 7,37; gefunden: C 84,87 H 7,27. MS (GC-MS) m/z 411 MH^+.

[1-(5,6-Dibutoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan **24**

Das hellgelbe Rohprodukt wird mit 300 ml Isopropanol gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 5,74 g (M: 466,67 g/mol; 12,3 mmol) weißes Pulver; entspricht 61,55 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,99 (m 6H CH_3-„Kette“), 1,42 (m 2H CH_2-Brücke), 1,52 (m 4H –O-$(CH_2)_2$-*CH_2*-), 1,69 (m 2H CH_2-Brücke), 1,80 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 1,87 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,03 (t 1H CH-indenyl), 3,86 (t 1H FluH), 4,00 (m 4H –O-CH_2-), 6,32 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,70 (s 1H aromat. H Indenyl), 6,80 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,25-7,75 (m 8H aromat. H’s Fluorenyl); EA: $C_{33}H_{38}O_2$ berechnet: C 84,94 H 8,21; gefunden: C 84,81 H 8,20. MS (GC-MS) m/z 466 M^+.

[1-(5,6-Dihexoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan **25**

Das hellgelbe Rohprodukt wird in 50 ml Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,97 g (M: 522,78 g/mol; 15,2 mmol) weißer Feststoff; entspricht 76,4 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,92 (m 6H CH_3-„Kette“), 1,35 (m 2H CH_2-Brücke), 1,41 (m 12H –O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_3$*-), 1,70 (m 2H CH_2-Brücke), 1,80 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 1,88 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,03 (t 1H CH-indenyl), 3,86 (t 1H FluH), 4,00 (m 4H –O-CH_2-), 6,33 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,70 (s 1H aromat. H Indenyl), 6,80 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,25-7,73 (m 8H aromat. H’s Fluorenyl); EA: $C_{37}H_{46}O_2$ berechnet: C 85,01 H 8,87; gefunden: C 84,85 H 8,92. MS (GC-MS) m/z 523 M^+.

[1-(5,6-Dioctoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan **26**

Das hellgelbe Rohprodukt wird in 50 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,92 g (M: 578,89 g/mol; 13,7 mmol) weißer Feststoff; entspricht 68,4 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,82 (m 6H CH_3-„Kette“), 1,22 (m 20H –O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_5$*-), 1,25 (m 2H CH_2-Brücke), 1,40 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-), 1,60 (m 2H CH_2-Brücke), 1,81 (s 3H CH_3-Indenyl), 2,96 (t 1H CH-indenyl), 3,79 (t 1H FluH), 3,92 (m 4H –O-CH_2-), 6,26 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,63 (s 1H aromat. H Indenyl), 6,73 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,20-7,69 (m 8H aromat. H’s Fluorenyl); EA: $C_{41}H_{54}O_2$ berechnet: C 85,07 H 9,40; gefunden: C 84,80 H 9,08. MS (GC-MS) m/z 579 M^+.

[1-(5,6-Didecoxy-2-methylinden-1-yl)-2-(9-fluorenyl)] ethan **27**

Das hellgelbe Rohprodukt wird in 80 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,53 g (M: 634,99 g/mol; 10,3 mmol) weißer Feststoff; entspricht 51,4 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,89 (m 6H CH_3 „Kette“), 1,28 (m 28H –O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_7$*-), 1,48 (m 2H CH_2-Brücke), 1,60 (m 2H CH_2-Brücke), 1,75 (m 4H –O-CH_2-*CH_2*-),

1,88 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,03 (t 1H CH-indenyl), 3,86 (t 1H FluH), 4,00 (m 4H –O-CH_2-), 6,34 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,70 (s 1H aromat. H Indenyl), 6,80 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,21-7,78 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{45}H_{62}O_2$ berechnet: C 85,12 H 9,84; gefunden: C 85,02 H 9,87. MS (GC-MS) m/z 634 M^+.

4.2.1.8 Komplexsynthesen

Allgemeine Vorschrift:

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 5,0 mmol Ligand entgast und in 80 ml eines Gemisches aus Toluol / Dioxan (10:1) gelöst. Nach Abkühlen auf –78°C werden 10,0 mmol n-BuLi (1,6 molar in Hexan; 6,3 ml) zugegeben. Das Gemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und wieder auf –78°C abgekühlt. Anschließend wird 5,0 mmol festes MCl_4 (M: Zr; Hf) zugegeben, 12 h bei Raumtemperatur gerührt und bis zur Trockene eingeengt. Die erhaltenen Rohprodukte werden in 50 ml Toluol aufgenommen, in eine Schutzgasfritte überführt und je nach Komplex entsprechend aufgearbeitet. (siehe unten)

rac-[1-(5,6-dibutoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] zirkonocen dichlorid **28**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 2x 50 ml heißem Toluol wird die resultierende klare Lösung bis auf ca. 20 ml eingeengt. Bei –20°C fällt über Nacht ein oranger Feststoff aus, der abflitriert und getrocknet wird.

Ausbeute: 0,93 g (M: 626,89 g/mol; 1,5 mmol); entspricht 29,56 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,91 und 1,06 (t, je 3H, CH_3-„Kette"), 1,43 und 1,59 (m, je 2H, -O-$(CH_2)_2$-CH_2-), 1,75 und 1,90 (m, je 2H, -O-CH_2-CH_2-), 2,14 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,76 und 4,44 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,87 (t 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,07 (m 4H –O-CH_2-), 5,99 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,51 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,07 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,08-7,88 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{33}H_{36}Cl_2O_2Zr$ berechnet: C 63,26 H 5,75; gefunden: C 63,87 H 5,86.

rac-[1-(5,6-dihexoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] zirkonocen dichlorid **29**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 50 ml Toluol wird die resultierende klare Lösung bis zur Trockene eingeengt. Nach Wiederaufnehmen in 20 ml Toluol / Hexan (1:1) fällt über Nacht bei –20°C ein oranger Feststoff aus, der abflitriert und getrocknet wird.

Ausbeute: 0,82 g (M: 682,90 g/mol; 1,2 mmol); entspricht 23,33 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,87 und 0,95 (t, je 3H, CH_3-„Kette“), 1,28, 1,41 und 1,56 (m, insgesamt 12H, -O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_3$*-), 1,75 und 1,91 (m, je 2H, -O-CH_2-*CH_2*-), 2,14 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,76 und 4,54 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,86 (t 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,06 (m 4H –O-CH_2-), 5,99 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,51 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,07 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,08-7,89 (m 8H aromat. H’s Fluorenyl); EA: $C_{37}H_{44}Cl_2O_2Zr$ berechnet: C 67,07 H 6,65; gefunden: C 67,24 H 6,56.

rac-[1-(5,6-dioctoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] zirkonocen dichlorid **30**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 50 ml Toluol wird die resultierende klare Lösung bis zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisieren in 20 ml Toluol wird ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2,22 g (M: 739,01 g/mol; 3,0 mmol); entspricht 60,12 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,86 (m 6H CH_3-„Kette“), 1,15 - 1,50 und 1,56 (m, insgesamt 20H, -O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_5$*-), 1,76 und 1,89 (m, je 2H, -O-CH_2-*CH_2*-), 2,14 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,76 und 4,54 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,86 (t 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,06 (m 4H –O-CH_2-), 5,99 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,51 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,07 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,08-7,89 (m 8H aromat. H’s Fluorenyl); EA: $C_{41}H_{52}Cl_2O_2Zr$ berechnet: C 66,58 H 7,04; gefunden: C 66,18 H 7,07.

rac-[1-(5,6-didecoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] zirkonocen dichlorid **31**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 50 ml Toluol wird die resultierende klare Lösung bis zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisieren in 20 ml Toluol wird ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,70 g (M: 795,11 g/mol; 2,1 mmol); entspricht 42,86 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,86 (m 6H CH_3-„Kette“), 1,15 - 1,50 und 1,55 (m, insgesamt 28H, -O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_7$*-), 1,76 und 1,89 (m, je 2H, -O-CH_2-*CH_2*-), 2,14 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,76 und 4,52 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,85 (t 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,05 (m 4H –O-CH_2-), 5,99 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,51 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,07 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,08-7,89 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{45}H_{60}Cl_2O_2Zr$ berechnet: C 67,92 H 7,55; gefunden: C 68,02 H 7,66.

rac-[1-(5,6-diethoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] hafnocen dichlorid **32**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 4x 50 ml heißem Toluol wird die resultierende klare Lösung bis zur Trockene eingeengt. Der erhaltene Feststoff wird in 20 ml Toluol aufgeschlämmt und bei –20°C im Kühlschrank über Nacht aufbewahrt. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,81 g (M: 657,95 g/mol; 1,2 mmol); entspricht 24,6 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,38 und 1,55 (t, je 3H CH_3-„Kette“), 2,23 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,96 und 4,45 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,96 (m 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,16 (m 4H –O-CH_2-), 5,88 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,52 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,06 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,08-7,88 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{29}H_{28}Cl_2HfO_2$ berechnet: C 52,89 H 4,26; gefunden: C 52,51 H 4,45.

rac-[1-(5,6-dihexoxy-2-methyl-1-η^5-indenyl)-2-(9-η^5-fluorenyl)ethan] hafnocen dichlorid **33**

Nach Waschen unter Schutzgas mit 50 ml Toluol wird die resultierende klare Lösung bis zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisieren in 20 ml Toluol bei –20°C wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,76 g (M: 770,17 g/mol; 1,0 mmol); entspricht 19,0 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 0,87 und 0,95 (t, je 3H, CH_3-„Kette“), 1,28, 1,41 und 1,56 (m, insgesamt 12H, -O-$(CH_2)_2$-*$(CH_2)_3$*-), 1,75 und 1,91 (m, je 2H, -O-CH_2-*CH_2*-), 2,22 (s 3H CH_3-Indenyl), 3,83 und 4,46 (m, je 1H CH_2-Brücke zum Indenyl; diastereotrop), 3,86 (m 2H CH_2-Brücke zum Fluorenyl), 4,06 und 4,20 (m, 3H und 1H –O-CH_2-), 5,87 (s 1H olefinisches CH-indenyl), 6,51 (s 1H aromat. H Indenyl), 7,04(s 1H aromat. H Indenyl), 7,01-7,89 (m 8H aromat. H's Fluorenyl); EA: $C_{37}H_{44}Cl_2HfO_2$ berechnet: C 57,64 H 5,71; gefunden: C 55,63 H 6,13.

4.2.2 Im Kapitel 3.3: Polymerer Cokatalysator

Rac-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] zirkonocendichlorid (**39**)[80], Methyldiundecenylsilan (**35**)[120] und das korrespondierende Polycarbosilan (**36**)[120] wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die Darstellung von (Bispentafluoro)borhydrid (**37**) und des boranfunktionalisierten Polycarbosilans (**38**) [127,169] erfolgte in der Arbeitsgruppe von *Prof. Möller* (ehemals OC III, Uni Ulm).[127,169]

4.2.3 Im Kapitel 3.5: Semihydrierte Metallocene

Rac-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] zirkonocendichlorid (**39**) [80] und *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] hafnocendichlorid (**41**) [51] wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert.

rac-[1-(2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-η^5-fluorenyl)-2-(2-methyl-1,4,4a*(R)*,5,6,7,7a*(S)*,8-octahydro-s-η^5-indacenyl)ethan] zirkonocendichlorid **42**

522 mg (1,0 mmol) **39** werden unter Argon in 40 ml Dichlormethan gelöst, in einen 100 ml Stahl Autoklav überführt und 23 mg (0,1 mmol) PtO_2 x H_2O zugegeben. Man presst 30 bar H_2 Gas auf und rührt 24 h bei 25°C. Nach Filtern über Kieselgur wird die resultierende farblose Lösung bis zur Trockene eingeengt. Eine Unkristallisation des weißen Feststoffs in 30 ml Hexan / Dichlormethan (5:1) ergibt farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 390 mg (0,7 mmol); entspricht: 73 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1.35-1.55 (m, 6 H, Ringsystem), 1,69-1,98 (m, 10 H, Ringsystem), 2,20 (s, 3 H, Methylgruppe), 2,27-2,60 (m, 6 H, Ringsystem), 2,65-2,89 (m, 6 H, Ringsystem), 3,06-3,23 (m, 4 H, brücken-CH_2), 6,09 (s, 1 H, aromatisches Proton am Indenyl) EA: $C_{28}H_{36}Cl_2Zr$ (M: 534,4 g/mol); berechnet: C 62,29, H 6,74; gefunden: C 62,65 H 6,73.

rac-[1-(2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-η^5-fluorenyl)-2-(2-methyl-1,4,4a*(R)*,5,6,7,7a*(S)*,8-octahydro-s-η^5-indacenyl)ethan] hafnocendichlorid **43**

610 mg (1,0 mmol) **41** werden unter Argon in 40 ml Dichlormethan gelöst, in einen 100 ml Stahl-Autoklav überführt und 23 mg (0,1 mmol) PtO_2 x H_2O zugegeben. Man presst 35 bar H_2 Gas auf und rührt 24 h bei 30°C. Nach Filtern über Kieselgur wird die resultierende farblose Lösung bis zur Trockene eingeengt. Eine Unkristallisation in 30 ml Hexan / Dichlormethan (5:1) ergibt einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 367 mg (0.59 mmol); entspricht: 59 %.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ: 1,31-1,65 (m, 6 H, Ringsystem), 1,75-2,01 (m, 10 H, Ringsystem), 2,24 (s, 3 H, Methylgruppe), 2,39-2,98 (m, 12 H, Ringsystem), 3,10-3,29 (m, 4 H, brücken-CH_2), 6,00 (s, 1 H, aromatisches Proton am Indenyl) EA: $C_{28}H_{36}Cl_2Hf$ (M: 621,7 g/mol); berechnet: C 54,09, H 5,79; gefunden: C 54,60 H 5,81.

4.3 Polymerisationen

4.3.1 Allgemeines

Die für die Polymerisationen verwendeten Lösungsmittel werden über Al_2O_3 getrocknet (Toluol p.A.; Heptan p.A.; Perfluorohexan) und enthalten weniger als 5 ppm H_2O. TIBA (1 molare Lösung in Toluol), Trioctylaluminium ($Al(Octyl)_3$; 1 molare Lösung in Toluol) sowie MAO (1,5 molare Lösung in Toluol) werden von Crompton bezogen, $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ nach einer literaturbekannten Methode synthetisiert.[170] Propen Monomer wird von BASF bezogen und bei 60 °C mit Molekularsieb (3-4 Å), sowie BASF Katalysator R3-11 gereinigt. Sämtliche Polymerisationen werden in einem 0,5 l Büchi Stahlautoklav (Rührerdrehzahl: 1000 Umdrehungen / min; 200 ml Lösungsmittel) unter konstantem Druck (± 0,1 bar) und Temperatur (± 1 °C) durchgeführt. (Abb. 60) Der Gasverbrauch wird über einen kalibrierten Gasflussmesser (Bronkhorst F-111C-HA-33P) verfolgt und der Druck während der gesamten Polymerisation konstant gehalten (Bronkhorst „Pressure Controller“ P-602C-EA-33P). Druck, Temperatur und Propenverbrauch werden aufgezeichnet und können online verfolgt werden. Die Kalibrierung der Abhängigkeit der Propenkonzentration im Lösungsmittel (Toluol und Heptan) vom Partialdruck über der Lösung erzielt man durch Wiegen einer „Lecture Bottle“ (50 ml Lösungsmittelvolumen). Die Bestimmung der Polymerisationsausbeuten erfolgt indirekt anhand der verbrauchten Monomermenge über die Flow-Summe.

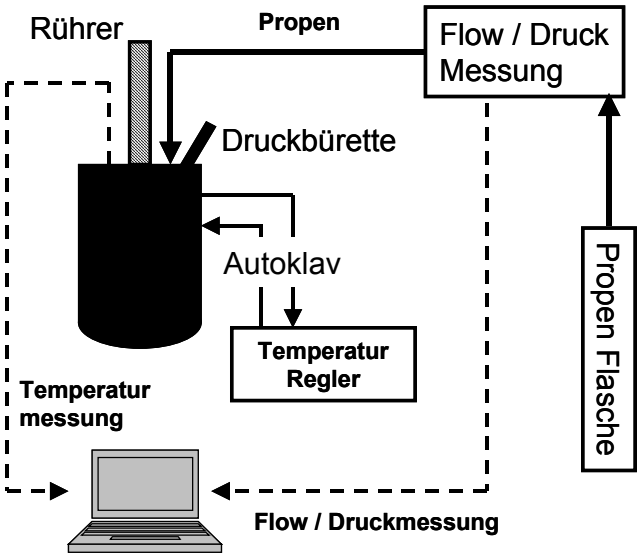


Abb. 60 Schematischer Aufbau des Autoklavensystems.

PP Analytik:

^{1}H und ^{13}C-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX 500 Spektrometer ($C_2D_2Cl_4$, 90°C, mind. 3000 Scans) aufgenommen und nach literaturbekannten Methoden ausgewertet.[171] Die Bestimmung der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurde an einem Hochtemperatur GPC-Gerät (Waters, GPC 2000, 140°C in 1,2,4-Trichlorbenzol) relativ zu Polypropylenstandards durchgeführt.

4.3.2 Im Kapitel 3.2: Alkoxysubstituierte Metallocene

Polymerisationsexperimente in Toluol oder Heptan:

Die Polymerisation von Propylen wird in einem 0,5 l Büchi Stahlreaktor bei konstanter Temperatur (±1°C) und Druck (±0,1 bar) durchgeführt. Der Autoklav wird mit 200 ml Lösungsmittel und einer Lösung aus der gewünschten Menge Metallocen Precursor und TIBA (oder $Al(Octyl)_3$; Verhältnis: 100:1) in 10 ml Toluol bestückt. Nach Aufpressen von Propen bis zum erforderlichem Monomerpartialdruck lässt man 1 h bei 50 °C rühren.

Nun wird die Polymerisationstemperatur eingestellt und über eine Druckbürette die korrespondierende Menge an $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Verhältnis: 10:1; 10 μmol/ml in Toluol) zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Zum Beenden der Reaktion wird durch Injektion von 1 ml MeOH abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml MeOH, versetzt mit 2 ml HCl Lösung, überführt, wodurch das PP ausfällt. Nach Abtrennen des Fällungsmittels wäscht man mit 2 x 100 ml MeOH. Das resultierende Polymer wird im Vakuum-Trockenofen bei 50°C 24 h getrocknet.

Polymerisationen in flüssigem Propen:

Eine Lösung des Metallocenprecursors und TIBA (100:1) in 10 ml Toluol wird in einen 0,5 l Büchi Stahlautoklav überführt und bei 0 °C 40 l Propen einkondensiert. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches wird die Polymerisation durch Injektion einer Lösung von $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Verhältnis: 10:1; 10 μmol/ml) in Toluol gestartet. Der Temperaturverlauf wird online verfolgt und aufgezeichnet. Nach 30 min. wird durch Einspritzen von 1 ml MeOH abgebrochen. Das verbleibende Polypropylen wird mit 2 x 100 ml MeOH gewaschen und im Vakuum-Trockenofen bei 50°C 24 h getrocknet.

4.3.3 Im Kapitel 3.3: Polymerer Cokatalysator

Die Synthese des verwendeten Metallocen Precursors *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cylopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethan] zirkonocendichlorid **39** erfolgte nach einer literaturbekannten Methode.[80]

Die Polymerisation von Propylen wird in einem 0,5 l Büchi Stahlreaktor unter konstanter Temperatur (±1°C) und Druck (±0,1 bar) durchgeführt. Der Autoklav wird mit 200 ml Toluol bestückt und Propen bis zum erforderlichem Monomerpartialdruck aufgepresst. Nun wird die Polymerisationstemperatur eingestellt und über eine Druckbürette eine voraktivierte Katalysatorlösung aus **39**, TIBA (100:1) und polymerer Cokatalysator **38** bzw. $B(C_6F_5)_3$ (in den gewünschten Verhältnissen; 10 ml Toluol) zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Zum Beenden der Reaktion wird 1 ml MeOH injiziert. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml MeOH, versetzt mit 2 ml HCl Lösung, überführt, wodurch das PP ausfällt. Nach Abtrennen des Fällungsmittels wäscht man mit 2 x 100 ml MeOH. Das resultierende Polymer wird im Vakuum-Trockenofen bei 50°C 24 h getrocknet.

4.3.4 Im Kapitel 3.4: Blockcopolymere aus PP und Acrylaten

Die Derivatisierung der vinlyterminierten Polypropylene zu den funktionalisierten Makroinitiatioren, die ATRP Versuche, sowie die Analytik der Blokcopolymere ist in der Arbeitsgruppe von *Prof. Matjaszewski* durchgeführt worden und wird hier nicht weiter erläutert.[172] Die Synthese des Metallocen-Katalysators [1,2-Bis(η^5-9-fluorenyl)-1-(*R*)-phenylethan)] zirkonocendichlorid **41** erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.[173]

Synthese der vinylterminierten Makromonomere:

Die Polymerisation von Propylen wird in einem 0,5 l Büchi Stahlreaktor unter konstanter Temperatur (70°C; ±1°C) und konstantem Druck (5bar; ±0,1 bar) durchgeführt. Der Autoklav wird mit 200 ml Toluol, 42,6 ml MAO (1,5 M Lösung in Toluol; Verhältnis Al:Zr = 2000:1) und Propen bestückt. Über eine Druckbürette gibt man nun 35 µmol Katalysator (in 10 ml Toluol) zu, um die Polymerisation zu starten. Der Monomer-Fluss und die Temperatur während der gesamten Polymerisation werden online verfolgt und aufgezeichnet. Nach 30 min wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml MeOH abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml MeOH, versetzt mit 2 ml HCl Lösung, überführt, wodurch das PP ausfällt. Nach Abtrennung des Fällungsmittels wird mit 2 x 100 ml MeOH gewaschen und im Vakuum-Trockenofen bei 50°C 24 h getrocknet.

Ausbeute: 9,94 g; Aktivität: 200 kg PP/molZr[C_3]h; Isotaktizität: 32%

4.3.5 Im Kapitel 3.5: Semihydrierte Metallocene

Polymerisationsexperimente:

Die Polymerisation von Propylen wird in einem 0,5 l Büchi Stahlreaktor unter konstanter Temperatur (±1°C) und konstantem Druck (±0,1 bar) durchgeführt. Der Autoklav wird mit 200 ml Toluol, und einer Lösung aus der gewünschten Menge Metallocen Precursor und TIBA (100:1) in 10 ml Toluol bestückt. Nach Aufpressen von Propen bis zum erforderlichem Monomerpartialdruck lässt man 1 h bei 50 °C rühren. Nun wird die Polymerisationstemperatur eingestellt und über eine Druckbürette die

korrespondierende Menge an $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Verhältnis: 10:1; 10 μmol/ml in Toluol) zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Zum Beenden der Reaktion wird 1 ml MeOH injiziert. Das Reaktionsgemisch wird in 600 ml MeOH, versetzt mit 2 ml HCl Lösung, überführt, wodurch das PP ausfällt. Nach Abtrennen des Fällungsmittels wäscht man mit 2 x 100 ml MeOH. Das resultierende Polymer wird im Vakuum-Trockenofen bei 50°C 24 h getrocknet.

4.4 Röntgenstruktur

Ein Einkristall von **42** (Abb. 61) wird an einer Glasfibrille befestigt, und eine Röntgenstrukturmessung mit einem STOE IPDS Diffraktometer unter Benützung einer MoK_α Quelle (Graphitmonochromator; λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Die Kristalldaten mit den Refinement Details sind in Tab. 13 - Tab. 15 aufgelistet. Eine Absorptionskorrektur wird nicht durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgt anhand der Patterson Methode.[174] Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter werden über F^2 - Daten verfeinert.[175] Wasserstoffatome werden in den letzten Verfeinerungscyclen innerhalb eines „riding modes“ eingefügt. Die kristallographischen Daten wurden im "Cambridge Crystallographic Data Centre“ unter der Bezeichnung CCDC 203405 hinterlegt. Kopien können kostenfrei unter folgender Adresse erhalten werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code+(1223)336-033; e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk)

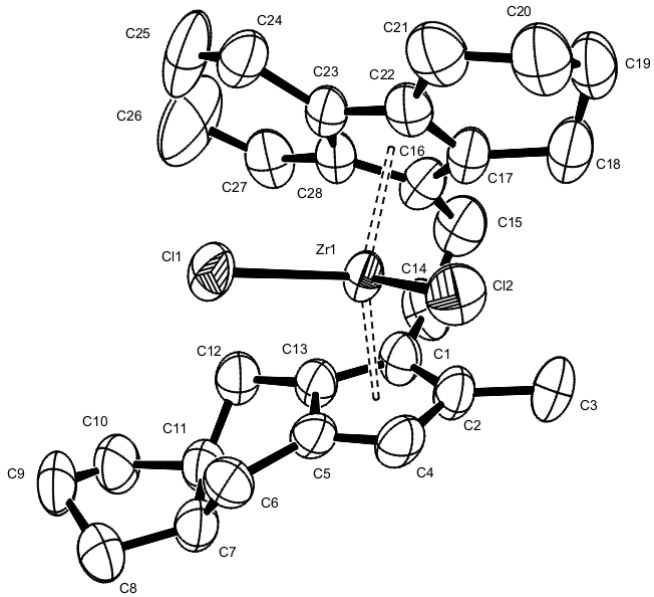


*Abb. 61 Nomenklatur von **42**.*

Summenformel	$C_{28}\ H_{36}\ Cl_2\ Zr$	
Molekulargewicht	534.69	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 10.106(3) Å	□= 90°.
	b = 18.088(3) Å	□= 98.46(2)°.
	c = 13.681(4) Å	□ = 90°.
Volumen	2473.6(10) $Å^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.436 $g*cm^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.674 mm^{-1}	
F(000)	1112	
Kristallgröße	0.50 x 0.20 x 0.01 mm^3	
Theta Bereich	2.25 bis 26.06°.	
Miller'sche Indizes	-12<=h<=12, -22<=k<=22, -16<=l<=16	
Anzahl aller Reflexe	19376	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4839 [R(int) = 0.0755]	
Beobachtete Reflexe [I>2sigma(I)]	2584	
Goodness-of-fit on F^2	0.954	
Entgültige R Indizes [I>2sigma(I)]	R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.0831	
R Indizes (alle Daten)	R_1 = 0.1010, wR_2 = 0.0918	
Extinktionskoeffizient	0.00118(18)	
Max./min. Restelektronendichte	0.608 and -0.515 $e*Å^{-3}$	

*Tab. 13 Kristalldaten und Refinement Details von Komplex **42**.*

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	6098(1)	2732(1)	5351(1)	49(1)
Cl(1)	6626(1)	2852(1)	3683(1)	76(1)
Cl(2)	4108(1)	3521(1)	5172(1)	72(1)
C(1)	6147(5)	1539(3)	6273(3)	59(1)
C(2)	4814(5)	1823(3)	6185(3)	62(1)
C(3)	4076(5)	2060(3)	7025(4)	88(2)
C(4)	4247(4)	1771(3)	5178(4)	64(1)
C(5)	5185(4)	1467(3)	4640(3)	56(1)
C(6)	5101(5)	1194(3)	3599(3)	72(2)
C(7)	5562(5)	383(3)	3608(4)	73(2)
C(8)	5860(6)	132(4)	2590(4)	96(2)
C(9)	7358(7)	157(5)	2674(5)	130(3)
C(10)	7841(6)	-123(4)	3711(5)	108(2)
C(11)	6865(5)	232(3)	4348(4)	72(2)
C(12)	7472(4)	913(3)	4915(4)	67(1)
C(13)	6363(4)	1336(3)	5307(3)	56(1)
C(14)	7150(6)	1463(3)	7205(3)	79(2)
C(15)	7611(5)	2190(4)	7670(4)	82(2)
C(16)	7644(4)	2802(3)	6933(3)	61(1)
C(17)	6890(4)	3453(3)	6896(3)	62(1)
C(18)	6013(5)	3773(4)	7639(4)	83(2)
C(19)	6137(5)	4611(4)	7635(4)	85(2)
C(20)	5793(6)	4942(4)	6618(4)	91(2)
C(21)	6761(5)	4695(3)	5948(4)	83(2)
C(22)	7241(4)	3909(3)	6134(3)	59(1)
C(23)	8226(4)	3542(3)	5705(3)	55(1)
C(24)	9071(5)	3852(3)	4967(3)	77(2)
C(25)	10323(6)	3404(6)	4967(5)	126(3)
C(26)	10263(8)	2667(6)	5154(8)	162(4)
C(27)	9641(4)	2365(3)	6001(4)	78(2)
C(28)	8486(4)	2860(3)	6172(3)	57(1)

*Tab. 14 Atomkoordinaten ($x10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) für **42**.*

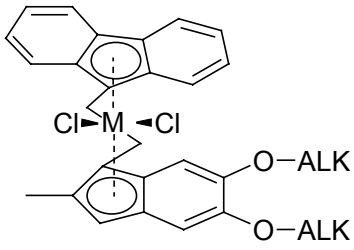
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zr(1)	31(1)	87(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
Cl(1)	65(1)	131(1)	31(1)	1(1)	6(1)	-25(1)
Cl(2)	40(1)	101(1)	70(1)	-5(1)	-9(1)	10(1)
C(1)	57(3)	82(4)	38(3)	7(2)	6(2)	7(3)
C(2)	57(3)	88(4)	45(3)	1(3)	17(2)	-3(3)
C(3)	84(4)	112(5)	78(4)	1(3)	49(3)	-5(3)
C(4)	35(2)	93(4)	62(3)	2(3)	5(2)	1(2)
C(5)	43(2)	81(4)	43(3)	1(2)	1(2)	-10(2)
C(6)	60(3)	111(5)	40(3)	-8(3)	-5(2)	-15(3)
C(7)	58(3)	110(5)	51(3)	-7(3)	13(3)	-9(3)
C(8)	95(4)	140(6)	56(4)	-24(4)	20(3)	-21(4)
C(9)	98(5)	222(9)	81(5)	-60(5)	54(4)	-42(5)
C(10)	64(4)	164(7)	102(5)	-52(5)	36(4)	-5(4)
C(11)	60(3)	94(4)	64(3)	-11(3)	17(3)	2(3)
C(12)	47(3)	102(4)	52(3)	-4(3)	4(2)	5(3)
C(13)	46(3)	82(4)	39(2)	0(2)	2(2)	0(2)
C(14)	103(4)	96(5)	34(3)	6(3)	0(3)	15(4)
C(15)	68(3)	124(5)	50(3)	14(4)	-3(2)	3(4)
C(16)	46(2)	105(4)	30(2)	12(3)	-4(2)	-10(3)
C(17)	37(2)	110(5)	38(3)	-7(3)	1(2)	0(3)
C(18)	52(3)	143(6)	55(3)	-14(4)	13(3)	0(3)
C(19)	59(3)	121(6)	75(4)	-32(4)	14(3)	8(3)
C(20)	68(4)	127(6)	74(4)	-21(4)	-3(3)	10(3)
C(21)	65(3)	103(5)	78(4)	-21(4)	-4(3)	5(3)
C(22)	42(2)	84(4)	47(3)	-12(3)	-4(2)	3(3)
C(23)	37(2)	92(4)	33(2)	-8(3)	-2(2)	-4(2)
C(24)	52(3)	128(5)	50(3)	-2(3)	4(2)	-24(3)
C(25)	61(4)	247(11)	75(4)	17(6)	32(3)	3(6)
C(26)	98(5)	186(9)	228(11)	20(8)	107(7)	47(6)
C(27)	42(2)	126(5)	61(3)	-20(3)	-10(2)	13(3)
C(28)	33(2)	96(4)	39(2)	-11(3)	-3(2)	7(2)

*Tab. 15 Anisotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) für **42**.*

5 Zusammenfassung

Ein Hauptziel meiner Doktorarbeit besteht in der Entwicklung neuer Konzepte zur Trägerung bzw. Heterogenisierung von Metallocenpolymerisationskatalysatoren, die die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse vereinen. Dies stellt eine essentielle Voraussetzung für eine vermehrte Anwendung in industriellen Prozessen dar. Dabei wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt:

Ein in kommerziellen Polymerisationsprozessen weit verbreiteter Ansatz beruht auf einer Kompartmentbildung innerhalb einer Suspensionspolymerisation. Dazu wurden die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, asymmetrischen, dual-side Metallocene in Richtung einer 5,6-Dialkoxy-Substitution am Indenylfragment derivatisiert, und so verschiedene Katalysatorstrukturen synthetisiert (Abb. 62).



M	ALK
Zr	C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$
Hf	C_2H_5, C_6H_{13}

Abb. 62 Überblick: synthetisierte Komplexe.

Die Einführung dieser Alkoxyketten hat eine erhebliche Veränderung der Katalysatoreigenschaften bei der Polymerisation von Propen zur Folge. Zum einen wird die Löslichkeit in Lösungsmitteln, die üblicherweise bei industriellen Prozessen verwendet werden (Alkanfraktionen), entscheidend verbessert. Bei der Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Heptan) wurde eine Verringerung der Molekulargewichte und Isotaktizitätsraten der Polypropylenmaterialien im Vergleich zu analogen, nicht alkoxy-substituierten Spezies festgestellt. Dieser, mittels AFM

Aufnahmen visualisierbare Effekt wird einer Kompartmentbildung während der Polymerisation zugeschrieben. Dabei lagern sich die seifenanalogen Katalysatorstrukturen in einer micellaren Form an, wobei die aktiven Spezies nach Innen deuten und so die Polymerisationsreaktion dorthin verlagern (Abb. 63).

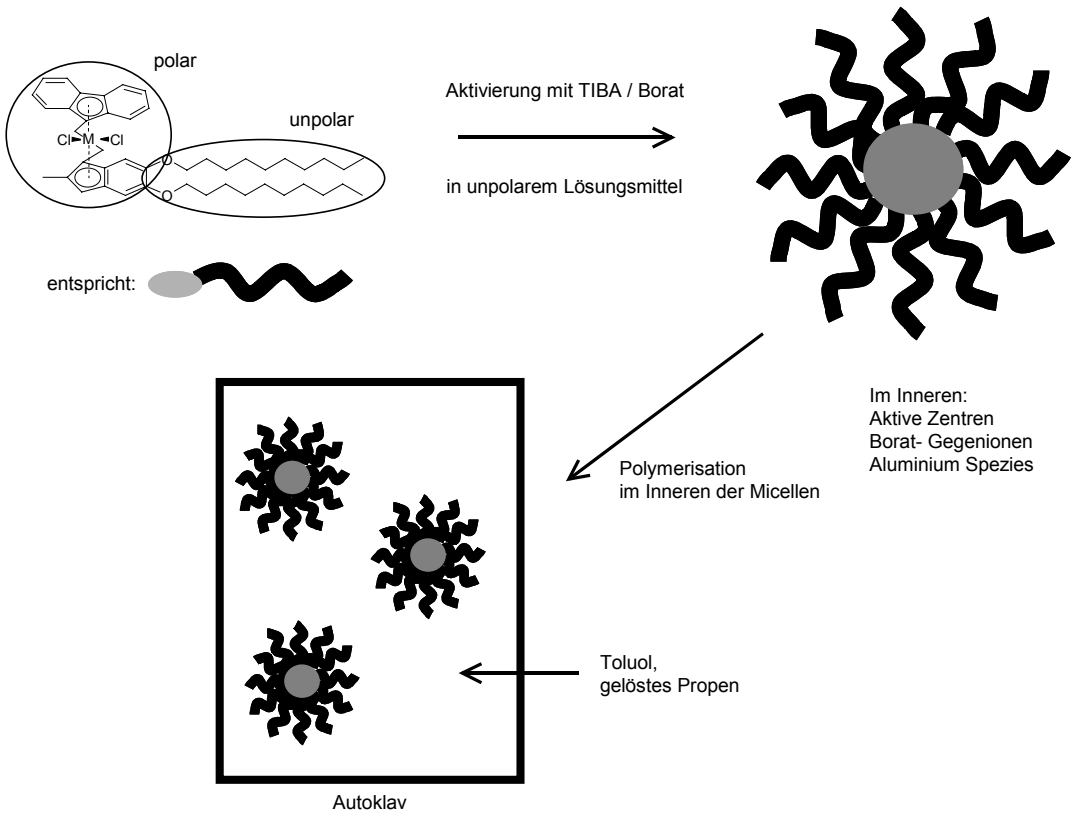


Abb. 63 Micellbildung in unpolaren Lösungsmitteln.

Diese Aggregation bedingt eine vermehrte Wechselwirkung mit Aluminium Scavenger-Molekülen, die aufgrund ihrer hohen Polarität im diesen Micellen gefangen werden. Dabei findet ein verstärkter Kettentransfer von den aktiven Katalysatorzentren zum Aluminium statt, der zu einer Verringerung der Molekulargewichte führt. Die postulierte Reversibilität der Reaktion bedingt einen schnellen Austausch der Polypropylenketten zwischen den, bei der Reaktion vorliegenden Katalysator-Enantiomerenpaaren im Verlauf der Polymerisation eines einzelnen Makromoleküls, was zu einer Erniedrigung der vorhandenen [mmmm] - Sequenzen führt. Bei Polymerisationen in flüssigem Propen spielt dieses Phänomen offensichtlich eine untergeordnete Rolle, so dass hier, zu molekular-dispers ablaufenden Polymerisationen, vergleichbare Resultate erzielt werden können. Eine mögliche Anwendung solcher

kompartimentiert ablaufender Reaktionen ist ein „particle-forming“ Prozess, in Richtung einer Suspensionspolymerisation. Die Phasentrennung beruht in Prinzip auf der Nichtmischbarkeit einer perfluorierten „bulk“ Phase und einer Monomer / Katalysatorphase in der die Polymerisation stattfindet und als Templat für größere Polymerpartikel dient.

Ein zweiter Ansatz in Richtung einer Partikelbildung ist die Einbindung des Katalysators in eine polymere Cokatalysatormatrix, wodurch eine Trägerung erzielt werden kann. Im Detail wird hier ein hochverzeigtes, Boran endfunktionalisiertes Polysilan synthetisiert, bei dem die Anbindung der aktiven Katalysatorspezies über elektrostatische Wechselwirkung erfolgt. Diese Strukturen erweisen sich als exzellente Aktivierungsreagenzien der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Katalysatorstrukturen zu Produktion elastischer Homo-Polypropylene. Im Vergleich zu Experimenten mittels Aktivierung durch molekular-dispers gelöstes $B(C_6F_5)_3$ bzw. MAO können sowohl die Aktivitäten als auch die Molekulargewichte entscheidend gesteigert werden. Dieser Effekt ist auf eine Heterogenisierung der Polymerisationsbedingungen zurückführen, der mit einer Fixierung der aktiven Spezies im Inneren der polymeren Matrix und somit einer Verschiebung des Aktivierungsgleichgewichts in Richtung aktive Spezies einhergeht (Abb. 64).

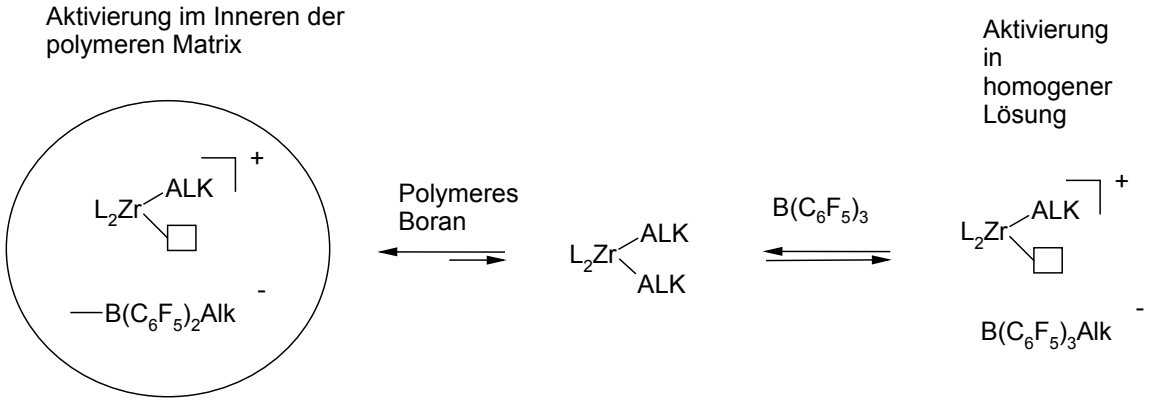


Abb. 64 Verschiebung des Aktivierungsgleichgewichts durch Einkapselung.

Dies kann als Hauptvorteil verglichen mit strukturell ähnlichen, dendrimeren Cokatalysatoren (neben der einfacheren Synthese) gesehen werden, die aktivierende Borateinheiten lediglich an deren Oberfläche besitzen. Zusätzlich wurde im Gegensatz

zu konventionellen, anorganischen Trägermaterialien kein Einfluss des Trägerungsprozesses auf die PP Taktizität gefunden. Das heißt, der intrinsische Fehlerbildungsmechanismus dieser Komplexkatalysatoren, der das „fine-tuning“ der Polymermikrostruktur und damit die Ausbildung der Materialeigenschaften steuert, wird nicht beeinträchtigt. Damit wird die Grundlage einer heterogenisierten Katalyseform geschaffen, die eventuell eine Kontrolle der entstehenden Partikelmorphologien ermöglicht.

Durch den Aufbau solcher, nanostrukturierter Katalysatorsysteme besteht prinzipiell die Möglichkeit einer kooperativen Wechselwirkung einzelner, selektiver Komplexkatalysatoren, die zu einer Kombination der Eigenschaftsprofile führt. Beispielsweise könnten vinylterminierte, stereoregulare PP Makromonomere in einer Copolymerisation mit Propen zu langkettenverzweigten, variabel isotaktischen PP Materialien mit einem interessanten Eigenschaftsprofil zusammengesetzt werden. Eine Kompartmentbildung innerhalb der Polymerisation würde aufgrund der damit erzwungenen, größeren räumlichen Nähe eine Wechselwirkung induzieren und so die Ausbildung neuer Polymerstrukturen ermöglichen.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit ist die Erschließung bzw. Entdeckung neuer Polymereigenschaftsprofile hinsichtlich potentiell erweiterter Anwendungsbereiche der resultierenden Materialien. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

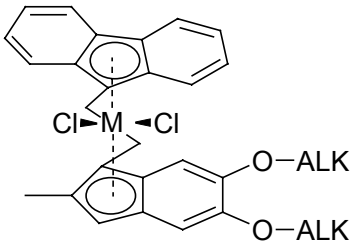
Zum einen wurde der Versuch unternommen, über eine gezielte Variierung bzw. Optimierung der Katalysatorstruktur die resultierenden Polymereigenschaften zu verbessern. Die hier vorgestellte, diastereoselektive Semihydrierung der asymmetrischen, dual-side Metallocenkomplexe eröffnet den Weg zu einer neuen Klasse von Komplexkatalysatoren mit sterisch sehr anspruchsvollen Ligandensystemen. Die ausschließliche Bildung eines der zwei möglichen Diastereomere konnte mittels ^{1}H NMR und Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die erhöhte Flexibilität bzw. der erhöhte räumliche Anspruch des Ligandengerüsts hat große Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften in der Polymerisation von Propen in Richtung einer Verringerung der Aktivitäten und der Molekulargewichte. Darüber hinaus wird eine Veränderung des Polymerisationsmechanismus von einem Ketten-„back-skip“ hin zu einem alternierenden Koordinations – Insertions - Mechanismus mit zwei enantioselektiven Koordinationsseiten induziert.

Ein zweiter, darüber hinausgehender Ansatz, um eine Erweiterung der Polymereigenschaftsprofile zu erlangen, liegt in einer nachträglichen Modifikation der erhaltenen Polypropylenmaterialien. Hier wird die Synthese von Blockcopolymeren von PP und polaren Comonomeren wie Methyl(meth)acrylat oder Buthylacrylat vorgestellt. Dabei wird vinlyterminiertes PP über eine chemische Modifikation in einen Makroinitiator umgewandelt, an den in einem zweiten Schritt polare Segmente innerhalb eines radikalisch ablaufenden ATRP Prozesses anpolymerisiert werden. Durch diese Kombination aus metallocenkatalysierter Insertionspolymerisation und anschließender „Atom Transfer Radical Polymerization“ wird eine zusätzliche Derivatisierungs-möglichkeit hinsichtlich des Einbaus polarer Segmente in die Polyolefinstruktur erreicht. Damit sind polymere Strukturen auf der Basis von α-Olefinen mit einem völlig anderen Eigenschaftsprofil zugänglich. Nicht zuletzt stellt dieses Prinzip einen erfolgreichen Versuch der synergetischen Kombination zweier äußerst unterschiedlicher Polymerisationsmechanismen dar.

6 Summary

The main task of my PhD thesis was the development of new concepts for the heterogenization or immobilization of metallocene polymerization catalysts. This should lead to a combination of the advantages of both types and is considered to be an essential assumption for a broader use in industrial processes. Here, two different strategies for this approach are shown:

A common principle in commercially used polymerization catalysis to build up bigger product particles is the formation of compartments within a suspension - like process. To transform this strategy to metallocene polymerization catalysis, our asymmetric, “dual-side” Metallocenes were modified by the introduction of various alkoxy substituents in 5,6 – position of the indenyl moiety (Fig. 1).



M	ALK
Zr	C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$
Hf	C_2H_5, C_6H_{13}

Fig. 1 Overview: synthesized complexes.

These alkoxy chains cause significant changes of the polymerization properties. The advantage is the increased solubility in hydrocarbon solvents like heptane, which are used in industrial processes. (The poor solubility of commercially used metallocenes is considered to be a main hindrance for a broader application.) An additional consequence is a decrease of the PP molecular weights and isotacticity rates obtained in solvent (toluene, heptane) polymerizations. This effect is based on the formation of compartments during the polymerization and was be visualized by AFM measurement on Gold surfaces. The soap – like catalyst structures are ordered in a micellar formation,

where the active centers are pointing inwards and therefore shift the polymerization to the interior of this aggregates (Fig. 2).

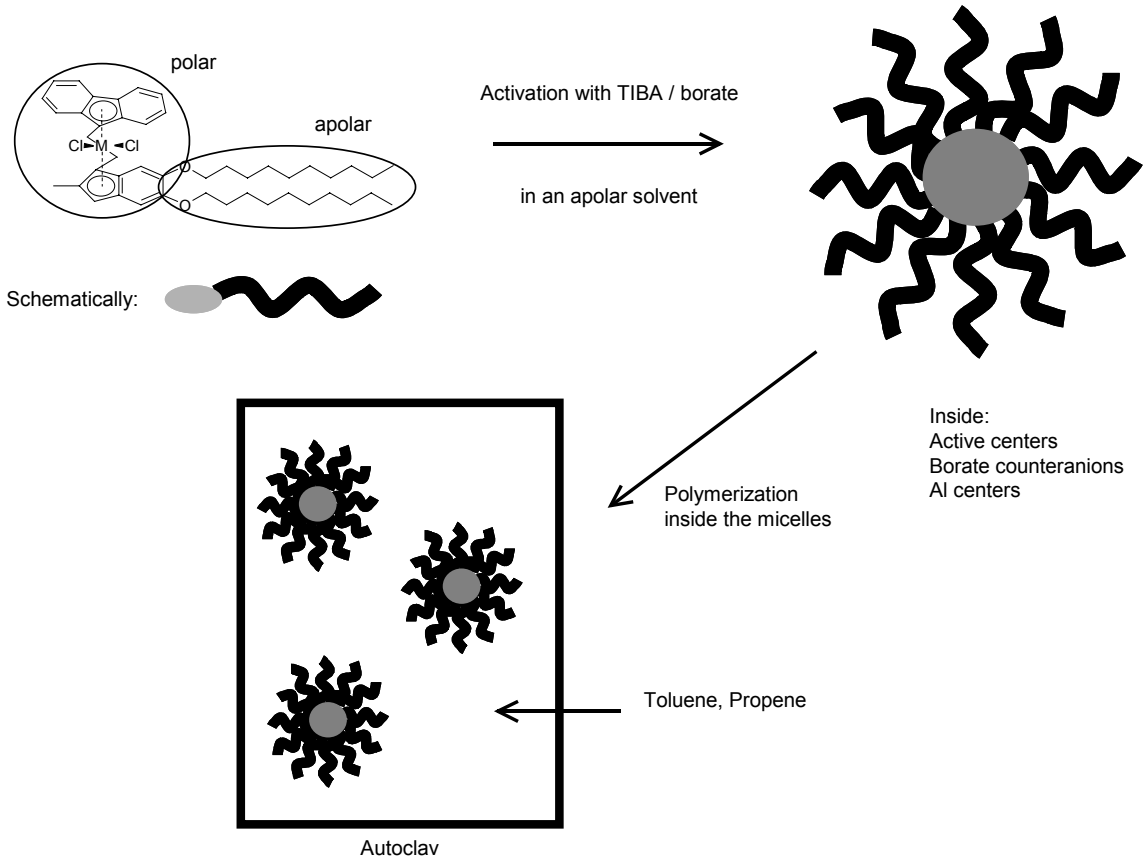


Fig. 2 Formation of micellar aggregates in apolar solvents.

This results in enhanced interactions of the catalyst centers and the aluminum scavengers due to an increased local proximity. Thus, the termination process by chain transfer to aluminum are enforced leading to reduced molecular weights. The reversibility of this reaction causes a quick exchange of the polymer chain between the two catalyst enantiomers within the formation of one single macromolecule. This leads to a reduced isotacticiy in the resulting polypropylene material. Contrary to this observation, there was no experimental evidence for this within polymerizations in liquid propene, therefore molecular weights and [mmmm] – values are comparable to polymerizations in molecular disperse processes. A possible application of such heterogenized polymerizations is the formation of bigger PP particles in between a suspension polymerization. The phase separation is based on the immiscibility of a

perfluorinated bulk phase (perfluorohexane) and an organic monomer / catalyst phase. The polymerization process proceeds inside this matrix and the compartments act as templates for the polymer particles.

A second approach for a PP particle forming process the generation of a supporting material for metallocene complexes is the anchoring on a non-interacting, polymeric cocatalyst matrix. Therefore, a hyperbranched, borane - terminated polysilane was synthesized, where the active species are fixed via ionostatic interactions inside a polymeric matrix. These structures are proved to be excellent activating systems for our asymmetric, “dual-side” metallocene catalysts leading to homo-polypropylene elastomers. This results in increased molecular weights and catalyst activities compared to experiments with $B(C_6F_5)_3$ and MAO. We attributed this effect to the particular nature of the hyperbranched nanostructure, leading to a reduced catalyst mobility that enhances the concentration of active species (Fig. 3). This is a major advantage compared to perfect dendrimers (beside of the easier synthesis), which provide activating borate units only on the outer particle sphere. In contrast to conventional supports, like silica or alumina, we find no influence of this polymer-based supporting method on the PP microstructure. This lack of influence is considered as an additional advantage of the here presented approach. Thus, there is no hindrance of a solid support surface, that in most cases affects the intrinsic stereoerror formation mechanism of the particular metallocene catalyst, to fine-tune the polymer microstructure and hence the final polymer properties. It will be interesting to find out if this concept of hyperbranched support materials, which is at the borderline between homogeneous and heterogeneous catalysis, can also be used to control particle-forming processes.

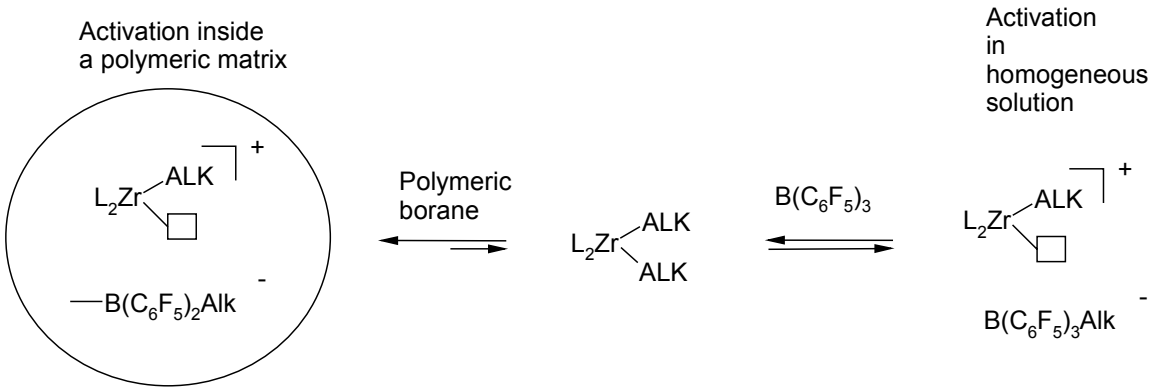


Fig. 3 Shifting of the activation equilibrium via encapsulation inside a polymeric matrix.

The construction of such nano-structured catalyst systems can lead to a synergetic interaction of two different catalyst types and therefore to a combination of their individual properties. In detail, the formation of long chain branched, isotactic polypropylene material might be accessible by this operation. Vinyl terminated PP macro monomers could be incorporated in a copolymerization with propene catalyzed by our asymmetric, dual-side metallocenes within this procedure to build up materials with new and interesting properties. There is no access within experiments in homogeneous solution due to a to low chain end concentration at the active catalyst centers. The transformation to a heterogeneous procedure might force the catalytic components to a higher local proximity and therefore lead to a synergetic interaction.

An additional goal of my thesis was the discovery of new polymer profiles to obtain a broader spectrum for possible applications of PP containing materials. This was done by two independent procedures:

On the one hand, a derivatization of our asymmetric, dual-side metallocenes was performed to study possible changes in their polymerization properties and to optimize the resulting PP materials. In detail, these complexes where partially hydrogenated, which leads to a new class of sterically crowded zirconocene- and hafnocene dichlorides. The diastereoselective, exclusive formation of one diastereoisomer is proved by NMR and single crystal X – ray analysis. The increased bulkiness and flexibility of the ligand framework has significant influence on the polymerization behavior and leads to reduced activities and molecular weights. The high steric demand of the ligand system affords even a change in the stereoerror formation mechanism from back-skip to alternating monomer insertions on two coordination sides of different enantioselectivity.

A second approach to achieve new polymers with improved material properties is based on a subsequent modification of the polypropylenes obtained by metallocene catalysis. Here the synthesis of block copolymers of PP and PMMA or PBA segments is shown. Therefore, the olefinic endgroups of a vinylterminated, stereoregular PP are transformed chemically into ATRP initiator functionalities, where the acrylate sequences are incorporated in a second step via a controlled, radical process. This principle leads to a combination of two completely different polymerization types and results in block copolymers with significantly changed material properties compared to pure poly-α-olefins.

7 Literaturverzeichnis

[1] Quelle: Verband der Kunststofferzeugenden Industrie, bzw. BASF AG.

[2] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Beil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.

[3] Ziegler, K.; Krupp, F.; Zosel, K. *Angew. Chem*. **1955**, *67*, 425.

[4] Natta, G. *J. Am. Chem. Soc*. **1955** *77*, 1708.

[5] Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc*. **1962**, *84*, 1488.

[6] Ziegler, K. *Angew. Chem*., **1964**, *76*, 543.

[7] Natta, G. *Angew. Chem*., **1964** *76*, 553.

[8] Tiat, P.J.T. in: *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, **1989**, *4(1)*.

[9] Goodall, B.L. in: *Transition Metal Catalyzed Polymerisations*, Harwood Academic Publ., New York, **1981**, *4 A*, 355.

[10] Säppälä, J.V.; Härkönen, M.; Luciani L. Angew. *Macromol. Chem*. **1989**, *190(10)*, 2535.

[11] Barbe, P.C.; Ceccin, G.; Noristi L. *Adv. Polym. Sci*. **1987**, *81*, 1.

[12] Galli, P.; Haylock, J.C. *Prog. Poly. Sci*. **1991**, *16*, 4433.

[13] Natta. G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, V. *J. Am. Chem. Soc*. **1957**, *79*, 2975.

[14] Breslow, D.; Newburg, N. *J. Am. Chem. Soc*. **1957**, *79*, 5072.

[15] Reichert, K.; Meere, K. *Macromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.

[16] Bliemeister, J.; Hagendorf, W.; Harder, A.; Heitmann, B.; Schimmel, I.; Schmedt, E.; Schnuchel, W.; Sinn, H.; Tikwe, L.; von Thienen, N.; Urlass, K.; Winter, H.; Zarncke, O. in: *Ziegler Catalysts*; Springer Verlag, Berlin, **1995**.

[17] weiterführende Literatur zu MAO: Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 390.

[18] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollner, H.J.; Woldt, R. *Angew. Chem*. **1980**, *92*, 396.

[19] Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem*. **1982**, *232*, 233.

[20] Ewen, J. *J. Am. Chem. Soc*. **1984**, 106, 6355.

[21] Kaminski, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. *Angew. Chem*. **1985**, 97, 507.

[22] Ewen J.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, 100, 6255.

[23] Hungenberg, K.D.; Kerth, J.; Langhauser, B.; Maeczinke, R.; Schlund, R. *in Ziegler Catalysts*, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 363.

[24] Siehe: Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev*., **2000**, *100*, 1377.

[25] Nachr. Chem. Tech. Lab. **1995**, 43, 1208.

[26] *Eur. Chem. News*, **1997**, 1637.

[27] Karol, F.J. *Macromol. Symp*. **1995**, *89*, 563.

[28] Neuere Übersichtsartikel:

(a) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.

(b) Mülhaupt, R.; Rieger, B. *Chimia* **1996**, 50, 10.

(c) Alt, H.G.; Köppl, A. Chem. Rev. **2000**; *100*, 1205.

(d) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

[29] (a) Sishta, C.; Hathorn, R.M.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.

(b) Eisch, J.J.; Pombrick, S.I.; Zheng, G.X. *Organometallics* **1993**, *12*, 3856.

[30] MAO Synthese und detaillierte Struktur, siehe:

(a) Siedle, A.R.; Lamanna, W.M.; Newmark, R.A.; Stevens, J.; Richardson, D.E.; Ryan, M. *Macromol. Chem*.; Macromol. Symp. **1993**, *66*, 25.

(b) Reddy, S.S.; Sivaram, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.

(d) Harlan, C.J.; Mason, M.R.; Barron, A.R. *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.

[31] Eine Stabilisierung der aktiven Spezies wird hier durch eine α-agostische Wechselwirkung von einen Wasserstoffatom der Methylgruppe und dem Zentralion erzielt.

[32] Pédeutour, J.N.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095.

[33] Liu, Z.; Somsook, E.; Landis, C.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2915.

[34] Die exakte Struktur der Isobutylspezies ist noch nicht bekannt. Untersuchungen dazu siehe z.B.: Bochmann, M.; Lancaster, S.J. *J. Organomet. Chem*. **1995**, *497*, 55.

[35] Cossèe, P. *J. Catal*. **1964**, *3*, 80.

[36] Kawamura - Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 8687.

[37] (a) Green, M.L.H. *Pure Appl. Chem*. **1972**, *30*, 373.

(b) Ivin, K.J.; Rooney, J.J.; Stewart, C.D.; Green, M.H.L.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.

[38] (a) Dawoodi, Z.; Green, M.L.H.; Mtetwa, V.S.B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410.
(b) Brookhart, M.; Green, M.L.H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
(c) Laverty, D.T.; Rooney, J.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 869.

[39] Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.

[40] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, **1986**.

[41] (a) Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. in: *Comprehensive Polymer Science,* Pergamon Press, Oxford, **1989**, *4*.
(b) Soga, K.; Shiono, T.; Takemura, S.; Kaminsky, W. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 305.
(c) Grassi, A.; Zambelli, A.; Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 617.
(d) Tsutsui, T.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 1177.

[42] (a) Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D.T.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559.
(b) Rieger, B.; Chien, J.C.W. *Polym. Bull.* **1998**, *21*, 159.

[43] Resconi, L.; Piemontesi, F.; Fransiscono, G.; Abis, L.; Fiorani. T. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 1025.

[44] Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.

[45] Farina, M.; Di Silvestro, G.; Sozzani, P. *Macromolecules* **1982**, *18*, 928.

[46] Vergleiche: (a) Castonguay, L.A.; Rappe, A.K. *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 5832.
(b) Herfert, N.; Fink, G. *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *66*, 157.

[47] (a) Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Curtis, S.; Cheng, H.N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 439.
(b) Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Haspeslagh, L.; Atwood, J.L.; Bott, S.G.; Robinson, K. *Makromol. Chem.; Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.

[48] (a) Ewen, J.A.; Elder, M. *J. Eur. Pat. Appl.* **1993**, EP-A 0537130.
(b) Ewen, J.A.; Elder, M. in: *Ziegler Catalysts*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.

[49] Piers, E.; Bercaw, J.E. *J Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 9406.

[50] (a) Ewen, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
(b) Cheng, H.N.; Bennett, M.A. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 135.
(c) Cheng, H.N.; Babu, G.N.; Newmark, R.A.; Chien, J.C.W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6980.

[51] Rieger, B.; Troll, C.; Preuschen J. *Macromolecules*, **2002**, *35(15)*, 5742.

[52] (a) Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Hermann, W.A. *Angew. Chem*. **1992**, *104*, 1373
(b) Spaleck, W.; Küber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 954.
(c) Spaleck, W.; Aulbach, M.; Bachmann, B.; Küber, F.; Winter, A. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 237.

[53] Siehe auch: Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten R.; Röll, W.; Brintzinger, H.H.; Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Langhauser, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 964.

[54] Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 255.

[55] Hackmann, M.; Rieger, B. *Cattech* **1997**, *2*, 79.

[56] Beispiele für schwefelhaltige Ligandenstrukturen, siehe:
(a) Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Elder, M.J.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M. *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 10786.
(b) Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M.; Sommer, R.D. *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 4763.
(c) Ryabov, A.N.; Gribkov, D.V.; Izmer, V.V.; Voskoboynikov, A.Z. *Organometallics* **2002**, *21*, 2842.

[57] Beispiele für stickstoffhaltige Ligandenstrukturen, siehe:
(a) Barsties, E.; Schaible, S.; Prosenc, M.H.; Rief, U.; Röll, W.; Weyand, O.; Dorer, B.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem*. **1996**, *520*, 63.
(b) Luttikhedde, H.J.G.; Leino, R.L.; Wilen, C.E.; Näsmann, J.H.; Ahlgren, M.J.; Pakkanen, T. *Organometallics* **1996**, *15*, 3092.

[58] (a) Mallin, D.T.; Rausch, M.D.; Lin, Y.G.; Dong, S.H.; Chien, J.C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2030.
(b) Chien, J.C.W.; Llinas, G.H.; Rausch, M.D.; Lin,Y.; Winter, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8569.
(c) Llinas, G.H.; Dong, S.H.; Mallin, D.T.; Rausch, M. D.; Lin, Y.G.; Winter, H.H.; Chien, J.C.W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1242.
(d) Llinas, G.H.; Day, R O.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 1283.

[59] (a) Gauthier, W.J.; Corrigan, J.F.; Nicholas, N.J.; Collins, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771.
(b) Gauthier, W.J.; Collins, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3778.
(c) Bravakis, A.M.; Bailey, L.E.; Pigeon, M.; Collins, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1000.

[60] Dietrich, U.; Hackmann, M.; Rieger, B. *Rubber Chem. Tech*. **2000**, *73*, 839.

[61] Kukral, J.; Lehmus, P.; Feifel, T.; Troll, C.; Rieger, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 3767.

[62] Abbenhuis, H.C.L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38(8)*, 1058.

[63] Hlatky, G.G. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1347.

[64] Für eine ausführliche Disskussion siehe: Harlan, C.J.; Bott, S.G.; Barron, A.R. *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 6465.

[65] Sacchi, M.C.; Zucchi, D.; Tritto, I.; Locatelli, P. *Macromol. Rapid Commun*. **1995**, *16*, 581.

[66] Siehe z.B.: Woo, S.; Ko, Y.; Han, T. *Macromol. Rapid Commun*. **1995**, *16*, 489.

[67] Janiak, C.; Rieger, B.; Völkel, R.; Braun, H.G. *J. Polym. Sci*. **1993**, *31*, 2959.

[68] Leadbeater, N.E.; Marco, M. *Chem. Rev*. **2002**, *102*, 3217.

[69] Eine detaillierte Abhandlung über neuere Patentliteratur bietet: Lit.:[63].

[70] (a) Arai, T.; Ban, H.T.; Uozumi, T.; Soga, K. *J. Polym. Sci. A.* **1998**, *36*, 421.
(b) Kitagawa, T; Uozumi, T.; Takata, T.; Soga, K. *Polymer* **1997**, *38(3)*, 615.

[71] Stork, M.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Georgius, H.; Rief, U. *Macromol. Rapid Commun*. **1999**, *20*, 210.

[72] Barrett, A.G.M.; de Miguel, Y.R. *Chem. Commun*. **1998**, 2079.

[73] (a) Roscoe, S.B.; Frechet, J.M.J.; Walzer, J.F.; Dias, A.J. *Science*, **1998**, *280*, 270.
(b) Roscoe, S.B.; Gong, C.; Frechet, J.M.J.; Walzer, J.F. *J. Polym. Sci. A.* **2000**, *28*, 2979.

[74] Musikabhumma, K.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *Macromol. Rapid Commun*. **2000**, *21(10)*, 675.

[75] Analoge Ansätze siehe:
(a) Hong, S.C.; Rief, U.; Kristen, M.O. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1447.
(b) Xu, J.; Ouyang, J.; Fan, Z.; Chen, D.; Feng, I. *J. Polym. Sci. A.* **2000**, *38*, 127.

[76] Koch, M.; Stork, M.; Klapper, M.; Gregorius, H.; Müllen, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713.

[77] Köppl, A.; Alt, H.G. *J. Organomet. Chem*. **1999**, *577*, 351.

[78] (a) Mager, M.; Becke, S.; Windisch, H.; Denninger, U. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 1898.
(b) Becke, S.; Denninger, U.; Mager, M.; Windisch, H.; Bayer AG; WO 99/48898; PTC/EP99/01558.

[79] Pfeifer, B.; Milius, W.; Alt, H.G. *J. Organomet. Chem*. **1998**, *553*, 205.

[80] Dietrich, U.; Hackmann, M.; Rieger, B.; Klinga, M.; Leskelä, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348.

[81] Müller, G.; Rieger, B. *Prog. Polym. Sci*. **2002**, *27*, 815.

[82] (a) Distler, D. in: *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
(b) Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. in: *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
(c) Markert, G. *Angw. Makromol. Chem*. **1984**, *123/124*, 285.

[83] Stand: Jahr 2000; Quelle: Verband der Kunststofferzeugenden Industrie.

[84] Mecking, S.; Held, A.; Bauers, F.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*,544.

[85] Mecking S.; Habilitation, **2002**; und darin zitierte Literatur.

[86] Padwa, A.R. *Prog. Polym. Sci*. **1989**, *14*, 811.

[87] Boffa, L.S.; Novak, B.M. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1479.

[88] Aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen einen relativ hohen Siedepunkt und sind schwer vom resultierenden Polymer abzutrennen. Als Lösungsmittel werden deshalb niedriger siedende (und weniger toxische) aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Ein Problem stellt die teilweise geringe Löslichkeit der Metallocen Katalysatorkomponenten darin dar, die eine breitere Applikation behindert. Siehe: Gosh, M.K.; Maiti, S. *J. Polym. Mater*. **1999**, *16*, 113.

[89] Piccolrovazzi, N.; Pino, P.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.

[90] Lee, I.K.; Gauthier, W.J.; Ball, J.A.M.; Iyengar, B.; Collins, S. *Organometallics* **1992**, *11*, 2115.

[91] (a) Lehmus, P.; Kokko, E.; Härkki, O.; Leino, R.; Luttikhedde, H.J.G.; Näsman, J.H.; Seppälä, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3547.
(b) Leino, R.; Luttikhedde, H.J.G.; Lehmus, P.; Wilén, C.E.; Sjoholm, R.; Lehtonen, A.; Seppälä, J.; Näsman, J.H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3477.
(c) Leino, R.; Luttikhedde, H.J.G.; Wilén, C.E.; Sillanpaa, R.; Näsman, J.H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2450.
(d) Kokko, E.; Lehmus, P.; Leino, R.; Luttikhedde, H.J.G.; Ekholm, P.; Näsman, J.H.; Seppälä, J. *Macromolecules* **2000**, *33(25)*, 9200.

[92] Dieser Komplex **34** wurde als Referenz zu Polymerisationen mit den hier behandelten alkoxy-substituierten Katalysatortypen herangezogen. (Ergebnisse siehe Kapitel: 3.2.4ff)

[93] Kukral, J.; Lehmus, P.; Klinga, M.; Leskelä, M.; Rieger, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1339.

[94] Page, D.F.; Clinton, R.O. *J. Org. Chem*. **1962**, *27*, 218.

[95] Dietrich, U. Dissertation, Universität Ulm, **1999**.

[96] Allgemein wird eine deutliche Verringerung der Ausbeute bei alkoxysubstituierten Substraten aufgrund partieller Spaltung der Etherbindung durch $AlCl_3$ beobachtet. Dieses musste jedoch im Überschuss (10%) eingesetzt werden, da ansonsten die Cyclisierungsreaktion nicht quantitativ verlief. 1,2-Hecadecoxybenzol **6** konnte nur ungenügend zum entsprechenden Indanon umgewandelt werden. Dies beruht wahrscheinlich auf einer zu großen sterischen Abschirmung der Alkylketten.

[97] Peifer, B.; Milius, W.; Alt, H.G. *J. Organomet. Chem* **1998**; *553(1-2)*, 205.

[98] Um die zweimalige intramolekulare Substitution unter Ausbildung der Spiroverbindung zu vermeiden, wird mit großem Überschuss von 1,2-Dibromethan gearbeitet.

[99] Die exakte Struktur des Reaktionsprodukts bei der Umsetzung der Dichlorospezies mit TIBA konnte bisher noch nicht bestimmt werden.

[100] Deisenhofer, S.; Rieger, B. *Organometallics*, **2003**, Manuskript eingereicht.

[101] Eine Rotfärbung des ursprünglich gelben Reaktionsgemisches nach der Polymerisation deutet auf eine Dekomposition im Sinne eines Hf^{4+} - Reduktionsprozesses hin. Die angegebenen Aktivitätswerte sind deshalb auf eine theoretische Polymerisationsdauer extrapoliert.

[102] Interessanterweise besteht bei der Borat Aktivierung zwischen der in situ Umwandlung der Dichlorospezies mit TIBA und dem direkten Einsatz der Dimethylspezies[93] ein Unterschied. Die erzielten Molekulargewichte bewegen sich zwar in vergleichbaren Bereichen, mit der TIBA Voraktivierung werden aber nur Katalysatoraktivitäten erreicht, die um etwa Faktor 2 erniedrigt sind. Eine exakte Erklärung für diese Beobachtung konnte noch nicht gefunden werden.

[103] Verwendung von Heptan als Polymerisationsmedium:
(a) Chen, Y.X.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *J. Polym. Sci. A* **1995**, *33*, 2093.
(b) Siedle, A.R.; Lamanna, W.M.; Newmark, R.A.; Stevens, J.; Richardson, D.E.; Ryan, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp*. **1993**, *66*, 215.

[104] Kukral, J. Dissertation, Universität Ulm, **2001**.

[105] Analoge Beispiele von reversiblen Kettenübertragungsreaktionen siehe:
(a) Lieber, S.; Brintzinger, H.H. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9192.
(b) Chien, J.C.W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M.D.; Wedler, W.; Winter, H.H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3447.
(c) Chien, J.C.W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M.D. *J. Polym. Sci. A.* **1999**, *37*, 2436.
(d) Przybyla, C.; Fink, G. *Acta Polym*. **1999**, *50*, 77.

[106] Zusätzlich wurde durch die Wechselwirkung der Lewis-sauren MAO Zentren und den Methoxysubstituenten eine Umkehr der ursprünglich erwarteten

Elektronendonorfunktion in eine elektronenziehende Wirkung beobachtet, die negative Auswirkungen auf die Polymerisationseigenschaften hatte. Siehe: Lit.:[89,90].

[107] Weitere Hinweise für die Hypothese einer Kettenübertragung zum Al sind: a) Das Fehlen von olefinischen Endgruppensignalen im ^{1}H und ^{13}C NMR, das auf einen bevorzugten Kettenabbruch durch Transfer zum Aluminium hindeutet. b) Die erhöhten Polydispersitäten, die auf vermehrte Abbruchs- bzw. Kettenübertragungsreaktionen rückschließen lassen.

[108] Lichtstreuexperimente brachten aufgrund einer beschränkten Stabilität der verwendeten Komplexe und dadurch bedingte Zersetzung kein positives Ergebnis.

[109] Binnig, G.; Quate; C.F.; Gerber, Ch. *Phys. Rev. Lett*. **1986**, *56(9)*, 930.

[110] Aufgrund der leichten Hydrolisierbarkeit dieser Komplexe ist davon auszugehen, dass es sich bei den in den AFM Aufnahmen erkennbaren Aggregaten zumindest teilweise um Hydrolyseprodukte handelt.

[111] Verwendung von $Al(Octyl)_3$ als Coaktivator: (a) Fukui, Y.; Murata, M.; Soga, K. *Macromol. Rapid Commun*. **1999**, *20*, 637.

(b) Bazan, G.C.; Rogers, J.S.; Fang, C.C. *Organometallics* **2001**, *20*, 2059.

[112] Das Cokatalysator : Katalysator Verhältnis war immer 100:1. Eine Verringerung der Aluminium Konzentration brachte nicht-reproduzierbare Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher H_2O-Mengen in den einzelnen Polymerisations-Runs mit sich. Erst bei genügend hohen Überschüssen an $Al(Alk)_3$ konnte diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

[113] In der neueren Literatur finden sich einige Beispiele über die Verwendung von perfluorierten Phasen in der innerhalb einer „Fluorous Biphase Catalysis“ (FBC):
(a) Horvath, I.T.; Rabai, J. *Science* **1994**, *299*, 72.
(b) Juliette, J.J.J.; Rutherford, D.; Horvath, I.T.; Gladysz, J.A. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 2696.

[114] Heptan und Perfluorohexan (PFH) sind bei Raumtemperatur nicht mischbar. (Toluol / PFH jedoch schon). Vergleiche: Bowers, J.; Clements, P.J.; McLure, I.A.; Burgess, A.N. *Mol. Phys*. **1996**, *89*, 1825.

[115] Basell's *Spheripol*© Prozess; für eine detaillierte Beschreibung siehe: Rieger, B.; Mülhaupt, R. *Chimia,* **1995**, *49*, 486.

[116] Stiriba, S.E.; Kautz, H.; Frey, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9698.

[117] Newkome, G.R.; Moorefield, C.N.; Vögtle, F. in: *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim; **2001**.

[118] Slagt, M.Q.; Stiriba, S.E.; Klein Gebbink, R.J.M.; Kautz, H.; Frey, H.; van Koten, G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5734.

[119] Kreiter, R.; Kleij, A.W.; Klein Gebbink, R.J.M.; van Koten G. *Top. Curr. Chem*. **2001**, *217*, 163.

[120] Drohmann, C.; Möller, M.; Gorbatsevich, O. B.; Muzafarov, A. M. *J. Polym. Sci. A1* **2000**, *38*, 741.

[121] Parks, D. J.; Rupert, E.; Spence, H.; Warren, E.P. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1995**, *7*, 107.

[122] Zur Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ als Cokatalysator, siehe z.B.: Piers, W.E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev*. **1997***, 26(5)*, 345 und darin zitierte Literatur.

[123] Die Polymerisationen bei B:Zr = 50:1 und 100:1 zeigten eine sehr hohe Aktivität und wurden nach relativ kurzen Zeiträumen mit MeOH abgebrochen, um eine Verfälschung der Aktivitätswerte (aufgrund von Diffusionsprozessen oder dem Ausfallen von PP) zu vermeiden. Ausgewählte Polymerisationen (aus Tab. 9) wurden mehrmals durchgeführt und zeigten reproduzierbare Ergebnisse. Die erniedrigten Aktivitäten bzw. Lebensdauern bei Verhältnissen von B:Zr = 10:1 reflektieren die hier ungenügende Aktivierung, die mit einer vermehrten β-Hydrideliminierung und subsequenter Katalysatordeaktivierung einhergeht. Um vergleichbare Datensätze zu erhalten, sind die angegebenen Aktivitäten extrapolierte Maximalwerte, bezogen auf eine Polymerisationsdauer von einer Stunde.

[124] Chen, Y.X. E.; Marks, T.J. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1391.

[125] Chien, J.C.W.; Tsai, W.M.; Rausch, M.D. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 8570.

[126] Eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit basiert auf einer möglicherweise erhöhten Propenlöslichkeit in der Polymermatrix im Vergleich zu der äußeren Toluolphase, wobei bis jetzt noch keine experimentelle Bestätigung dieser Hypothese erbracht werden konnte.

[127] Riethmüller, S.; Dissertation, Universität Ulm, **2003**, und darin enthaltene Literatur.

[128] Boffa, L.S.; Novak, B.M. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1479.

[129] Chung, T.C.; *Prog. Polym. Sci*. **2001**, *27*, 39.

[130] Coates, G.W. *Chem. Rev*, **2000**, *100*, 1223.

[131] Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M. *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1169.

[132] Matyjaszwski, K.; in. *Controlled Radical Polymerization*; Am. Chem. Soc.: Washington, DC; **1997**, *685*.

[133] Matyjaszwski, K.; in: *Controlled Radical Polymerization*; Am. Chem. Soc.: Washington, DC; **2000**, *768*.

[134] Matyjaszwski, K.; Xia, J. *Chem. Rev*. **2001**,*101*, 2921.

[135] Schellekens, M.A.J.; Klumpermann, B.; van der Linde, R. *Macromol. Chem. Phys*. **2001**, *202*, 1595.

[136] Stehling, U.M.; Malmstroem, E.E.; Waymouth, R.M. Hawker, C.J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4396.

[137] Chung, T.C.; Xu, G.; Lu, Y.; Hu, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8040.

[138] Matyjaszewski, K.; Saget, J.; Pyun, J.; Schlögl, M.; Rieger, B. *J. Macromolecular Science A*. **2002**, *39(9)*, 901.

[139] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.

[140] Wang, J.S., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*,7572.

[141] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.

[142] Pyun, J.; Matyjaszewski; K. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 3436.

[143] Matyjaszewski, K; Xia, J. *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 2921.

[144] Siehe: Derome, A.E.; in: *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford, **1987**.

[145] Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscono, G.; Abis, L.; Fiorani, T. *J. Am. Chem. Soc*., **1992**, *114*, 1025.

[146] Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.

[147] Matyjaszewski, K; Shipp, D.A.; Wang, J.L.; Grimaud, T.; Patten, T.E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836 und darin zitierte Literatur.

[148] Schlögl, M.; Troll, C.; Thewalt, U. Rieger, B. *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci*. **2003**, Manuskript eingereicht.

[149] Thomas, E.J.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *J. Organomet. Chem*. **2001**, *631*, 29.

[150] Obora, Y.; Stern, C.L.; Marks, T.J.; Nickias, P.N. *Organometallics* **1997**, *16*, 2503.

[151] (a) Wild, F.R.W.P.; Wasiucionek, M.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *63*, 288.

(b) Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1992**, *31*, 1347.

[152] Ertl, G.; Knozinger, H.; Weitkamp, J.; in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH: Weinheim, **1997**, *1-5.*

[153] Rieger, B.; Jany, G. *Chem. Ber*. **1994** *127*, 2417.

[154] Leino, R.; Luttikhedde, H.J.G.; Lethonen, A.; Willen, C.E.; Näsman, J.H.; *J. Organomet. Chem*. **1997**, *545*, 219.

[155] Abb. 59 zeigt das *S*-Enatiomer (bezüglich der Konfiguration des Gesamtmoleküls). Für eine detaillierte Beschreibung zur Nomenklaturbestimmung, siehe: Rieger, B.; Jany, G.; Fawzi, R.; Steinmann, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 647 und darin zitierte Literatur.

[156] Von der analogen Hafnium Spezies **43** konnten aufgrund einer verringerten Stabilität in Lösung keine brauchbaren Kristalle erhalten werden. Der Grund ist möglicherweise ein langsamer, durch eine Farbveränderung der Lösung sichtbarer Reduktionsprozess von Hf^{+4}.

[157] Dang, V.A.; Yu, L.C.; Balboni, D.; Dall'Occo T.; Resconi, L.; Mercandelli, P.; Moret, M.; Sironi, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3781.

[158] L. Resconi, R.L. Jones, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometalics* **1996**, *15*, 998.

[159] Alt, H.; Milius, W.; Palackal, S. *J. Organomet. Chem*. **1994**, *472*, 113.

[160] Zum Vergleich anderer Komplexe mit analogen Koordinationsverhältnissen, siehe: Razavi, A.; Vereecke, D.; Peters, L.; Den Dauw, K.; Nafpliotis, L.; Atwood, J.L.; in: *Ziegler Catalysis*, Springer Verlag, Berlin, **1995**, *111* und darin zitierte Literatur.

[161] Corey, E.J.; Bailar, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2620.

[162] Rieger, B.; Jany, G.; Fawzi, R. Organometallics **1994**, *13*, 647.

[163] Wilkinson, G. Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, **1982**, 3(23).

[164] Dabei spielt das tetrahydrierte Indenylfragment für den Aktivitätsrückgang eine wesentliche Rolle. Analoge, nur partiell am Fluorenylfragment hydrierte Komplexe zeigen keinen Aktivitätsrückgang (siehe Lit.:[149]).

[165] ^{1}H und ^{13}C NMR Endgruppenanalyse zeigte Kettenabbruch über β-Hydridabstraktion (Vinyliden-, *n*-Propylendgruppen) und teilweise über Kettentransfer zum Aluminium (*i*-Butylendgruppen). Vergleiche:

(a) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscono, G.; Abis, L.; Fiorani, T. *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 1025.

(b) Rieger, B.; Reinmuth, A.; Röll, W.; Brintzinger, H.H. *J. Mol. Catal*. **1993**, *82*, 67.

[166] Eine mögliche Monomerinsertion zu einem Zeitpunkt, an dem sich die Kette an der sterisch anspruchsvolleren Koordinationsseite befindet, läuft stereo-unspezifisch ab, was zur Ausbildung eines isolierten Stereofehlers führen kann. (siehe: Kapitel 2.2.4)

[167] Thomas, E.J.; Chien, J.C.W.; Rausch, M.D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1546.

[168] Thomas, E.J.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Organometallics* **2000**, *19*, 4077.

[169] Schlögl, M.; Riethmüller, S.; Troll, C.; Möller, M.; Rieger, B. *Macromolecules* **2003**; Manuskript eingereicht:

[170] Chien, J.C.W.; Tsai, W.M.; Rausch, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.

[171] Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; Landriani, L.; Vacatello, M.; Segre, A.L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887.

[172] Für detaillierte Versuchsbedingungen, siehe Lit.:[138].

[173] Rieger, B.; Jany, G. *Chem. Ber*. **1994**, *127*, 2417.

[174] Sheldrick, G.M.; SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen **1986**.

[175] Sheldrick, G.M.; SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**.

Dankwort

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die das Entstehen dieser Arbeit erst möglich gemacht haben:

- Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Rieger für die interessante Aufgabenstellung und den großen Freiraum für eigene Ideen.
- Bei allen Mitgliedern der Abteilung für das äußerst angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.
- Bei all Denjenigen, die Service Messungen oder sonstige Analytik für mich durchgeführt haben.
- Bei meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung.
- Nicht zuletzt bei Kerstin für alles...

Lebenslauf

Martin Schlögl
Diplom-Chemiker
Geburtsdatum: 20.01.1974
Geburtsort: Augsburg
Nationalität: deutsch

AUSBILDUNG

06/93	Abitur am Paul Klee Gymnasium, Gersthofen
10/93 - 01/99	Studium: Diplom Chemie an der Universität Ulm Diplomarbeit: Abteilung Anorganische Chemie II, Prof. Rieger; Thema: „Sauerstoff-substituierte Zirkonocenkatalysatoren zur Polymerisation von α-Olefinen.“
seit 06/99	Promotion an der Universität Ulm Abteilung Anorganische Chemie II, Prof. Rieger

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

seit 06/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Universität Ulm
06/99 – 05/02	DFG Stipendium, Graduiertenkolleg: „Molekulare Organisation und Dynamik an Grenz- und Oberflächen.“
seit 06/01	Mitglied des DFG, SFB 596: „Hierarchische Strukturbildung und Funktion organisch - anorganischer Nanosysteme.“
08/01	DAAD Forschungsaufenthalt an der Universität Helsinki, Finnland

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbstständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt.

Ulm, den 8.5.03

Martin Schlögl