

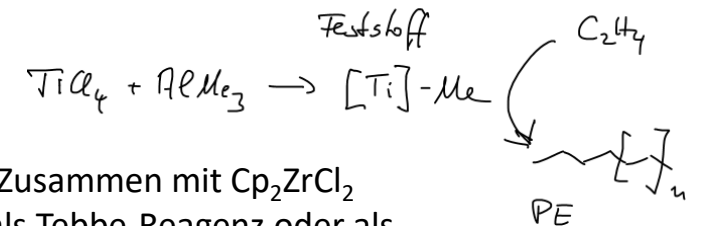
Metallocene für die katalytische Polymerisation von Olefinen

Ein Kunststoff "Plastik" ist ein heterogenes Molekülgemisch unterschiedlicher Kettenlängen und gehört so nicht in eine OC-Vorlesung, worin es um einheitliche Zielstrukturen geht. Eine Ausnahme bildet die stereoselektive Polymerisation von Polypropylen **PP**. Dabei addiert eine kationische reaktive Zwischenstufe stereoselektiv an ein prochirales Substrat. Das ist genau unser Thema! Mit Karl Ziegler (aus Helsa bei Kassel) steht ein Hesse am Beginn der Entwicklung. Wie jede große zivilisatorische Errungenschaft unserer modernen Gesellschaft haben auch Thermoplaste zwei Seiten (Diskussion Mikroplastik...).



Vorgeschichte

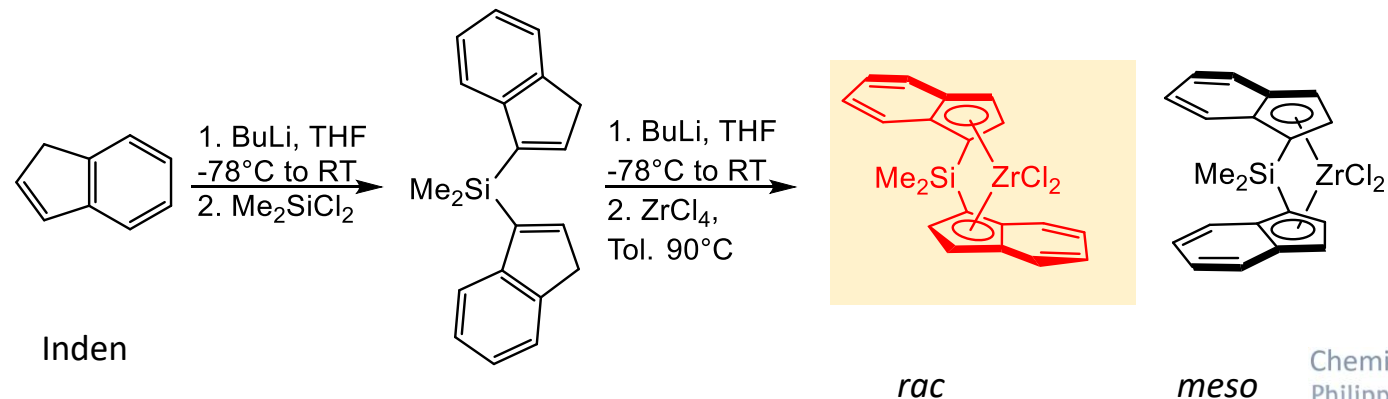
1953 **Ziegler-Natta-Polymerisation** (multi site catalysis, heterogen) $\text{TiCl}_4 + \text{AlMe}_3 + \text{Ethylen} \rightarrow \text{Polyethylen PE}$
 $+ \text{Propen} \rightarrow \text{Polypropylen PP}$



1977 W. Kaminsky zeigt, dass teilweise hydrolysiertes AlMe_3 (sog. **MAO** Methylalumoxan) Metallocene aktiviert. Zusammen mit Cp_2ZrCl_2 wird daraus ein löslicher hochaktiver Polymerisationskatalysator. Anmerkung: Metallocene sind ihnen in BSc-VL als Tebbe-Reagenz oder als Ferrocen bereits begegnet (Sandwichverbindungen). Cp_2ZrCl_2 wird direkt aus NaCp und ZrCl_4 gebildet.

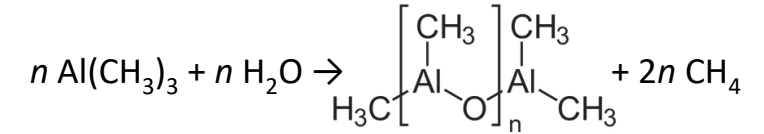
In den 1980er Jahren optimiert H.-H. Brintzinger **chirale ansa-Zirconocene** bis zur Industriereife für die Polymerisation von isotaktischem Polypropylen **iPP**. Nur 1g Kat. wird für 1t Polymer benötigt. Bei der Synthese SiMe_2 -verbrückter Bis-Indenyle wird nacheinander zweimal deprotoniert. Der distereomere meso-Komplex wird durch Fällung oder chromatographisch abgetrennt. Der racemische und strukturell verwandte ansa-Katalysatoren finden industrielle Anwendung bei der Synthese von iPP.

Synthese SiMe_2 -verbrückter Zirconocene:
 $\text{rac-Ph}_2\text{Si(Indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$ gehören zu den besten Katalysatoren

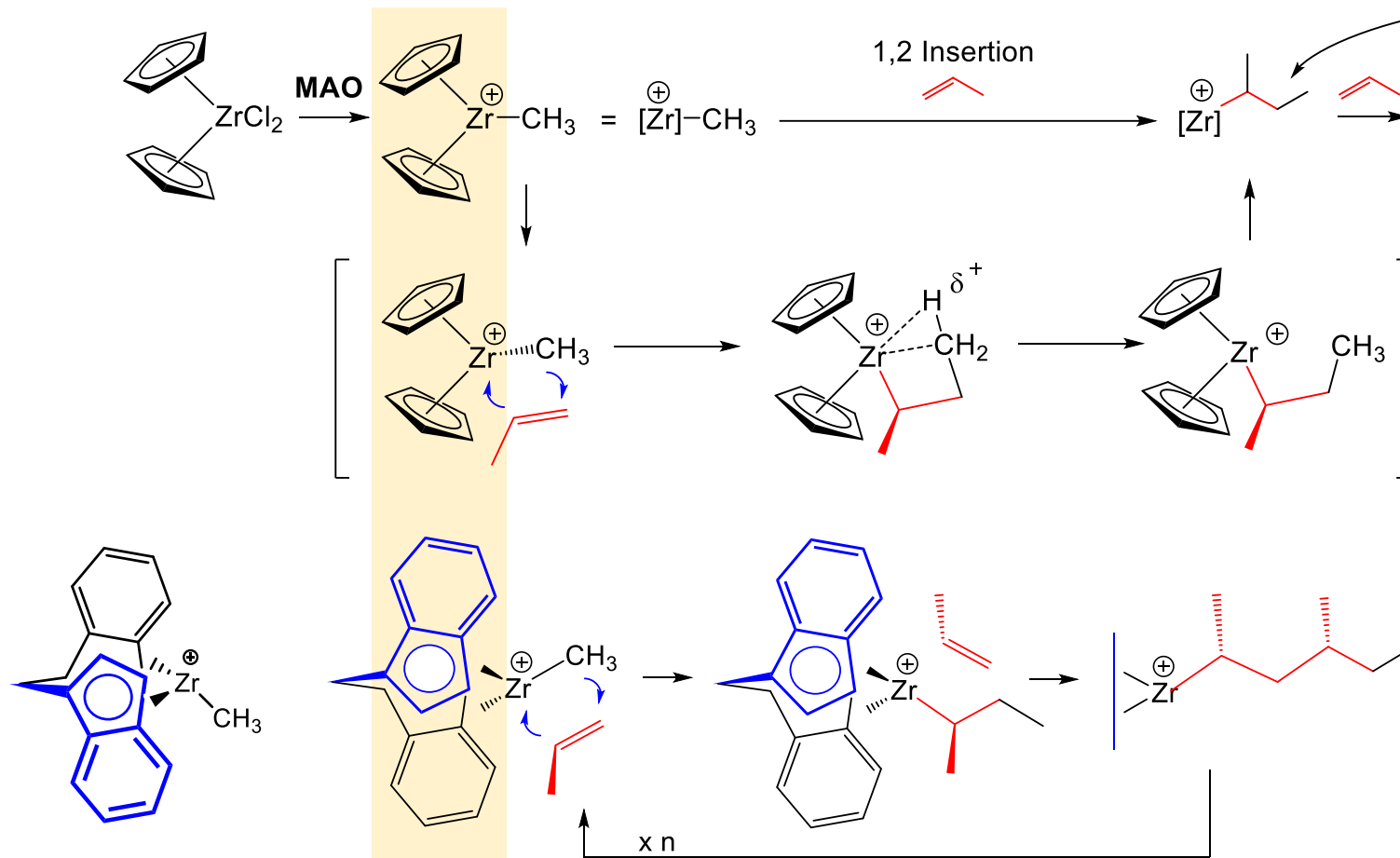


Metallocene für die katalytische Polymerisation von Olefinen

MAO wird in einem Reaktionsgefäß vorbereitet und ca 100:1 mit dem Zirconocen vermischt.

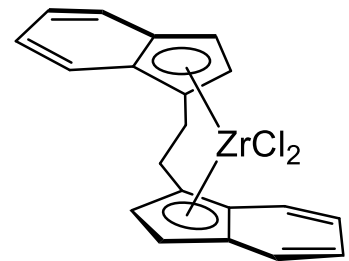


Mechanismus der Olefin-Polymerisation

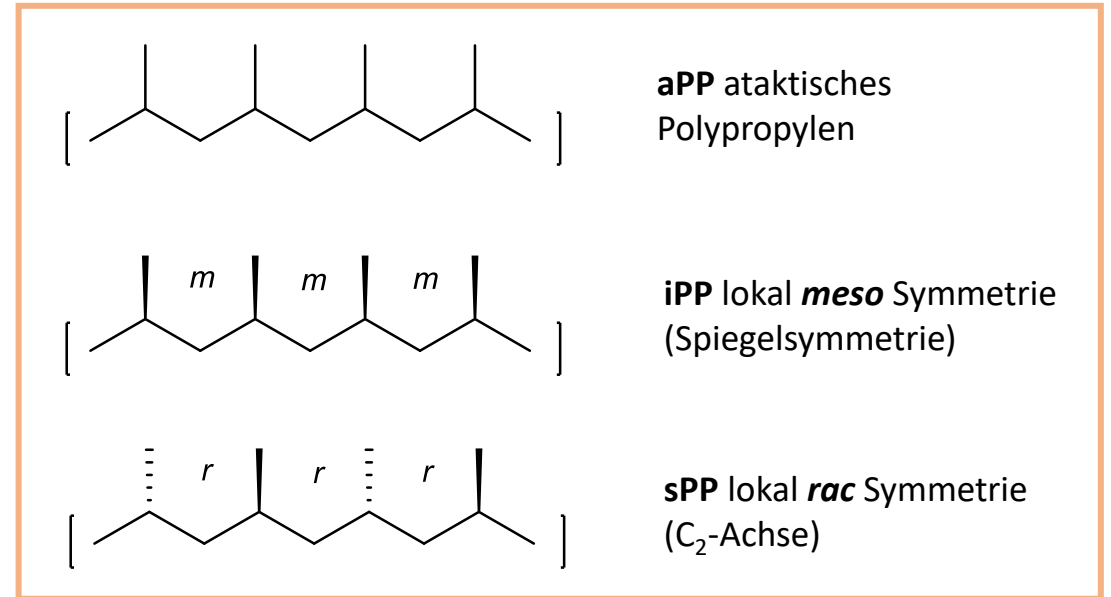
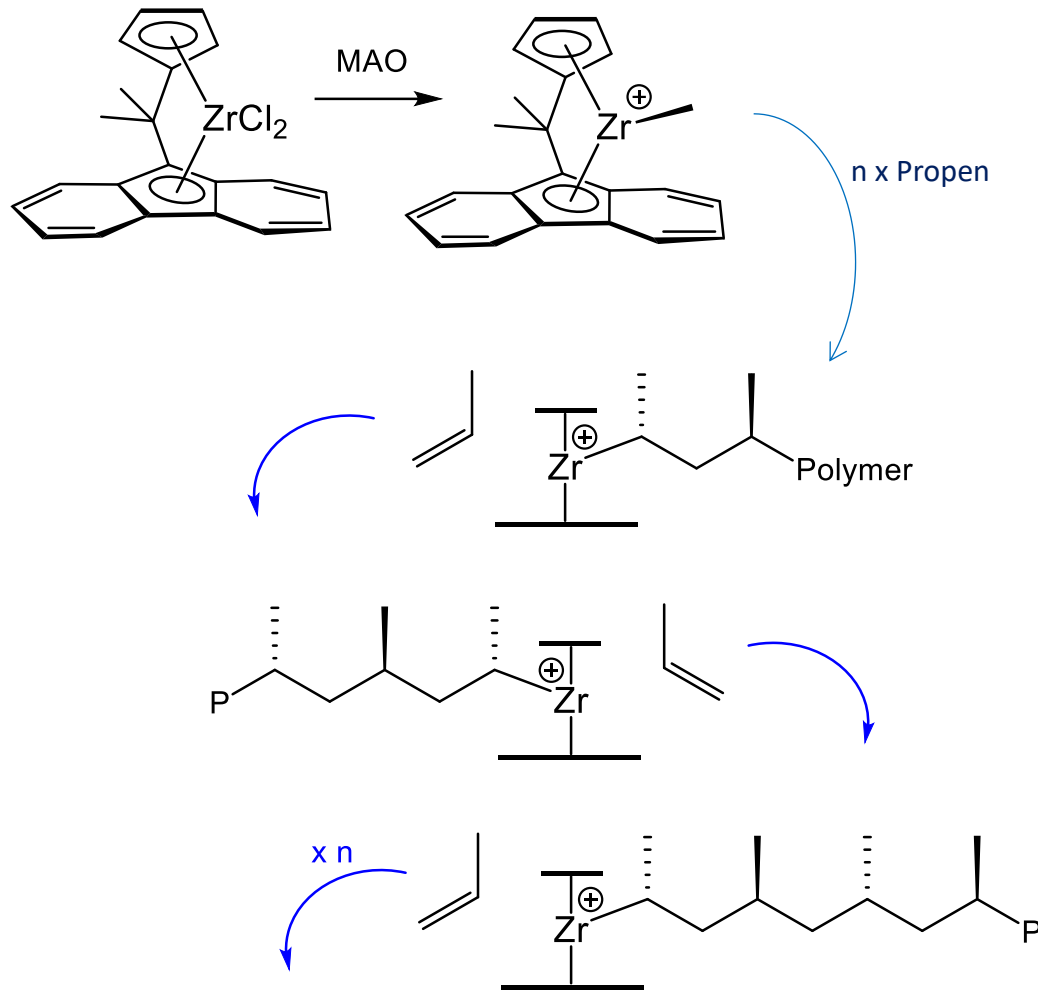


Beim einfachen Cp₂-Zirconocen (links) spielt es keine Rolle, dass Propen alternierend von links und von rechts inseriert wird, da der achirale Kat *Re*- und *Si*-Seite des Propens nicht unterscheiden kann.

Das planar-chirale (racemische) ansa-Bisindenyl-Zirconocen unterscheidet die prochiralen Seiten von Propen. Hier führt die alternierende Insertion von links und von rechts zum isotaktischen Polymer.



Für die Polymerisation **syndiotaktischen PPs** nutzt man Isopropyl(η^5 -cyclopentadienyl)- η^5 -fluorenyl)zirconium-dichlorid als Katalysatorvorstufe. Aus sterischen Gründen ist die Methylgruppe des Propens bei der Addition an das Zr-Kation immer in Richtung des kleineren Cp-Restes orientiert. Da Propen wieder alternierend von links und rechts insertiert, wird abwechselnd an die *Re*- und an die *Si*-Seite von Propen addiert.



Abgebildet sind **Stereotriaden**. Im iPP können Pentaden, Heptaden etc. routinemäßig im ^{13}C -NMR an ihrem charakteristischen chemischen Verschiebungsmuster identifiziert werden. iPP ist helikal (syn-Pentan-Abstoßung!) mit dem höchsten Smp der drei diastereomeren Kunststoffe.