

Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere

Von Prof. Dr. G. NATTA, Mailand*)

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico

Bei der Stereoisomerie von Hochpolymeren aus Vinyl-Monomeren sind ataktische, isotaktische und syndiotaktische Strukturen zu unterscheiden. Die Bildungsvoraussetzungen dieser Formen, die Arten der Reaktionsabläufe sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte werden in Einzelheiten dargelegt. Es zeigt sich, daß ein anionischer Polymerisationsablauf das Entstehen von Polymeren regelmäßiger Struktur begünstigt. Die hierfür brauchbaren Katalysatoren werden beschrieben.

Stereoisomerie von Hochpolymeren aus Vinylmonomeren

Auf dem Gebiet der Polymerisationsprozesse ist in letzter Zeit ein neues Kapitel von erheblichem theoretischem und praktischem Interesse erschlossen worden, das der stereospezifischen Polymerisationen^{1–15}). Es ist eng mit der Verwendung von Katalysatoren verknüpft, die während der Polymerisation das Auftreten definierter und geordneter sterischer Konfigurationen der Monomer-Einheiten des Polymeren und der in ihnen enthaltenen tertiären Kohlenstoffatome bestimmen.

Die verschiedenen stereoisomeren Polymeren, die sich von ein und demselben Monomeren ableiten können, unterscheiden sich erheblich in ihren physikalischen Eigenschaften (Schmelztemperatur, Kristallinität, mechanische Eigenschaften usw.), und aus diesem Grunde ist die Stereoisomerie viel leichter erkennbar auf dem Gebiet der makromolekularen Substanzen als auf dem der niedermolekularen Stoffe.

*) Diese Mitteilung gibt einige Interpretierungen der experimentellen Ergebnisse der Synthese von stereospezifischen Polymeren, die am Istituto di Chimica Industriale del Politecnico von Mailand unter Mithilfe der Firma „Montecatini“ erhalten wurden, wieder. An den Untersuchungen haben in erster Linie mitgearbeitet: P. Pino für den organisch-chemischen Teil, G. Mazzanti, L. Porri, G. Dall'Asta, D. Sianesi und P. Longi für die Polymerisations- und Fraktionierungsarbeiten, P. Corradini und I. Bassi für die kristallographischen Untersuchungen, F. Danusso und G. Moraglio für die physikalisch-chemischen Messungen, E. Mantica, M. Peraldo und D. Morero für die Ultrarotmessungen, M. Farina, I. Pasquon und E. Giachetti für die kinetischen Messungen sowie G. Crespi für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften. — Mein besonderer Dank gilt Dr. G. Dall'Asta, der an der Abfassung des Textes in deutscher Sprache mitgewirkt hat.

¹) G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei. Mem., Serie VIII, Bd. 4 Sez. II, 4, 61 [1955].

²) G. Natta u. P. Corradini, ebenda 5, 73 [1955].

³) G. Natta u. P. Corradini, Rend. Accad. naz. Lincei, Serie VIII, Bd. XVII, 1, 19 [1955].

⁴) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti u. G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955].

⁵) G. Natta, J. Polymer Sci. 16, 143 [1955].

⁶) G. Natta u. P. Corradini, Makromolekulare Chem. 16, 77 [1955].

⁷) G. Natta, 4. Welt-Erdölkonferenz, Sekt. IV/c, Preprint 13, s. a. diese Ztschr. 67, 430 [1955].

⁸) G. Natta, Chim. e Industria [Milano], 37, 888 [1955].

⁹) G. Natta, Makromolekulare Chemie 16, 213 [1955].

¹⁰) G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, Chim. e Industria [Milano] 37, 927 [1955].

¹¹) G. Natta u. P. Corradini, Rend. Atti Accad. naz. Lincei, Serie VIII, Bd. 19, 5, 229 [1955].

¹²) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Corradini u. U. Giannini, ebenda, Serie VIII, Bd. 19, 6, 397 [1955].

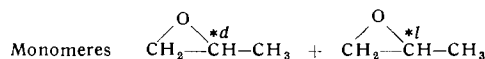
¹³) G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, ebenda, Serie VIII, Bd. 19, 6, 404 [1955].

¹⁴) P. Corradini u. I. Pasquon, ebenda, Serie VIII, Bd. 19, 6, 453 [1955].

¹⁵) G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti u. M. Peraldo, Chim. e Industria [Milano] 38, 124 [1956].

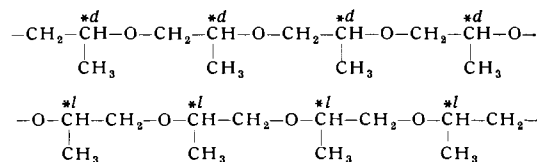
Man muß zwei Arten stereospezifischer Polymerisationen unterscheiden, und zwar je nachdem ob die Monomeren, bevor sie am Aufbau des Polymeren teilnehmen, Stereoisomerie aufweisen oder nicht.

Im ersten Falle (Anwesenheit stereoisomerer Monomere) kann eine stereospezifische Wirkung vorliegen, welche die Molekeln beider sterischer Konfigurationen derart selektiv lenkt, daß die aus ihnen gebildeten Molekeln die Stereoisomeren in einer bestimmten Anordnung enthalten. So würde z. B. ein Katalysator wirken, welcher Agentien enthält, die selektiv sind für das eine Stereoisomere und andere, die selektiv sind für das andere Stereoisomere. Er würde daher zu Molekeln führen, die ausschließlich Molekeln der gleichen sterischen Konfiguration enthalten. Ein solcher Typ stereospezifischer Polymerisationen wurde vorgeschlagen, um die Kristallinität des von uns dargestellten Poly-4-methylhexen-1 zu erklären¹²); ihm muß man die hohe Schmelztemperatur der Polymeren des Propylenoxyds nach Price¹⁶), die unter besonderen Bedingungen unter Verwendung eines racemischen Gemisches erhalten wurden, zuschreiben.

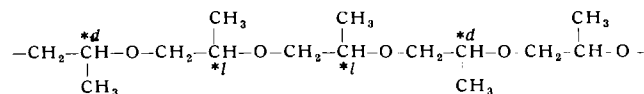


Verkettungstyp

I — Kristallines, hochschmelzendes Polymeres



II — Amorphes, niedragschmelzendes Polymeres



Die Substanzen sind kristallin, optisch inaktiv und besitzen eine Schmelztemperatur, die ebenso hoch ist wie die der optisch aktiven Polymeren, die aus einem optisch aktiven Monomeren hergestellt wurden. Mit den normalen

¹⁶) C. C. Price, M. Osgan, R. E. Hughes u. C. Shambelan, J. Amer. chem. Soc. 78, 690 [1956].

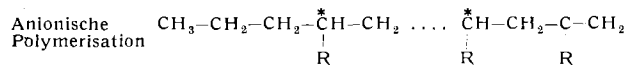
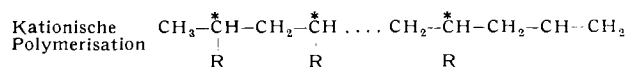
Prozessen (die Alkalihydroxyde oder -alkoholate verwenden) erhält man dagegen aus dem racemischen Monomeren ein amorphes, niedrig schmelzendes Polymeres.

Die wesentlich wichtigere Klasse stereospezifischer Polymerisationen ist jene, an der Molekeln von Vinyl-Verbindungen teilnehmen, die im Monomerenzustand keine Stereoisomerie aufweisen. Die stereospezifischen Katalysatoren lenken die Assoziation der einzelnen Monomereinheiten zur Makromolekel in einer bestimmten Ordnung, die durch eine regelmäßige Aufeinanderfolge bestimmter sterischer Konfigurationen bedingt ist.

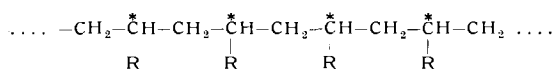
In einer durch Polymerisation von Vinyl-Monomeren erhaltenen Molekel sind mindestens $n-2$ tertiäre Kohlenstoffatome enthalten. Einige von ihnen, die sehr nahe bei den Kettenenden liegen, sind typische asymmetrische Kohlenstoffatome, und die konstitutionellen Verschiedenheiten der substituierenden Gruppen sind so, daß sie echte optische Isomerie hervorrufen können. Wenn man jedoch

Polymere von Vinylmonomeren $\text{CH}_2=\text{CHR}$:

Endgruppen:



Zentrale Gruppen:



sehr hochmolekulare Polymere betrachtet, wird der Einfluß der Endgruppen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Makromolekel bekanntlich vernachlässigbar. Dies müßte auch für die optischen Eigenschaften gelten.

Wenn daher der Substituent R eines Monomeren $\text{CH}_2=\text{CHR}$ als solcher keine optische Isomerie aufweist, könnte man im Falle unendlich langer Ketten erwarten, daß auch die Polymerenmolekel keine optische Isomerie zeige. Die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedingte optische Aktivität hängt bekanntlich von der Asymmetrie ab, die durch die konstitutionellen Unterschiede der in der Nähe des betrachteten asymmetrischen Kohlenstoffatoms gelegenen Teile der Substituentengruppen hervorgerufen wird. Die unmittelbar benachbarten Teile sind offensichtlich in den Polymeren aus Monomeren $\text{CH}_2=\text{CHR}$ chemisch gleichgeartet.

In diesem Falle zeigt sich jedoch ein besonderer Typ von Stereoisomerie, der ausschließlich durch die relativen Konfigurationen, welche die benachbarten tertiären Kohlenstoffatome besitzen, bedingt ist.

Es ist leicht, diesen Typ von Stereoisomerie zu verstehen, falls man, zur Veranschaulichung, die Zick-Zack-Hauptkette der Paraffine auf einer Ebene ausgebreitet denkt. Es sind dann verschiedene Typen von Konfigurationen der tertiären Kohlenstoffatome möglich, je nach den relativen Stellungen der Gruppen R. Wenn sich die Gruppen R alle auf der gleichen Seite der Ebene der Hauptkette befinden (alle oberhalb oder alle unterhalb), hat man die isotaktische Struktur^{1, 4, 6, 8, 9}.

Sind dagegen die Gruppen R alternierend einmal oberhalb und einmal unterhalb einer solchen planaren Hauptkette angeordnet, hat man die syndiotaktische Struktur^{8, 9, 11}. Wir bezeichnen als ataktisch die Strukturen, in denen die Gruppen R unregelmäßig, also teils unterhalb und teils oberhalb der gedachten Ebene der Hauptkette, verteilt sind.

In Wirklichkeit findet man für die isotaktischen Polymeren nur bei den unendlich langen Makromolekeln eine vollständige Gleichheit der Konfigurationen aller tertiären Kohlenstoffatome. Für Molekeln mit endlicher Kettenlänge und verschiedenen Endgruppen, werden die voraussehbaren, äußerst kleinen optischen Aktivitäten der einzelnen Molekeln durch die Anwesenheit enantiomorpher Makromolekeln in Lösung kompensiert.

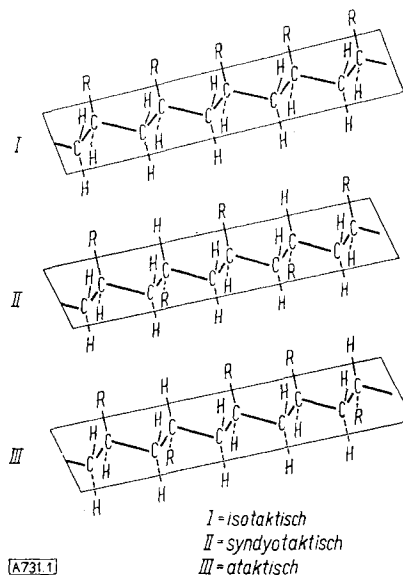
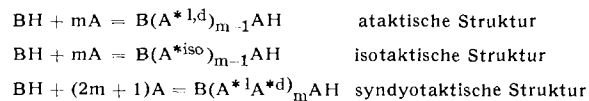


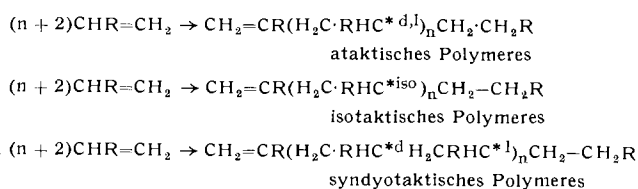
Bild 1
Planare Darstellung der Ketten polymerer α -Olefine

Im Falle von Polymeren mit ungeordneter Struktur kann sich ein tertiäres Kohlenstoffatom von einem anderen je nach den relativen Konfigurationen unterscheiden, die die ihm benachbarten tertiären Kohlenstoffatome besitzen. In den ataktischen Polymeren mit statistischer Verteilung der entgegengesetzten sterischen Konfigurationen hat man Erscheinungen intramolekularer Kompensation, die neben jenen von intermolekularer Kompensation einhergehen.

Bei der Anlagerung der Molekeln eines Vinyl-Monomeren A, das als Glied einer Polymerenkette Stereoisomerie zeigen kann, an einen nach einem ionischem Mechanismus reagierenden Initiator BH, erhält man daher die folgenden Typen stereospezifischer Anlagerungsreaktionen.



Im Falle der echten anionischen Polymerisation einer Vinyl-Verbindung, wie sie aus einer vorausgehenden Anlagerung entstehen kann — falls sich an diese eine Dissoziation mit Regenerierung des Katalysators oder eine Kettenübertragung mit dem Monomeren anschließt — hat man die folgenden Typen von Makromolekeln zu erwarten^{8, 9, 15}:



Zusammenfassend ist zu sagen, daß es auf dem Gebiet der α -Olefine möglich ist, die folgenden Kopf-Schwanz-verknüpften linearen Polymeren zu erhalten, deren Monomer-

einheiten ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) (R = aliphatischer oder aromatischer Substituent ohne Möglichkeiten zur Stereoisomerie) eine einfache regelmäßige Struktur besitzen.

1.) Isotaktische Polymere: bestehend aus Kettenabschnitten, die eine regelmäßige Wiederholung von Monomer-Einheiten mit tertiären Kohlenstoffatomen gleicher sterischer Konfiguration darstellen.

2.) Syndyotaktische Polymere: bestehend aus regelmäßigen Folgen von Monomer-Einheiten, bei denen jedes zweite Kohlenstoffatom der Kette entgegengesetzte sterische Konfiguration besitzt.

Es können außerdem Kopf-Schwanz-verknüpfte, lineare Vinyl-Polymere mit mehr oder weniger unregelmäßiger Struktur existieren:

Aktische Polymere: Regelmäßigkeit in der Verteilung der sterischen Konfigurationen der Monomereinheiten fehlen.

Block-Homopolymere: Es sind verschiedene Fälle von Block-Homopolymeren mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, je nach dem Vorherrschen eines der beiden Blocktypen und den Dimensionen der einzelnen Segmente voraussehen. Wir können so z. B. Blockcopolymere haben:

a) vom Typ isotaktisch-ataktisch (d. h. aus regelmäßigen isotaktischen Abschnitten der Kette, die mit Abschnitten unregelmäßiger Struktur abwechseln).

b) vom Typ syndyotaktisch-ataktisch (d. h. aus regelmäßigen syndyotaktischen Abschnitten der Kette, die mit Abschnitten unregelmäßiger Struktur abwechseln).

Die Unterschiede zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Polymeren sind erheblich, falls der Substituent R Dimensionen besitzt, die von denen des Wasserstoff-Atoms stark abweichen und die sehr viel größer sind als die des Fluor-Atoms und der Hydroxyl-Gruppe. In diesem Falle sind die ataktischen Polymeren amorph, auch bei tiefer Temperatur nicht kristallisierbar und zeigen eine niedrige Erweichungstemperatur (Umwandlung II. Ordnung).

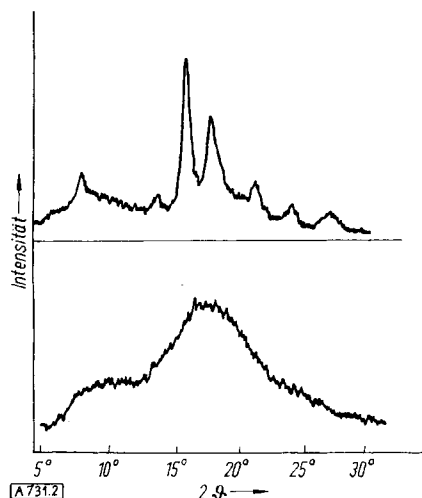


Bild 2

Geigerzähler-Registrierung der Röntgen-Spektren des kristallinen isotaktischen Polystyrols und des entsprechenden amorphen Produktes nach Schmelzen und raschem Abkühlen

Die Polymeren, die man mit Hilfe von Polymerisationsmethoden nach einem Mechanismus mit freien Radikalen erhält, sind im allgemeinen ataktisch, und in den Fällen, in denen sich eine Tendenz zu geordneter Struktur zeigt, verdankt man dies einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der syndyotaktischen gegenüber der isotaktischen Verkettung^{8, 9}.

Die vollständig isotaktischen und syndyotaktischen Polymeren zeigen im allgemeinen hohe Schmelztemperatur, hohe Kristallinität und gute mechanische Eigenschaften.

Polymeres	Dichte g/cm ³	Umwandlungs-temp. °C	Identitätsperiode längs Faserachse C in Å	Zahl der Monomer-Einheiten pro Identitätsperiode
Polypropylen isotaktisch	0,92	160–170 I. Ord.	6,50	3
Polypropylen ataktisch	0,85	–35 II. Ord.	—	—
Polybuten-1, isotaktisch I	0,91	126–128 I. Ord.	6,50	3
Polybuten-1, isotaktisch II	—	—	6,85	4
Polybuten-1, ataktisch	0,87	–42 II. Ord.	—	—
Polypenten-1	0,87	75–80 I. Ord.	6,60	—
Poly-3-methylbuten-1	0,90	245 I. Ord.	6,84	4
Poly-4-methylpenten-1	0,83	205 I. Ord.	13,85	7
Poly-4-methylhexen-1	0,86	188 I. Ord.	14,0	7
Poly-5-methylhexen-1	0,85	130 I. Ord.	6,50	3
Polystyrol, isotaktisch	1,08	230 I. Ord.	6,65	3
Polystyrol, ataktisch	1,05	85 II. Ord.	—	—

Tabelle 1

Vergleich zwischen linearen, isotaktischen und nicht isotaktischen Polymeren, erhalten durch anionische Polymerisation

Polyäthylen	–21 °C
Polypropylen ataktisch	–35 °C
Polybuten ataktisch	–42 °C
Polypenten ataktisch	–50 °C

Tabelle 2

Umwandlungstemperatur II. Ordnung einiger linearer Polyolefine, bestimmt nach der dilatometrischen Methode

	Mol.-Gew.	Hyd.-Point kg/cm ²	Zugfestigkeit kg/cm ²	Bruchdehnung %	Vicat (kg l) Temp. °C
Polypropylen	350000	290–310	420–440	750–800	150
Polypropylen	100000	320–340	400–420	650–700	150
Polybuten-1	60000	—	200–220	350–400	99
Polypenten	45000	—	120–150	450–500	—

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften stereospezifischer, nicht orientierter Polymerer

In früheren Arbeiten haben wir die Struktur der Ketten einiger isotaktischer Polymerer der α -Olefine (Polypropylen^{1, 2}) Poly- α -buten⁷), Polystyrol^{3, 6})) beschrieben, und gefunden, daß solche Ketten im kristallinen Zustand eine ternäre Symmetrie und eine Identitätsperiode von etwa 6,5 Å aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ketten eine Wendelstruktur mit einem Gang entsprechend drei Monomer-Einheiten annehmen. Bei An-

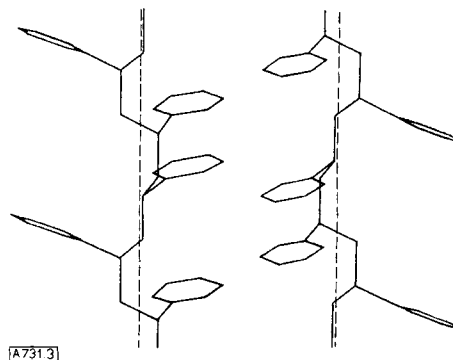


Bild 3

Projektion der Ketten in den Kristallen des isotaktischen Polystyrols auf eine Ebene parallel zur Achse c

wendung der von Bunn¹⁷⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur würde diese Struktur dem Typ (AB)₃ entsprechen.

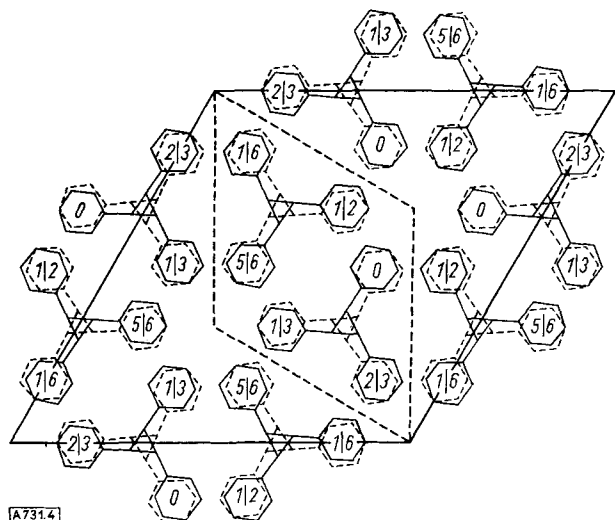


Bild 4

Projektion des Elementargitters des Polystyrols auf eine Ebene normal zur Achse c

Symmetrie	Polystyrol		Polybuten-1 *	Polypropylen
	hexagonal: Raumgruppe R 3 C oder R 3 c	hexagonal: Raumgruppe R 3 C oder R 3 c	hexagonal: Raumgruppe R 3 C oder R 3 c	monoklin oder triklin
a	21,9 ± 0,1	17,69 ± 0,05	17,69 ± 0,05	a' = 6,56 ± 0,05
b	21,9 ± 0,1	17,69 ± 0,05	17,69 ± 0,05	b' = 5,46 ± 0,05
c	6,65 ± 0,05	6,50 ± 0,05	6,50 ± 0,05	c = 6,50 ± 0,05
γ	120°	120°	120°	γ' = 106°30'
d _{ber.}	1,12	0,95	0,95	0,938
d _{gef.}	1,085	0,91	0,91	0,92

Tabelle 4

Kristallographische Konstanten isotaktischer Polymerer, deren Ketten ternäre Symmetrie besitzen

a', b', γ' bedeuten für das Polypropylen die Projektion der Minimal-konstanten a und b und des Winkels γ zwischen a' und b', die die Äquatorialreflexe interpretieren, auf eine Ebene normal zu c

*) Anmerkung bei Korrektur: Die Gitterkonstanten der hexagonalen Form des Polybuten-1 können, je nach den thermischen und mechanischen Vorbehandlungen der Proben, erhebliche Änderungen erfahren. Die Konstanten a und b können zwischen 17,30 und 17,70 Å variieren, während c gleichzeitig Veränderungen in der entgegengesetzten Richtung erleidet.

Lineares Monomeres	Schmelztemp. des Polymeren (°C a)	Verzweigtes Monomeres	Schmelztemp. des Polymeren (°C a)
CH ₃ -CH=CH ₂	165°	CH ₃ -CH-CH=CH ₂	245°
CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂ ...	128°	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH=CH ₂	205°
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂ .	80°	CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH=CH ₂	188°
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH ₂ .	nicht bestimmt*)	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	130°

Tabelle 5

Vergleich zwischen den Schmelztemperaturen der kristallinen Polymeren einiger linearer und verzweigter α-Olefine

*) Die Proben von Poly-n-hexen-1, die nach demselben Verfahren wie das für die anderen isotaktischen Poly-α-Olefine angewandte hergestellt und gereinigt wurden, sind bei Zimmertemperatur amorph.

a) Bestimmt mit der Röntgenstrahlmethode.

In der Folge wurde gefunden^{12, 13, 14)}, daß, falls die Seitenketten des Monomeren verzweigt sind, die isotaktischen Polymeren noch kristallin sind, höhere Schmelztemperatur als die Polymeren der entsprechenden linearen Monomeren besitzen und im kristallinen Zustand noch

¹⁷⁾ C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 980, 40 [1942].

Ketten mit wendelförmiger Struktur aufweisen, denen jedoch verschiedenartige Gänge der Wendeln und eine verschiedene Anzahl von Monomer-Einheiten pro Gang entsprechen können. Solche Strukturen kann man als zu den von Bunn nicht vorgesehenen Typen (A'B')_{3,5} und (A'B')₄ gehörend ansehen. Sie erfordern eine geringe Abweichung vom Prinzip der maximalen Entfernung der Bindungen (staggered bond).

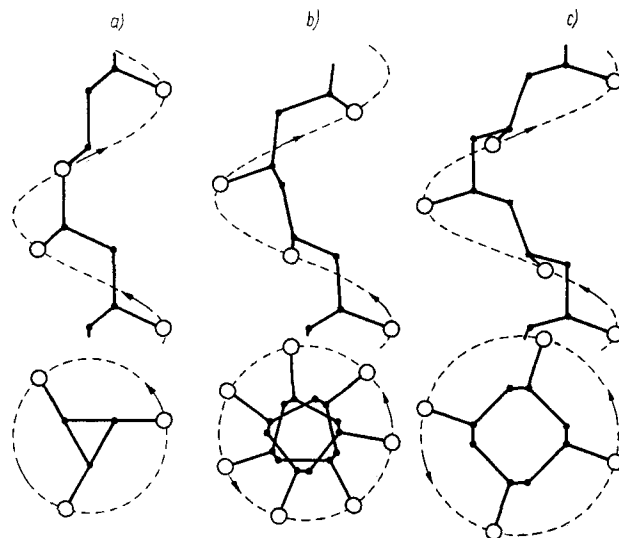


Bild 5

Im Kristallgitter angenommene Form isotaktischer Ketten mit verschiedener Symmetrie

Kristalline Polymere sind auch durch Polymerisation von Olefinen, die bereits im monomeren Zustand asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wie das 4-Methylhexen, von racemischen Monomeren ausgehend erhalten worden. Es handelt sich um isotaktische Polymere, also mit regelmäßiger Struktur, soweit man die Kohlenstoffatome der Hauptkette betrachtet. Was dagegen die Kohlenstoffatome der Seitengruppen anlangt, kann man weitere Erscheinungen von Stereoisomerie voraussehen, je nachdem ob die Atome der Seitengruppen die d- oder l-Konfigurationen, oder alternierend die eine und die andere, oder beide in statistischer Verteilung enthalten. Die relativ hohe Löslichkeit und die geringe Schärfe der Röntgenphotogramme lassen für die von uns dargestellten isotaktischen Polymeren des 4-Methylhexens-1, trotz ihrer hohen Kristallinität und ihrer relativ hohen Schmelztemperatur, die statistische Verteilung als am wahrscheinlichsten erscheinen.

Nachdem uns die Ergebnisse von Price über die Polymerisation des Propylenoxyds bekannt geworden waren, haben wir versucht festzustellen, ob das kristalline Polymere des Propylenoxyds Struktur analogien zu den isotaktischen Polymeren aufweist. Von uns nach dem Prozeß von Price und der Dow Comp.^{16, 18)} hergestellte Proben haben Faserphotogramme geliefert, aus denen wir eine Elementarzelle berechnen konnten¹⁹⁾, die vier Monomer-Einheiten enthält. Die Gitterkonstanten sind: a = 10,60 Å; b = 4,66 Å; c (Faserachse) = 7,16 Å.

¹⁸⁾ M. E. Pruitt u. J. M. Baggett, U.S.-Pat. 2706181 [12. 4. 1955].

¹⁹⁾ G. Natta, P. Corradini u. G. Dall'Asta, im Druck.

Die Struktur der Hauptkette im kristallisierten Zustand ist planar, und die Methyl-Gruppen sind alternierend nach der einen und der anderen Seite der Kettenebene gelagert.

Die tertiären Kohlenstoffatome sind jedoch kristallographisch äquivalent, und die Ketten des kristallinen Polypropylenoxyds zeigen unter gewissen Gesichtspunkten

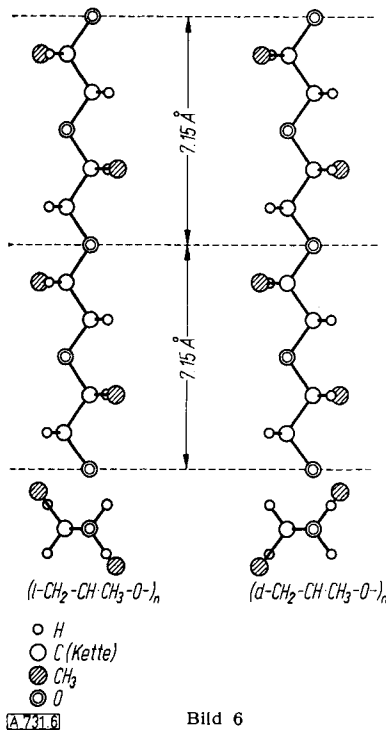
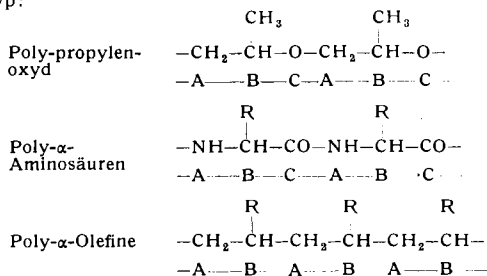


Bild 6
Kettenformen der kristallinen l- und d-Polypropylenoxyde

Analogien zu den isotaktischen Polymeren. Die Kette kann als eine Wendel mit binärer Symmetrie und einem Gang entsprechend zwei Monomer-Einheiten betrachtet werden.

Das kristalline Polypropylenoxyd zeigt noch engere Analogien zu den Protein-Molekeln, und, wie die Proteine, unterscheidet es sich von den isotaktischen Polymeren dadurch, daß seine tertiären Kohlenstoffatome zwischen erheblich andersgearteten Gruppen liegen.

Kettentyp:



Stereoisomerie bei Polymeren konjugierter Diolefine

Bei den Polymeren der konjugierten Diolefine ist die Zahl der Stereoisomeren sehr hoch. Es gibt zwei Haupttypen von Isomerie. Die traditionsgemäß als „geometrische Isomerie“ bezeichnete Isomerie (olefinische Doppelbindungen in cis- und trans-Stellung), liegt bei der 1-4-Verkettung vor. Die „optische Isomerie“ (wegen der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome) besteht bei der 1-2- oder 3-4-Verkettung. Es können außerdem Iso-

merien auftreten, die durch Kombination der beiden Typen im Falle der 1-4-Verkettung gewisser asymmetrischer konjugierter Diolefine (z. B. Piperylen) zustande kommen.

Beim einfachsten konjugierten Diolefin, dem Butadien, sind vier verschiedene Stereoisomere mit regelmäßiger Struktur vor auszusehen:

Polybutadien mit 1-2-Verkettung: isotaktisch
Polybutadien mit 1-2-Verkettung: syndiotaktisch
Polybutadien mit 1-4-trans-Verkettung
Polybutadien mit 1-4-cis-Verkettung

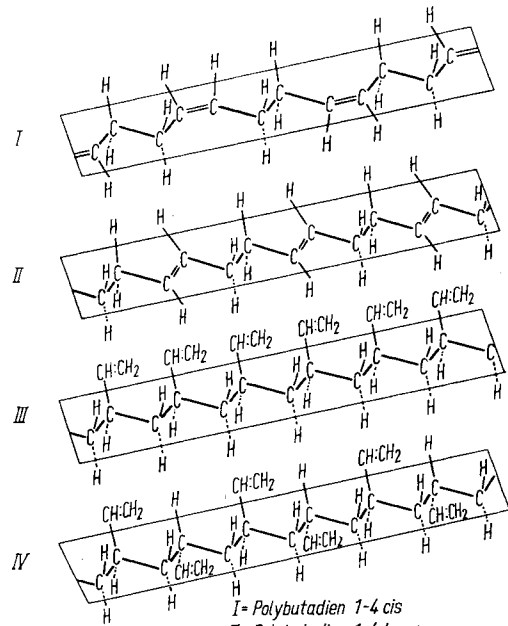


Bild 8

Planare Darstellung der Ketten verschiedener Polymerer des Butadiens

Im Verlaufe unserer Untersuchungen am *Politecnico di Milano* sind bereits das 1-4-trans-Polybutadien und die beiden isotaktischen²⁰⁾ und syndiotaktischen^{8, 9, 11)} 1-2-Polybutadiene in kristallinem Zustand isoliert und studiert worden. Es sind außerdem verschiedene Typen von amorphen Polymeren erhalten worden, darunter Mischpolymere, die die einzelnen Konfigurationsarten in verschiedenem Verhältnis enthalten, davon einige mit einem hohen Gehalt an 1-4-cis-Form.

	Schmelztemp. °C	Identitätsperiode, Å	Monomer-Einheiten	Dichte (Kristalle)
Verkettung				
1-2-isotaktisch ..	120	6,5	3	0,96
1-2-syndiotaktisch	154	5,14	2	0,96
1-4-trans	135	4,9	1	1,01

Tabelle 6. Kristalline Stereoisomere des Polybutadiens

Zahlreich sind die Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen Typen von Verkettung und sterischer Konfiguration. Je nach dem Verhältnis der einzelnen von den Monomer-Einheiten angenommenen Strukturen ist es möglich, eine Vielfalt von Produkten mit verschiedenartigen Eigenschaften zu erhalten.

Unregelmäßige Verkettungen von Monomer-Einheiten in den Formen 1-4-trans, 1-4-cis und 1-2 enthielt der synthetische deutsche Buna-Kautschuk, der nach den älteren Polymerisationsverfahren des Butadiens gewonnen wurde.

²⁰⁾ G. Natta, L. Porri, P. Corradini u. D. Morero, Rend. Accad. naz. Lincei, 4, [1956], im Druck.

In dem von *Morton*²¹⁾ erhaltenen Polybutadien hatte man eine größere Konzentration (bis zu 75 %) an Monomer-Einheiten in der trans-Form, aber noch ungenügend, um hochgradig kristalline Stereoisomeren zu erhalten.

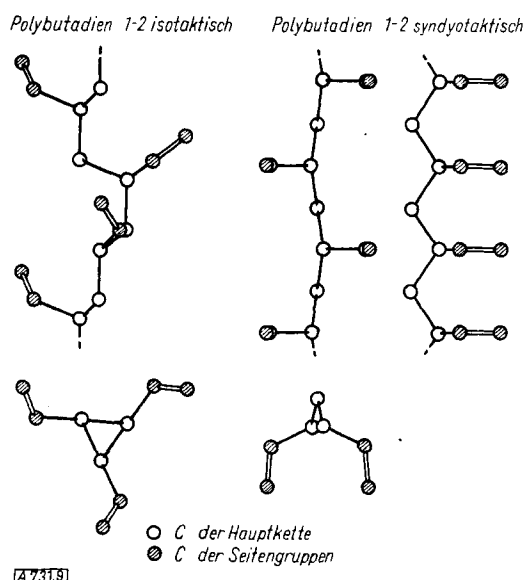


Bild 9. Kettenformen der beiden stereoisomeren Polybutadiene mit 1-2-Verkettung im kristallinen Zustand

Im Falle des Isoprens (2-Methylbutadien-1,2) haben wir bereits verschiedene von den acht möglichen isomeren und stereoisomeren Polymeren mit regelmäßiger, linearer Struktur synthetisiert. Was z. B. die hochgradig kristallinen Polymeren anbetrifft, so ist uns mit hohen Ausbeuten die Synthese des 1-4-trans-Polyisoprens, das die gleiche Kristallstruktur wie die natürliche Guttapercha besitzt, gelungen. Wir haben auch Produkte mit sehr hohem mittlerem Molekulargewicht erhalten²²⁾.

Die Synthese von Polymeren mit hohem Gehalt an 1-4-cis-Verkettung, die eine Struktur analog der des Naturkautschuks besitzen, ist Ende 1955 von verschiedenen amerikanischen Firmen mitgeteilt worden²³⁾.

Im Falle der asymmetrischen, konjugierten Diolefine ist die Zahl der Stereoisomeren mit regelmäßiger Struktur sehr hoch. Für das Piperylen kann man zum Beispiel zwölf typische Stereoisomere voraussehen, und zwar:

Vier Stereoisomere mit 1-4-Verkettung, wovon zwei cis und zwei trans, jeweils in den Formen isotaktisch und syndiotaktisch; vier mit 1-2-Verkettung, und zwar zwei isotaktische und zwei syndiotaktische mit den Doppelbindungen der Seitengruppen jeweils in den Formen cis und trans; vier mit 3-4-Verkettung, je nach den gegenseitigen Konfigurationen der vier tertiären Kohlenstoffatome zweier benachbarter Monomereinheiten.

Charakteristika der stereospezifischen Polymerisationen

Zur Herstellung von sterisch einheitlichen Polymeren mit vollständiger Strukturregelmäßigkeit braucht man besondere Katalyseprozesse, die den folgenden grundlegenden Forderungen entsprechen. Die Polymerisation muß eintreten:

1.) immer in Kopf-Schwanz-Anordnung (man kennt mit Ausnahme des Falles niedermolekularer Poly-

merer keine Prozesse die nur Kopf-Kopf-Schwanz-Anordnung ergeben);

2.) ohne daß sich Kettenverzweigungen infolge von Kettenübertragungsprozessen bilden;

3.) ohne daß sich Kettenverzweigungen durch Copolymerisation des Monomeren mit seinen niedermolekularen Polymeren bilden;

4.) in der Weise, daß die Monomer-Einheiten sterische Konfigurationen annehmen, die einer bestimmten Ordnung entsprechen.

Wie wir fanden^{4, 8, 9)}, fordern die bisher betrachteten stereospezifischen Katalysen zur Bildung von isotaktischen Polymeren der α -Olefine stets die Anwesenheit von festen, chemisch an die wachsende Polymerenkette gebundenen Katalysatoren.

Es ist wahrscheinlich, daß solche stereospezifischen Katalysen mit der Chemisorption der Monomer-Molekeln auf der Oberfläche des festen Katalysators zusammenhängen, und daß sich die adsorbierte Molekel stets in einer bestimmten Orientierung der wachsenden Kette darbietet.

Offensichtlich sind nicht alle festen Katalysatoren für stereospezifische Polymerisationen geeignet. Ihre Oberfläche, die die aktiven Zentren enthält, muß eine besonders geartete Struktur aufweisen. Außerdem muß der Katalyseprozeß den erwähnten Forderungen 1.) und 3.) entsprechen.

Mechanismen der für die stereospezifischen Katalysen geeigneten Prozesse

Die Polymerisationsprozesse, die nach einem Mechanismus mit freien Radikalen ablaufen, sind im allgemeinen nicht stereoselektiv. Obwohl man durch bestimmte Polymerisationsbedingungen (z. B. Arbeiten bei niedrigen Temperaturen) die Kettenübertragungsprozesse herabmindern und, im Falle einiger Vinyl-Verbindungen, den syndiotaktischen Kopf-Schwanz-Typ begünstigen kann, ist es im allgemeinen unmöglich, nach einem radikalischen Mechanismus Polymere mit hoher Strukturregelmäßigkeit zu gewinnen.

Die kationischen Polymerisationsprozesse haben den Nachteil häufig auftretender Kettenübertragung. Ihre Zahl kann man herabsetzen, wenn man bei sehr tiefen Temperaturen arbeitet und Monomere vom Vinyliden-Typ polymerisiert. Dessen ungeachtet ist es in seltenen Fällen möglich, so wenn Monomere mit polaren Gruppen vorliegen, die sich mit dem Katalysator assoziieren können, Vinyl-Polymere mit Fraktionen regelmäßiger Struktur zu erhalten. Derart sind von *Schildknecht*²⁴⁾ kristalline Polymere der Alkyl-vinyl-äther beschrieben worden, für die wir eine isotaktische Struktur nachgewiesen haben²⁵⁾.

Unsere Untersuchungen über die stereospezifischen Polymerisationen sind hauptsächlich an α -Olefinen und Diolefinen mit Hilfe von speziellen Katalysatoren, denen wir einen Reaktionsmechanismus anionischen Typs zuschreiben, ausgeführt worden. Dieser Polymerisationstyp weist Charakteristika auf, die besser den obengenannten Forderungen 1.) bis 3.) entsprechen, als die kationischen Mechanismen.

Die ersten der benutzten Katalysatoren wurden unter denen ausgewählt, die zum Typ der von *K. Ziegler* für die Niederdruckpolymerisation des Äthylens vorgeschlagenen gehören^{26, 27)}. Die angewandten Katalysatoren

²¹⁾ A. A. Morton, Ind. Engng. Chem. 42, 1488 [1950].

²²⁾ G. Natta u. L. Porri, im Druck.

²³⁾ Mitteilungen auf dem Kongreß der Rubber Division der Amer. chem. Soc. Philadelphia, 2.-4. November 1955: S. L. Horne, J. P. Kiel, J. J. Shipman u. V. L. Folt (B. F. Goodrich Comp.) sowie F. W. Staveland (Firestone Tire and Rubber Div.).

²⁴⁾ C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, I. M. Laubert u. A. O. Zoss, Ind. Engng. Chem. 40, 2104 [1948].

²⁵⁾ G. Natta, I. Bassi u. P. Corradini, Makromolekulare Chem. 18/19, 455 [1956].

²⁶⁾ K. Ziegler, Verfahren zur Polymerisation von Äthylen, Belg. Pat. 533362 (Dtsch. Priorität v. 16. 11. 1953).

²⁷⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 426, 541 [1955]. K. Ziegler u. H. Martin, Makromolekulare Chemie 18/19, 186 [1956].

erlauben die Polymerisation von Vinyl-Kohlenwasserstoffen ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) zu hochmolekularen Polymeren^{28, 29}), jedoch nicht die von Vinyliden-Kohlenwasserstoffen ($\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$).

Solche Katalysatoren sind durch die Gegenwart von Verbindungen eines Metalles der IV.–VIII. Gruppe der Zwischenschalenelemente in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der maximalen charakterisiert. Die Struktur ihrer Atome ist durch die Unvollständigkeit der d-Schale gekennzeichnet. Ihre Verbindungen in einer niedrigeren Oxydationsstufe (größere Stabilität gegenüber Basen) können sich mit Metallhydriden oder mit Metallalkylen unter Bildung von Komplexen, die in einigen Fällen als Oberflächenverbindungen vorkommen, assoziieren. In solchen Komplexen finden sich Metall-Wasserstoff- oder Metall-Alkyl-Bindungen in stark polarisierter Form mit Elektronenverschiebungen in Richtung auf die Bildung von Carbeniat-Anionen oder Hydrid-Ionen.

Katalysator-metal	Elektronen-austrittsarbeit in eV	Ionisierungsspannung Volt			Elektronen-struktur	
		I	II	III		
Ti	3,9	6,8	13,6	27,6	3 d ²	4 s ²
V	3,8	6,7	14,1	26,5	3 d ³	4 s ²
Cr	3,7	6,7	16,7	32	3 d ⁵	4 s
Mn	3,8	7,4	15,6	34	3 d ⁵	4 s ²
Fe	4,7	7,8	16,5	~ 30	3 d ⁶	4 s ²
Ni	5,0	7,6	18,2	36	3 d ⁸	4 s ²
Zr	3,7	6,9	14	24,1	4 d ²	5 s ²
Mo	4,11	7,06		(27)	5 d ⁵	5 s
W	4,5	7,94		(24)	5 d ⁴	6 s ²

Tabelle 7
Elektronenaustrittsarbeiten und Ionisierungsspannungen

Nicht alle Zwischenschalenelemente eignen sich gleichermaßen gut zur Herstellung der Katalysatoren. Wir haben festgestellt, daß man die besten Katalysatoren erhält, wenn man von Metallen ausgeht die im Elementarzustand die größte Tendenz zur Abgabe der Elektronen des Metalles besitzen; als Maßstab dafür können wir die Elektronenaustrittsarbeit und die Ionisierungsspannung ansehen³⁰).

Die besten Katalysatoren liefern durch Reaktion ihrer Verbindungen mit Metallalkylen in der Praxis jene Zwischenschalenelemente (in der Tabelle unterstrichen), bei denen die Elektronenaustrittsarbeit des ersten Elektrons kleiner als vier Elektronenvolt ist, ebenso wie die erste Ionisierungsspannung weniger als 7 Volt beträgt. Lediglich die Metalle, deren Elektronenaustrittsarbeit kleiner als vier Elektronenvolt ist (z. B. Na, Li, Ba, Al), können stabile Hydride liefern. In ihnen ist die Metall-Wasserstoff-Bindung umso polarisierter (bis zur Grenze des H⁻-Ions), je kleiner die Elektronenaustrittsarbeit ist.

In der Reihe der Elektronegativität nach *Pauling* zeigen die betrachteten Elemente einen Wert für die Elektronegativität geringer als 1,7.

Man kann annehmen, daß in den Metallalkyl-Verbindungen der Elemente, denen niedrige Werte in der Skala der Elektronegativität entsprechen, die Metall-Kohlenstoff-Bindungen im Sinne eines Carbanions polarisiert ist.

Im Falle der oben betrachteten Zwischenschalenelemente hat man eine starke Basizität nur bei den Verbindungen

der niedrigsten Oxydationsstufe. Dies ist die Ursache für die Verschiedenheit im Verhalten der Verbindungen in der niedrigsten und in der höchsten Oxydationsstufe. Letztere, z. B. VOCl_3 und TiCl_4 , verhalten sich wie *Lewis*-Säuren und liefern mit Kokatalysatoren, wie HCl , H_2O oder Alkylhalogeniden, Komplexe, die in Anwesenheit von Protonen oder Carbenium-Ionen Katalysatoren mit kationischem Mechanismus liefern. Die Verbindungen einer niedrigeren Oxydationsstufe, etwa VCl_2 und TiCl_2 , verbinden sich dagegen mit Substanzen wie z. B. Metallhydriden oder Metallalkylen. Dabei entstehen Katalysatoren, die, wegen der Gegenwart von Hydrid- oder Carbanionen, mit anionischem Mechanismus wirken.

Läßt man Salze von Metallen der Gruppe der Zwischenschalenelemente in ihrer höchsten Oxydationsstufe mit Metallalkyl-Verbindungen reagieren, so kann man einen für unsere anionischen Katalysen geeigneten Katalysator nur dann erhalten, wenn eine Austauschreaktion unter Bildung von instabilen Alkyl-Verbindungen eintritt. Letztere nämlich zerfallen (häufig unter Abspaltung von freien Radikalen oder von Dimerisierungs- oder Disproportionierungsprodukten dieser Radikale) und reduzieren anschließend die Verbindung des Zwischenschalenelements zu einer niedrigeren Oxydationsstufe. Diese Reduktion tritt, wie schon *K. Ziegler* beobachtete²⁷), zum Beispiel bei den von ihm für die Äthylen-Polymerisation vorgeschlagenen Katalysatoren, die man durch Reaktion zwischen TiCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält, ein.

Der Vergleich der Katalyseprozesse, denen normalerweise ein Reaktionsmechanismus kationischen Typs zugeschrieben wird, mit den von uns untersuchten Prozessen macht die Hypothese wahrscheinlich, daß letztere nach einem anionischen Mechanismus ablaufen. Diese Hypothese findet eine gute Stütze nicht nur in der Anwesenheit von Metall-Wasserstoff- oder Metall-Carbeniat-Bindungen in den typischsten der Katalysatoren, sondern auch in den Ergebnissen der spektrographischen Untersuchung der Polymeren und im kinetischen Studium der Polymerisationsreaktionen des Äthylens³¹) und des Propylens³²) mit Metallalkylen.

Wir sind der Auffassung, daß die Polymerisationsreaktion im Falle der Vinyl-Monomeren unter Einschiebung einer Monomer-Einheit zwischen Katalysator und wachsender Polymerenkette in der Weise abläuft, daß die Gruppe CH_2 an den Katalysator gebunden ist.

Zum Stillstand des Kettenwachstums kommt es hauptsächlich entweder durch Dissoziation (Regenerierung des Katalysators unter Bildung einer Metall-Hydrid-Bindung) oder durch Übertragung der Ladung von der wachsenden Polymerenkette auf eine Monomeren-Molekel (Kettenübertragung mit dem Monomeren), auf alle Fälle unter Bildung von Makromolekeln mit einer endständigen, ungesättigten Vinyliden-Gruppe.

Beweisend sind folgende experimentelle Feststellungen¹⁵)

1.) Verwendet man Katalysatoren, die durch Behandeln von Aluminiumalkyl-Verbindungen mit Verbindungen der Zwischenschalenelemente erhalten wurden, so findet man im Polymeren jene organischen Gruppen (Alkyl oder Aryl), die während der Darstellung des Katalysators Bestandteil der Aluminiumalkyl-Verbindung waren. Verwendet man zum Beispiel einen durch Behandeln einer Titan-Verbindung mit Aluminium-triphenyl erhaltenen Katalysator, so enthält das Polymere an tert. Kohlenstoffatome gebundene

²⁸) *G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti*, Lineare kristalline Hochpolymere, Ital. Pat. 535 712 [8. 6. 1954]; *G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti*, Produktion von Hochpolymeren von α -Olefinen mit regelmäßiger Struktur, Ital. Pat. 537 425 [27. 4. 1954]; *G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti*, Produktion von Hochpolymeren von α -Olefinen mit preferentieller Struktur, Ital. Pat. 526 101 [3. 12. 1954].

²⁹) *K. Ziegler*, Verfahren zur Polymerisation und Mischpolymerisation von Olefinen, Ital. Pat. 537 164 (Dtsch. Priorität v. 3. 8. 1954).

³⁰) *O. Klein u. E. Lange*, Z. Elektrochemie 43, 570 [1937]; Landolt-Börnstein, Zahlenwerte, Band 1, 1. Teil [1950].

³¹) *G. Natta, P. Pino u. M. Farina*, Internat. Sympos. für Makromol. Chem. Mailand-Turin, Sept.-Okt. 1954, Sonderband Ricerca Scientifica, 120 [1950].

³²) *G. Natta, E. Giachetti u. I. Pasquon*, im Druck in Chim. e Ind. [Milano].

Phenyl-Gruppen (Absorptionsbande bei 13,26 μ und 14,33 μ ; anwesend in den verschiedenen Fraktionen des Polymeren).

2.) Mit gegen Alterung stabilisierten Katalysatoren ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zeitkonstant, falls die Monomeren-Konzentration konstant ist. Die Polymerisation verläuft daher mit einer konstanten Anzahl aktiver Zentren. Der Katalysator wird also während des Polymerisationsprozesses nicht verbraucht.

3.) Falls der Katalysator durch Reaktion von Titansalzen mit Aluminium-triphenyl hergestellt wird, nimmt die Zahl der Phenyl-Endgruppen im Polymeren mit dem Fortschreiten der Polymerisation ab. Nach 4–5 h Reaktion bei 90 °C liegt z. B. das Verhältnis der Zahl der Molekeln des Polymeren zur Anzahl der Phenyl-Endgruppen zwischen 3 und 8 je nach den betrachteten Fraktionen. Wenn der Katalysator also anfänglich Metall-Phenyl-Bindungen enthält, so schreitet die Polymerisation also auch dann noch fort, wenn die Phenyl-Gruppen inzwischen vom Katalysator abgespalten und durch andere Metallalkyl-Bindungen ersetzt worden sind.

4.) Unsere bisher unveröffentlichten kinetischen Messungen zeigen, daß die mittlere Lebensdauer jeder Polymerenkette recht lang ist und, je nach Reaktionsbedingungen, in der Größenordnung von Minuten bis Stunden liegt.

5.) Die Polymerenketten enthalten Doppelbindungen, die größtenteils vom Vinyliden-Typ sind. Die Zahl der Vinyliden-Bindungen ist etwa gleich der Zahl der auf Grund von viscosimetrischen Molekulargewichtsmessungen an Fraktionen des Polymeren bestimmten Mole. Da sich diese Doppelbindungen durch Spaltung einer Metallalkyl-Bindung bilden, darf man annehmen, daß sich an das Kation des Katalysators ein zu einem primären Kohlenstoffatom gehörendes Carbanion gebunden hat.

6.) Der Vergleich zwischen den osmotischen und den viscosimetrischen Messungen an Lösungen und das Verhalten der Polymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht im geschmolzenen Zustand lassen annehmen, daß die Makromolekeln linear und frei von langen Verzweigungen sind.

7.) Die bemerkenswerte Strukturregelmäßigkeit der Polymeren und das wahrscheinliche Fehlen langer Verzweigungen kann der größeren Stabilität des Carbanions, das aus einem primären Kohlenstoffatom besteht, zugeschrieben werden. Dieses verhindert eine Kettenübertragung auf ein sek. oder tert. Kohlenstoffatom.

Die Aktivierungswärme der Brutto-Polymerisationsreaktion ist nicht sehr hoch und überschreitet im allgemeinen nicht 15000 cal. Bei der Polymerisation des Propylens zu isotaktischem Polymerem beträgt z. B. die Aktivierungswärme 11000 cal, bezogen auf gasförmiges Propylen (15000 bezogen auf Propylen in Heptan-Lösung).

Die Analogien zwischen anionischen und kationischen Katalysen sind bemerkenswert. Die beiden Prozesse unterscheiden sich aber hinsichtlich des Mechanismus und der Möglichkeiten der Kettenübertragung. Die größere Strukturregelmäßigkeit, die man in den Produkten bestimmter anionischer Polymerisationen beobachtet, sind durch die Gegenwart des endständigen Carbeniat-Ions ($-\text{CH}_2^-$), dessen Ladung nicht dazu neigt sich auf andere Atome der Polymerenkette zu verlagern, bedingt. Im Falle der kationischen Katalyse ist dagegen die Übertragung eines Hydrid-Ions von einem tertiären zu einem sekundären Carbenium-Kation unter Neutralisierung und Bildung eines tertiären Carbenium-Ions möglich und findet häufig statt. Dies ist eine der Ursachen der Kettenverzweigungen.

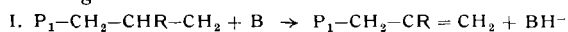
Die anionischen Prozesse eignen sich besser als die kationischen zur Herstellung von Polymeren mit regelmäßiger

Vergleich zwischen den kationischen und den anionischen Polymerisationsprozessen

	kationisch	anionisch
Katalysatoren	Salze v. Carbenium-Ionen oder Säuren	Salze v. Carbanionen oder Metallhydride
Kettenstarter	H^+ , $-\text{R}'\text{R}''\text{C}^+$	H^- , $-\text{CH}_2^-$, $-\text{Ar}^-$
Begleitende Ionen	Anionen: z. B. $(\text{BF}_3\text{OH})^-$, $(\text{AlBr}_4)^-$	Kationen z. B. $(\text{TiAlX}_n)^+$, AlX_2^+
Wichtigste Katalysatoren ..	Salze starker Säuren u. schwacher Basen Elektrophile Substanzen Verbb. maximaler Oxydationsstufe v. Metallen der II. bis IV. (AlCl_3 , TiCl_4 usw.) u. d. folgenden Gruppen	Salze starker Basen, Nucleophile Substanzen. Verbb. mit d. niedrigsten Oxydationsstufe v. Metallen d. IV.–VIII. Gruppe (TiCl_2 , VCl_2 usw.)
Cokatalysator	Substanzen die Protonen oder Carbenium-Ionen liefern: Halogenwasserstoffsäuren, Alkylhalogenide (HCl , H_2O , CH_3Cl usw.)	Substanzen die Hydrid- oder Carbanionen liefern: Metallhydride, Metallalkyle (LiH , LiCH_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)
Reaktivität der aliphatischen Olefine		
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	klein	groß
$\text{CH}_2=\text{CHR}$	mittel	kleiner
$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$	groß	null oder sehr klein
Inhibitoren	Elektronen-Acceptoren: Basen, Amine, Alkohole	Elektronendonatoren, Säuren, Wasser, aliphatische Halogen-Verbb.
Lösungsmittel	Kohlenwasserstoffe, Bemerkenswerter DK-Effekt	Kohlenwasserstoffe, arom. Halogen-Verbb.
Kinetik	Meist I. Ordnung bezügl. des Katalysators u. des Monomeren und 0. Ordnung bezügl. des Cokatalysators (oberhalb einer best. Konz. des letzteren). Häufig Ausnahmen u. Anomalien	I. Ordnung bezügl. einiger Katalysatoren u. des Monomeren u. 0. Ordnung bezügl. des Cokatalysators (oberhalb einer best. Konz. des letzteren). Anomalien mit heterogenen nicht stabilis. Katalysatoren
Scheinb. Aktivierungswärme	Stets klein (< 15000 cal), manchmal negativ	Stets klein
Abbruch der wachsenden Kette der Makromolekeln	Übertrag. eines Protons auf den Katalysator (Dissoziation), auf das Monomere (Kettenübertrag.)	Übertragung eines Anions H^- auf den Katalysator (Dissoziation) bzw. das Monomere (Kettenübertrag.)
Ladungsverschiebung v. einem C-Atom zu anderem derselben Kette	Häufig v. einem sek. zu einem tert. C-Atom	Verschieb. v. einem prim. zu einem sek. oder tert. C-Atom unwahrscheinlich u. bisher noch nicht beobachtet
Möglichkeit der Copolymerisation des Monomeren mit seinen eigenen Polymeren	Häufig	In gewissen Fällen für Äthylen möglich, nicht für α -Olefine
Struktur der gebildeten Polymeren	Häufig unregelmäßig. Vorhandensein langer Verzweigungen u. manchmal Cyclisierung d. Kette	Regelmäßig. Fehlen langer Verzweigungen u. v. Cyclisationen in den Polymeren der α -Olefine

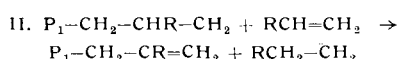
Struktur, weil die Übertragungsreaktionen weniger häufig sind. Bei der kationischen Polymerisation erhält man nur bei sehr tiefen Temperaturen regelmäßige Strukturen. Die von uns betrachteten anionischen Polymerisationen liefern, bei gleicher Polymerisationstemperatur, außerdem höhere Molekulargewichte und Polymere mit linearer Kopf-Schwanz-Struktur auch dann, wenn ataktische Polymere gebildet werden.

Die Übertragung eines Wasserstoff-Anions (Hydrid-Ion) stellt den häufigsten Fall des Abbruchs einer wachsenden Makromolekelkette dar. Sie ist auf zweierlei Weise möglich:

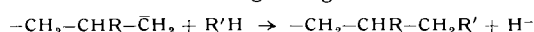


Ist B das Kation des Katalysators, so wird damit der Katalysator regeneriert.

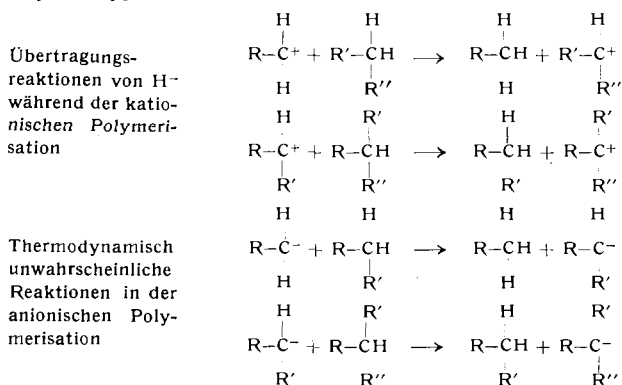
Häufiger scheint die Übertragung des Wasserstoff-Anions auf eine Monomeren-Molekel zu sein:



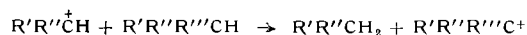
Ein für unsere anionischen Polymerisationen relativ seltener Fall ist die Übertragung der Ladung auf ein von einer anderen Molekel stammendes Wasserstoff-Ion mit Regenerierung des Katalysators. Hier wird das gebildete Polymere durch den Rest R' abgesättigt:



Bei der kationischen Polymerisation wird die Ladung häufig von einem Carbenium-Ion auf ein anderes Kohlenstoffatom übertragen, und zwar auch auf Atome derselben Polymerenkette. Dadurch werden Unregelmäßigkeiten in der Struktur des Polymeren hervorgerufen. Im Falle der anionischen Polymerisation mit dem von uns zur stereospezifischen Polymerisation der α -Olefine verwandten Katalysortyp kann dies nicht eintreten.



In der Tat ist die Reaktion



bei der kationischen Polymerisation³³⁾ sehr häufig, wenn man nicht bei sehr tiefer Temperatur arbeitet. Die Reaktion führt zur Neutralisierung eines sekundären Carbenium-Ions unter Bildung eines tertiären Carbenium-Ions. Während beim Carbenium-Kation die Stabilität des Ions der Reihenfolge $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{R} < \text{CHR}_2 < \text{CR}_3$ entspricht, muß man im Falle des Carbeniat-Ions eine entgegengesetzte Reihenfolge der Stabilität erwarten: $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CHR}_2 > \text{CR}_3$.

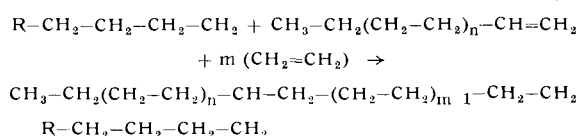
In einer wachsenden Polymerenkette, die mit dem Ion $-\text{CH}_2$ endet, scheint die Verschiebung der negativen Ladung auf ein Kohlenstoffatom im Innern der Kohlenwasserstoff-Kette nicht möglich, da ein solches Atom weniger elektrophil ist. Also sind auch keine Kettenverzweigungen möglich.

³³⁾ P. H. Plesch, *Kongreß für Makromolekulare Chem.*, Höchst, Nov. 1955.

Die Polymeren der α -Olefine werden folglich streng linear und Kopf-Schwanz-verknüpft sein, falls sie mit dem von uns verwandten Katalysatortyp anionischer Natur hergestellt werden, und zwar auch dann, wenn es sich um nicht stereospezifische Katalysatoren handelt. Die Untersuchung der Ultrarotspektren hat es nicht erlaubt $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ Sequenzen in der Kette der mit diesen Katalysatoren hergestellten Polypropylene festzustellen.

Mit kationischen Katalysatoren kann man regelmäßig gebaute Ketten nur dann erhalten, wenn das Carbenium-Ion bereits ein tertiäres Kohlenstoffatom ist und in der Polymerenkette keine stärker nucleophilen Kohlenstoffatome vorliegen (Polyisobutylen).

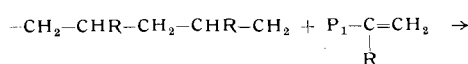
In der anionischen Katalyse kann sich eine größere Regelmäßigkeit bei der Polymerisation der α -Olefine im Vergleich zu der des Äthylens zeigen. Im Falle der Äthylen-Polymerisation können in der Tat Copolymerisationen zwischen Äthylen und niedermolekularen Polymeren desselben stattfinden:



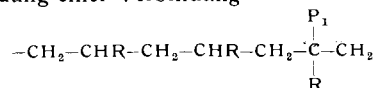
Derart können sich Kettenverzweigungen bilden.

Dies ist nach unserer Ansicht auch der Grund, warum bei der Äthylen-Polymerisation mit bestimmten Katalysatoren geringe Kettenverzweigungen auftreten können, während man bei der Polymerisation der α -Olefine mit den gleichen Katalysatoren lineare Polymere erhält.

Die Kettenverzweigung tritt bei der Polymerisation der α -Olefine nicht ein, weil die Reaktion



unter Bildung einer Verbindung



im Falle der typischsten der von uns verwandten anionischen Katalysatoren, offensichtlich aus sterischen Gründen, nicht weiterlaufen kann.

Auch bei den niedermolekularen Polymeren ist es in der Tat nicht möglich gewesen die Gegenwart von quartären Kohlenstoffatomen nachzuweisen.

Dieses verschiedenartige Verhalten der anionischen Polymerisation beobachtet man auch bei den Polymeren von α -Olefinen mit sterisch ungeordneter Struktur. Die amorphen Polypropylene, Polybutene, Polypentene und Polyhexene mit mittlerem und hohem Molekulargewicht unterscheiden sich von denen gleichen Molekulargewichts, die mit kationischen Prozessen erhalten wurden. Sie besitzen ein viscoelastisches Verhalten ähnlich dem des nicht-vulkanisierten Kautschuks.

Stereospezifische Katalysatoren für isotaktische Polymere

Wir haben gesehen, daß eine gewisse Strukturregelmäßigkeit in den Vinyl-Polymeren (Kopf-Schwanz-Verkettung, Fehlen von Verzweigungen) bei Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur nur mit bestimmten Polymerisationsprozessen, die wahrscheinlich nach einem anionischen Mechanismus ablaufen, möglich ist. Andere Polymerisationsprozesse können Strukturen mit einer gewissen Regelmäßigkeit nur bei sehr tiefen Temperaturen liefern.

Es bleibt zu untersuchen, welche Katalysatoren der eingangs betrachteten Art stereospezifisch wirken können.

Die ersten von uns erhaltenen stereospezifischen Polymeren sind die der α -Olefine mit isotaktischer Struktur und die der Diolefine mit 1-4-trans-Verkettung.

Die Bedingungen für die Darstellung und die Abtrennung der kristallinen isotaktischen Polymeren der α -Olefine und zur Herstellung von hochgradig stereospezifischen Katalysatoren sind in einigen bereits veröffentlichten italienischen Patenten angegeben²⁸). In dieser Zeit hat auch K. Ziegler ein Patent zur Herstellung von hochmolekularen Polymeren der α -Olefine²⁹) angemeldet, in dem jedoch die sterische Struktur der Polymeren nicht untersucht wird.

Wie bereits in unseren ersten Veröffentlichungen festgestellt, sind die bisher zur Herstellung von isotaktischen Polymeren der α -Olefine verwandten stereospezifischen Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, daß sie infolge der Gegenwart einer festen Phase heterogen sind.

Der Begriff der festen Phase muß hierbei in einem erweiterten Sinne verstanden werden, da er auch gewisse Katalysatoren kolloidaler Dimensionen, vorzugsweise mikrokristalline, einschließt.

Typische, nach anionischem Mechanismus wirkende Katalysatoren sind jene, die man durch Behandeln von festen kristallinen Halogeniden von Metallen der Gruppe der Zwischenschalenelemente in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der maximalen (siehe oben) mit Metallalkylen erhält. Die Menge an Metallalkyl, die zur Erzielung höchster katalytischer Aktivität notwendig ist, ist relativ klein. Man benötigt größenordnungsmäßig 0,1 Mol AlR_3 pro Mol des Halogenids des Zwischenschalenelements. Man muß berücksichtigen, daß ein Überschuß dieser Metallalkyl-Verbindung vorteilhaft ist, weil sie durch Zerstörung von Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit, die andernfalls als Gifte für diese Katalysatoren wirken würden, eine Schutzwirkung entfaltet. Dies läßt uns, in Anwendung der in der kationischen Katalyse verwandten Terminologie annehmen, daß die Verbindung des Zwischenschalenelements in dieser anionischen Katalyse als Katalysator und das Aluminiumtrialkyl oder das Aluminium-dialkylhydrid als Kokatalysator aufgefaßt werden können.

Die Verwendung von Metallalkyl-Verbindungen ist nicht unbedingt notwendig, um stereospezifische Katalysatoren, die nach anionischem Mechanismus wirken, zu erhalten. Sie stellt jedoch ein sehr bequemes und wirksames Mittel zu ihrer Herstellung dar. Die Bildung von Metall-Wasserstoff-Bindungen an der Katalysatoroberfläche, die in Richtung auf die Bildung von Hydrid-Ionen polarisiert sind, die also mit den Olefinen Carbeniat-Verbindungen geben können, kann vollständig ausreichend sein; so kann auch die Oberfläche eines Zwischenschalenelementes als Katalysator wirken, falls durch eine Oberflächenoxydation Prozesse ausgelöst werden, die zur Bildung von Metallalkyl-Bindungen führen.

Der von uns vertretene Begriff der „orientierenden Wirkung“ gewisser fester Katalysatoren in der stereospezifischen Katalyse zur Herstellung isotaktischer Polymeren ist durch die Untersuchung der mit anderen Polymerisationsprozessen erhaltenen Produkte, die kleine Anteile an hochschmelzenden Polymeren enthalten und deren Struktur sich späterhin als isotaktisch herausstellte, bestätigt worden.

Wir haben gefunden, daß das von Schildknecht bei der Polymerisation der Vinyläther mit BF_3 ³⁴) bei tiefer Temperatur (-80°C) erhaltene kristalline Polymere die von uns entdeckte isotaktische Struktur besitzt^{9, 10, 25}). Da das Borfluorid nur in Gegenwart eines Kokatalysators (z. B.

Spuren von Wasser) als Katalysator wirkt, und da weiterhin bekannt ist, daß das Borfluorid bei tiefer Temperatur leicht feste Verbindungen liefern kann (z. B. mit Wasser), ist es nicht ausgeschlossen, daß auch hier die Bildung isotaktischer Polymerer mit der Gegenwart eines festen Katalysators zusammenhängt. Schon Schildknecht hatte beobachtet, daß die Bildung des kristallinen Polymeren dann stattfindet, wenn die Katalyse heterogen ist.

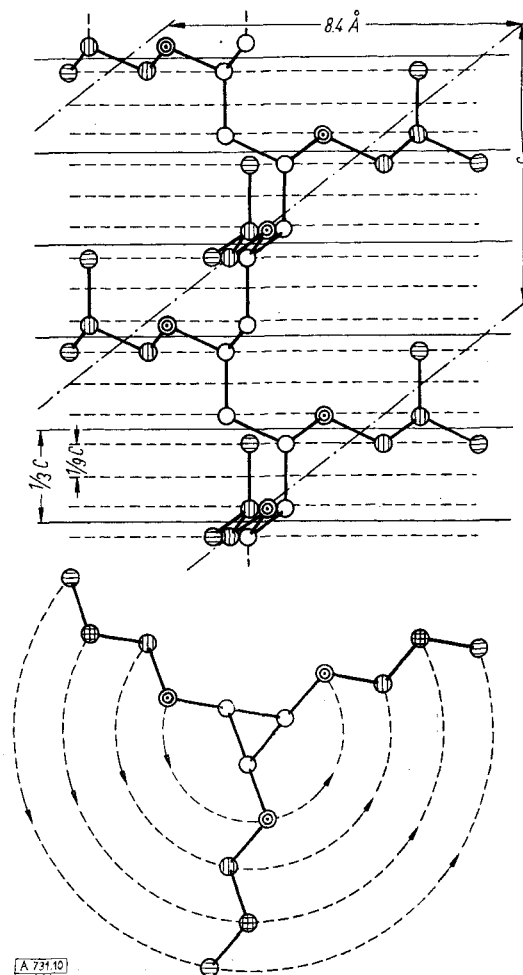
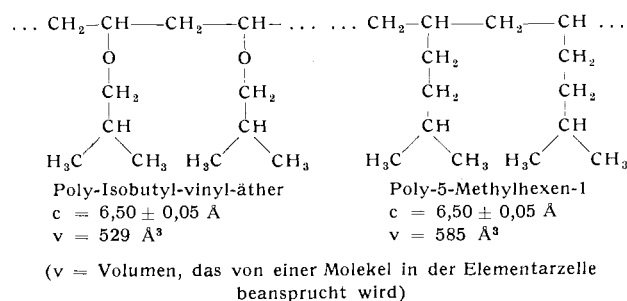


Bild 10

Projektionen der isotaktischen Kette eines Polyvinylisobutyläthers auf eine Normalebene und eine Ebene parallel zur Kettenachse. (Die Linien der Ebenen mit einer Periodizität gleich der der Ebenen 003, 009 und $201 + 111$ sind eingezeichnet)

Wir haben außerdem gefunden, daß die kleinen Anteile an festen Polymeren, die in manchen der mit Phillips-Katalysatoren³⁴) hergestellten Polymerisationsprodukten enthalten sind, u. U. eine gewisse Kristallinität¹⁵) infolge der Anwesenheit gewisser von uns entdeckter isotaktischer Kettenabschnitte besitzen, obwohl es sich um Polymere mit relativ niedrigem Molekulargewicht und

³⁴) Austral. Pat. 864/54. Belg. Pat. 530617 (s. Chemical Week, 14. 5. 1955).

einer niedrigeren Schmelztemperatur als die der hochgradig kristallinen Polypropylene mit hohem Molekulargewicht handelt. Wir nehmen an, daß man ihre Bildung der Gegenwart einer festen Phase zuschreiben muß. Diese enthält eine Verbindung des sechswertigen Chroms, das durch Einwirkung des Olefins zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert wird. Das Behandeln der *Phillips*-Katalysatoren mit Metallalkylen erhöht den Gehalt an isotaktischen Polymeren, die allerdings auch dann nur einen kleinen Anteil in Bezug auf das Gesamtpolymere darstellen¹⁵).

In der heterogenen Katalyse mit festen Katalysatoren muß die Adsorption der Reaktionsteilnehmer auf der Katalysatoroberfläche eine wichtige Rolle spielen, weil sie der adsorbierten Molekel eine bestimmte Orientierung hinsichtlich der an die aktiven Zentren des Katalysators gebundenen wachsenden Kette aufzwingen kann. Falls der Katalysator gelöst oder sehr stark dispergiert ist, entstehen nicht-isotaktische Molekeln. Wir sind geneigt, dies auf das Fehlen einer festen, orientierenden Oberfläche zurückzuführen, die die Monomeren-Molekeln zwingt, sich in einer eindeutigen Weise in Bezug auf die wachsende Kette zu lagern.

Falls die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Molekel in einer bestimmten Weise lagert, zwar sehr hoch, jedoch nicht ausschließlich gegeben ist, sind Molekeln vorauszu- sehen, die mehr oder weniger lange isotaktische Kettenabschnitte besitzen (isotaktische Blockpolymere).

Andere stereospezifische Katalysen

Die Synthese von isotaktischen Polymeren von α -Olefinen oder von konjugierten Diolefinen mit 1-4-Struktur unter Bildung von Produkten mit hohem Grad an Kristallinität und hoher Schmelztemperatur stellt einen Sonderfall der stereospezifischen Synthesen dar. Andere stereospezifische Synthesen, wie die der syndiotaktischen Polymeren der Olefine und der konjugierten Diolefine mit 1-2- oder 1-4-cis-Struktur besitzen ebenfalls ein erhebliches theoretisches und praktisches Interesse.

Jede stereospezifische Synthese erfordert eine spezielle Orientierung der Monomer-Molekel in einer besonderen, aktivierten Form gegenüber der Endgruppe der wachsenden Polymerenkette. Für die isotaktischen Polymeren wird sie durch die Adsorption des Monomeren auf einer kristallinen, also charakteristisch definierten Oberfläche bestimmt. Man kann jedoch annehmen, daß diese Oberfläche sehr klein sein kann, und daß sie im Grenzfall Dimensionen von der Größenordnung der molekularen erreicht. Damit ist sie kleiner als die mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen erkennbaren Kristalle.

Falls ein aktives Zentrum (Kation-Carbanion-Bindung im Falle der anionischen Polymerisation) Teil eines Komplexes ist, der eine Monomeren-Molekel unter Aktivierung und Aufzwingen einer besonderen Orientierung adsorbieren kann, so vermag man vorauszu- sehen, daß damit eine stereospezifische Polymerisation gewährleistet sein kann.

Diese Annahme hat sich als weitgehend anwendbar für die Synthese bestimmter stereoisomerer Polymerer von konjugierten Diolefinen erwiesen.

Einige dieser Synthesen sind von uns realisiert worden. Wir benutzten dabei Katalysatoren mit anionischem Mechanismus aus Komplexen mit Zwischenschalenelementen.

Über ihre Natur werden wir an anderer Stelle berichten.

Folgerungen

Die stereospezifischen Polymerisationen besitzen nicht nur vom theoretischen Standpunkt aus gesehen, sondern auch wegen ihrer wichtigen praktischen Anwendungen erhebliches Interesse.

Aus sehr billigen Olefinen (Propylen, Butylen) kann man kristalline Polymere mit hoher Schmelztemperatur erhalten, die eine neue Klasse von thermoplastischen Kunststoffen mit niedrigem spezifischem Gewicht, hoher mechanischer Festigkeit, niedrigem Preis und vielseitiger Anwendbarkeit darstellen.

Polymeres	Rohmaterial	Preis (U.S. cents/lb)
Polypropylen	Propylen (im Gemisch mit Propan)	2-3
Polybuten ..	Butylen-1 (angereichert)	5
Polystyrol ..	Styrol	16,0
Polybutadien	Butadien	15,0
Nylon	Adipinsäure	35,0
Terylen	{ Terephthalsäure Äthylenglykol	35,0 13,5

Tabelle 8

Die isotaktischen und syndiotaktischen Polymeren liefern Fasern hoher Festigkeit, die auf dem Textilgebiet anwendbar sind. Aus Polypropylen sind mit Leichtigkeit Fäden mit einer Festigkeit von mehr als 7 g/den, entsprechend einer Zerreißfestigkeit von mehr als 70 kg/mm² erhalten worden. Diese Festigkeiten entsprechen denen des Stahls, werden aber bei Materialien mit $\frac{1}{8}$ des spezifischen Gewicht des Eisens erhalten.

Auf dem Gebiet der Fasern und der durchscheinenden Filme besitzen bestimmte isotaktische Polymere mit Schmelztemperaturen zwischen 160 °C und 300 °C ein besonderes Interesse, während auf dem Gebiet der plastischen Kunststoffe das größte Interesse dem isotaktischen Polypropylen gehört, dessen Eigenschaften unter vielen Gesichtspunkten die des Polyäthylens übertreffen.

Von der ersten Synthese des isotaktischen Polypropylens bis heute sind wenig mehr als zwei Jahre vergangen. Von damals bis heute sind Dutzende von neuen stereoisomeren Polymeren synthetisiert worden. Viele von diesen sind für ausgedehnte praktische Anwendungen bestimmt.

Auf dem Gebiet der Diolefine erlauben die stereospezifischen Polymerisationen heute aus Isopren kristalline Polymere mit der 1-4-trans-Struktur der Guttapercha oder synthetischen Kautschuk mit 1-4-cis-Struktur herzustellen, also Makromolekeln, in denen der größte Teil der Monomer-Einheiten sterisch identisch mit denen der entsprechenden Naturprodukte ist.

Das Interesse der stereospezifischen Katalysen scheint nicht allein auf die Polymeren der Olefine und Diolefine beschränkt zu sein.

Eine tiefergehende Kenntnis der chemischen und geometrischen Natur der katalytischen Prozesse sowie der orientierenden Trägersubstanzen, welche die stereospezifischen Synthesen ermöglichen, wird neue Ausblicke auf stereospezifische biochemische Synthesen und auf katalytische Wirkungen von Enzymen erlauben.

Eingegangen am 2. Mai 1956 [A 731]