

# Die aktive Spezies in homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation<sup>[\*\*]</sup>

VON G. HENRICI-OLIVÉ UND S. OLIVÉ<sup>[\*]</sup>

*Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>TiEtCl (Cp = Cyclopentadienyl, Et = Äthyl) in Verbindung mit Aluminiumalkylen eignen sich als Modell-Katalysatorsysteme für die Äthylenpolymerisation. Die katalytische Aktivität dieser Systeme wird auf ein komplexes Molekül zurückgeführt, das ein alkyliertes Ti(IV) und eine alkylierte Al-Spezies enthält, die über Chlor-Brücken miteinander verbunden sind. Die Umgebung des Titans ist von oktaedrischer Symmetrie und weist eine für die Koordination von Äthylen verfügbare Leerstelle auf. Die über Chlor-Brücken gebundene AlEtCl-Gruppierung bewirkt eine Destabilisierung der Ti-Alkyl-Bindung („Transeeffekt“), welche die Polymerisation begünstigt. Die in diesem System nicht zu vermeidende Reduktion Ti(IV) → Ti(III) geht mit irreversiblem Wechsel von oktaedrischer zu tetraedrischer Symmetrie und Verlust der katalytischen Aktivität einher. Zur Untersuchung wurden magnetische Methoden (Suszeptibilität und ESR) sowie die Kinetik der Polymerisation herangezogen.*

## Einleitung

Die ersten von *Ziegler*<sup>[1]</sup> entdeckten „Misch-Katalysatoren“ für die Niederdruck-Polymerisation von Äthylen und die stereospezifische Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen waren in den Reaktionssystemen unlöslich. Lange Zeit wurde angenommen, daß die „katalytische Oberfläche“, d.h. Heterogenität, für die außerordentliche Aktivität der Katalysatoren notwendig sei.

Inzwischen wurde jedoch bekannt, besonders durch die Arbeiten von *Natta* und seiner Schule<sup>[2]</sup> sowie von *Breslow* und seinen Mitarbeitern<sup>[3]</sup>, daß manche löslichen komplexen Katalysatoren durchaus in der Lage sind, wenigstens einen Teil der vielen Aufgaben der heterogenen Katalysatoren zu übernehmen. Aus der Sicht der Polymerisations-Kinetik sind solche homogenen Katalysatoren natürlich sehr viel attraktiver, weil sie die in heterogenen Systemen auftretenden Schwierigkeiten wie Kontrolle von Teilchengröße und Oberflächenqualität des Katalysators, Durchmischung, Stofftransport usw. zu umgehen erlauben. Die Aussicht, den Mechanismus dieser Art koordinativer Polymerisation aufzuklären zu können, ist in löslichen Systemen daher sicher wesentlich größer. Die Resultate derartiger Untersuchungen können dann zu Aussagen über die heterogenen, technisch bedeutsameren Systeme herangezogen werden.

Die komplexen Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen i.a. aus einer Übergangsmetall-Verbindung und einer

metallorganischen (reduzierenden) Verbindung der Gruppen I–III des Periodensystems. (In einigen Fällen haben sich Kombinationen bewährt, die Verbindungen zweier Übergangsmetalle mit unterschiedlicher Wertigkeit und/oder Ligandenbesetzung enthalten<sup>[4]</sup>.)

Die in löslichen Systemen am meisten verwendete Übergangsmetall-Verbindung ist Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>). Abbildung 1 zeigt schematisch die ungefähr tetraedrische Anordnung der vier Liganden um das zentrale Titan-Atom<sup>[5,6]</sup>; die Cyclopentadienyl-Ringe sind über  $\pi$ -Bindungen an das Metall gebunden.

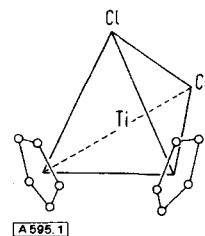


Abb. 1. Struktur von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid.

Durch Kombination mit Aluminiumalkylen entsteht aus dieser Ti-Verbindung ein Katalysator für die Äthylen-Polymerisation. Die grundlegende Frage der vorliegenden Arbeit ist: in welcher Weise wirken die beiden Komponenten des komplexen Katalysators bei der Bildung einer aktiven Spezies aufeinander ein, und welche Konfiguration hat diese Spezies? Magnetische Messungen, nämlich Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Elektronenspinresonanz (ESR), haben sich zusammen mit polymerisationskinetischen Daten für die Beantwortung dieser Fragen besonders bewährt.

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39

[\*\*] Im Ausschnitt vorgetragen beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg/Brsq. im März 1967.

[1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

[2] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. V. Giannini, J. Amer. chem. Soc. 79, 2975 (1957); b) G. Natta, G. Mazzanti, A. Vallavassori, G. Sartori u. D. F. Umani, J. Polymer Sci. 51, 411 (1961).

[3] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Amer. chem. Soc. 79, 5072 (1957); 81, 81 (1959).

[4] L. A. Rodriguez u. H. M. van Looy, J. Polymer Sci. A 1, 4, 1951, 1971 (1966).

[5] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1962.

[6] J. C. W. Chien, J. physic. Chem. 67, 2477 (1963).

In Kapitel I wird das System  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$  in Toluol behandelt. Es werden Wertigkeit und Liganden des Ti im aktiven Komplex untersucht, wobei sich herausstellen wird, daß das System  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  für das Studium des katalytischen Vorganges besonders geeignet ist (Kapitel II). Die Zusammenfassung aller an beiden Systemen erhaltenen Daten erlaubt eine Deutung der katalytischen Aktivität und die Aufstellung eines Reaktionsmechanismus (Kapitel III). Schließlich werden die behandelten homogenen Systeme mit den technisch wichtigeren heterogenen Katalysatoren verglichen (Kapitel IV).

## I. Das System $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$ in Toluol

### a) Wertigkeit des Titans im aktiven Komplex

Aluminiumalkyle sind Reduktionsmittel; deshalb ist die Reduktion  $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$  nicht zu vermeiden, wenn  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{EtAlCl}_2$  zusammengebracht werden. Die erste Frage ist: welche Wertigkeit hat das Titan im katalytisch aktiven Komplex?

Da  $\text{Ti(III)}$  mit der Elektronenkonfiguration  $3d^1$  paramagnetisch,  $\text{Ti(IV)}$  aber, mit  $3d^0$ , diamagnetisch ist, kann die Reduktion  $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$  durch Messung der magnetischen Suszeptibilität der Reaktionslösung als Funktion der Zeit verfolgt werden. Die Konzentration an  $\text{Ti(III)}$  wird aus der gemessenen Volumensuszeptibilität  $\chi$  und der molaren Suszeptibilität  $\chi_m$  (für ein ungepaartes Elektron pro Molekül ist  $\chi_m = 1270 \times 10^{-6}$  emu, entsprechend einem magnetischen Moment von 1,73 B.M.) nach Gl. (1) berechnet.

$$[\text{Ti(III)}] = \chi / \chi_m \quad (1)$$

In Abbildung 2 ist die Konzentration von  $\text{Ti(III)}$  in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die in diesem Versuch verwendete verhältnismäßig hohe Titan-Konzentration von  $20 \times 10^{-3}$

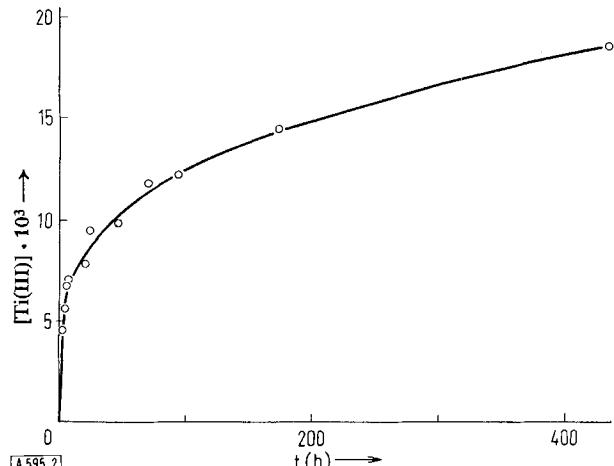


Abb. 2. Konzentration von  $\text{Ti(III)}$  in der Mischung aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{EtAlCl}_2$  als Funktion der Zeit.

$[\text{Ti(IV)}]_0 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; Al:Ti = 2:1;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $t = 0$  zum Zeitpunkt der Vermischung der Katalysator-Komponenten. (Ordinate:  $[\text{Ti(III)}] \times 10^3$  in mol/l.)

[7] W. Long, J. Amer. chem. Soc. 81, 5312 (1959).

mol/l ermöglicht genügend genaue Suszeptibilitätsmessungen.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  allein löst sich nicht bis zu dieser Konzentration in Toluol, wird jedoch durch Komplexbildung mit dem Aluminiumalkyl löslich. Ein gewisser Überschuß des Alkyls ist erforderlich, um die Ti-Verbindung in vertretbarer Zeit zu lösen. Es wurde deshalb ein Al/Ti-Verhältnis von 2:1 gewählt, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß auch die Äthylen-Polymerisation bei diesem Verhältnis optimal ist (vgl. auch [7]).

Wie Abbildung 2 zeigt, verläuft die Reduktion anfangs verhältnismäßig rasch, wird aber nach etwa 30 Std. langsamer, wenn ungefähr die Hälfte des  $\text{Ti(IV)}$  reduziert ist. Dies weist auf das Nebeneinander mindestens zweier Reaktionen hin; wir werden auf diesen Punkt in Abschnitt Ib zurückkommen. Im Augenblick soll die Kurve nur benutzt werden, um die tatsächlichen Konzentrationen von  $\text{Ti(III)}$  und  $\text{Ti(IV)}$  nach verschiedenen Reaktionszeiten zu bestimmen. Nach etwa 400 Std. liegen ungefähr 90 % des Titans als  $\text{Ti(III)}$  vor; eine vollständige Reduktion wird nach etwa tausend Stunden erreicht. Ein größerer Überschuß an  $\text{EtAlCl}_2$  beschleunigt die Reduktion nicht.

Katalysatorlösungen gleicher Zusammensetzung wie in Abbildung 2 wurden nach verschieden langer Alterung zur Äthylen-Polymerisation verwendet. Abbildung 3 zeigt diese Versuche.

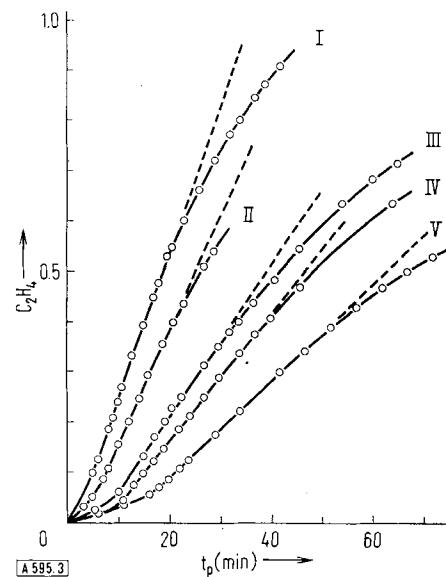


Abb. 3. Polymerisation von Äthylen nach verschiedenen Alterungsperioden ( $t_a$ ) der Katalysatorlösung. I:  $t_a = 0$ ; II:  $t_a = 2$  Std.; III:  $t_a = 16$  Std.; IV:  $t_a = 20$  Std.; V:  $t_a = 66$  Std. Äthyldruck 710 Torr; Alterungstemperatur  $T_a = 20^\circ\text{C}$ ; Polymerisationstemperatur  $T_p = 0^\circ\text{C}$ ; Polymerisationszeit  $t_p$ . (Ordinate: Äthylenaufnahme in mol/l.)

Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt mit längerer Alterung deutlich ab. Da die  $\text{Ti(III)}$ -Konzentration mit der Alterung ansteigt (Abb. 2), kann demnach der  $\text{Ti(III)}$ -Komplex für die katalytische Aktivität nicht verantwortlich sein.

Andererseits folgt aber aus den Abbildungen 2 und 3, daß die Polymerisation um so schneller verläuft, je mehr  $\text{Ti(IV)}$  noch in der Katalysatorlösung vorhanden ist. Die aus den linearen Abschnitten der Kurven in Abbildung 3 erhaltenen Anfangsgeschwindigkeiten

und die jeweiligen Konzentrationen an unreduziertem Ti(IV), die nach

$$[\text{Ti(IV)}]_t = [\text{Ti(IV)}]_0 - [\text{Ti(III)}]_t \quad (2)$$

errechnet werden können, sind nahezu proportional. Damit kann die erste Frage beantwortet werden: der katalytisch wirksame Komplex enthält das Titan als Ti(IV).

### b) ESR-Spektren der Katalysatorlösung

Mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität ist es nicht möglich, verschiedene paramagnetische Spezies voneinander zu unterscheiden. Ergänzende Informationen liefert aber die Elektronenspinresonanz. Da diese Methode auf Veränderungen in der Umgebung des para-

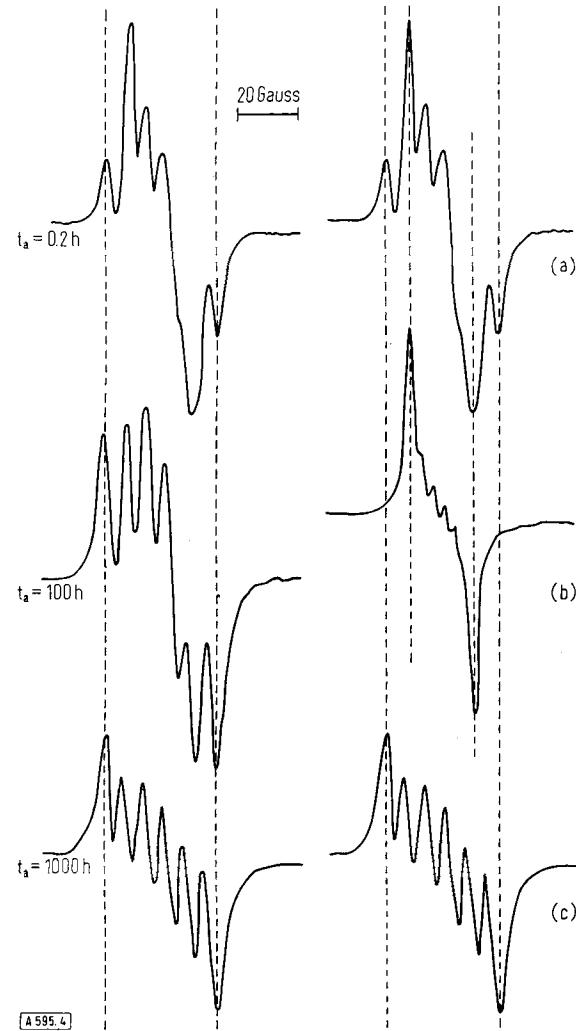
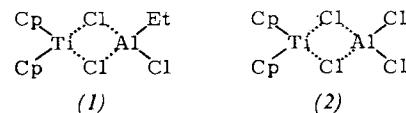


Abb. 4. Links: ESR-Spektrum des in Abb. 2 gezeigten Systems  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{EtAlCl}_2$  nach verschiedenen Zeiten  $t_a$ . Rechts: Identifizierung der Komponenten der gezeigten Spektren. (a): Spektrum unmittelbar nach dem Vermischen der Komponenten; (b): Spektrum von Verbindung (1); (c): Spektrum von Verbindung (2).

magnetischen Zentrums sehr empfindlich reagiert, ist es manchmal möglich, mehrere paramagnetische Verbindungen gleichzeitig zu beobachten und deren Konzentrationsänderungen zu messen.

Das ESR-Spektrum der Katalysatorlösung nach verschiedenen Alterungsperioden wird in Abbildung 4 gezeigt. Danach können zwei Ti(III)-Spezies unterschieden werden. Ein 6-Linien-Spektrum ist von Anfang an vorhanden, zunächst überlagert vom Signal einer anderen Substanz, schließlich praktisch rein (Abb. 4, links).



Der rechte Teil von Abbildung 4 zeigt oben nochmals das ESR-Spektrum der Katalysatorlösung unmittelbar nach dem Vermischen. Darunter sind die aus der Literatur bekannten Spektren der Verbindungen (1) und (2) abgebildet [8, 12].

Die sechs Linien des Spektrums der Verbindung (2) kommen durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Ti(III) mit dem Al-Kern (Kernspin  $I = 5/2$ ) zustande. Ein Test mit einer kristallinen Probe dieser Substanz, dargestellt nach Natta et al. [9], ergab in Toluol ein identisches ESR-Spektrum ( $g = 1,9748$ ;  $a_{\text{Al}} = 6,9 \text{ gauss}$ ).

Die Brückenstruktur dieses Komplexes bestimmten Natta et al. [10] durch Röntgenstrukturanalyse. Die 3-Zentren-Elektronenmangelbindungen  $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{Al}$  des Moleküls machen es verständlich, warum keine Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron des Ti(III) und den Cl-Atomen (Kernspin  $I = 3/2$ ) im ESR-Spektrum beobachtet wird: das für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Al-Kern verantwortliche Molekülorbital kann als eine lineare Kombination der tiefsten unbesetzten Orbitale der 3-Zentrenbindungen mit einem geeigneten Ti-Orbital dargestellt werden. Das tiefste unbesetzte Orbital der 3-Zentrenbindung hat einen Knoten am mittleren Atom [11]. Deshalb kann keine (oder nur eine sehr geringe) Spindichte an den Cl-Kernen erwartet werden.

Das Spektrum (b) Abbildung 4 ist von Maki [12] dem  $\text{Ti(III)}$ - $\text{Al}$ -Komplex (1) zugeschrieben worden. Die sechs Al-Hyperfeilinien im ESR-Spektrum dieses Komplexes sind so nahe zusammengerückt, daß sie nicht mehr vollständig aufgelöst werden können. Der Abstand dieser Linien ist ein Maß für die Spindichte am Kern des Al-Atoms. Bemerkenswert ist, daß die Spindichte durch Einführung eines elektronenliefernden Substituenten am Al abnimmt. Dies mag als Folge eines „Elektronendruckes“ in Richtung  $\text{Ti} \leftarrow \text{Cl} \leftarrow \text{Al} \leftarrow \text{Et}$  gedeutet werden, welcher der Delokalisierung des ungepaarten Ti(III)-Elektrons entgegenwirkt. Diesen Gedanken sprachen zuerst Adema et al. [8] aus: „Es scheint, daß die Alkylgruppen das ungepaarte Elektron vom Al-Atom fortdrücken.“ Die Einführung einer zweiten Äthylgruppe am Al führt folgerichtig zu einer weiteren Abnahme der Linienbreite. Der Komplex mit zwei Äthylgruppen am Al zeigt im ESR-Spektrum nur eine Linie, die etwa halb so breit wie die des Komplexes mit einer Äthylgruppe ist [8].

Das auf ESR-Messungen gestützte Konzept des steigenden „Elektronendruckes“ mit zunehmendem Ersatz von Cl am Al durch Äthyl wird weiter unten in dieser Arbeit benutzt werden.

[8] H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, C. H. Vrinssen u. E. H. Adema, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 225 (1962).

[9] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. U. Giannini, J. inorg. nuclear Chem. 8, 612 (1958).

[10] a) G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, J. Amer. chem. Soc. 80, 755 (1958); b) G. Natta u. G. Mazzanti, Tetrahedron 8, 86 (1960).

[11] F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory. Interscience, New York 1963.

[12] A. H. Maki u. E. W. Randall, J. Amer. chem. Soc. 82, 4109 (1960).

Die ESR-Spektren in Abbildung 4 sind nicht nur hinsichtlich der Anzahl der Linien, deren Abstände und Breiten typisch, sondern auch im Hinblick auf die Position im magnetischen Feld (*g*-Wert). Die gestrichelten Linien verbinden entsprechende Teile der Spektren miteinander. Die Zuordnung der beiden überlagerten Signale im ESR-Spektrum (a) der ursprünglichen Katalysatorlösung zu den Komplexen (1) und (2) kann auch hieraus als zuverlässig angesehen werden.

Zu Beginn der Reduktion nehmen die Konzentrationen der Komplexe (1) und (2) zu. Der Verlauf der Zunahme kann aus der Veränderung des ESR-Spektrums mit der Zeit abgeschätzt werden (Abb. 5). Wenn auch die in der Abbildung angegebenen absoluten Konzentrationen nicht zu ernst genommen werden dürfen, so zeigt doch der gleichzeitige Anstieg der Konzentrationen beider Komplexe deutlich, daß zwei Ti(iv)-Komplexe zugleich vorliegen, aus denen die beiden Ti(III)-Verbindungen entstehen.

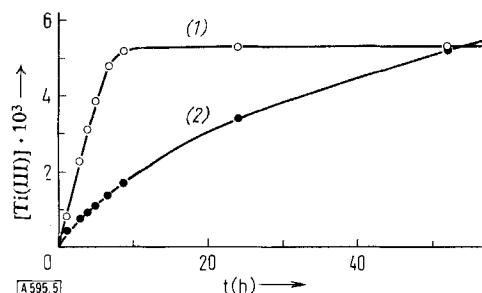


Abb. 5. Konzentrationsänderungen der beiden Ti(III)-Al-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$  (1) (○) und  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$  (2) (●), abgeschätzt aus der zeitlichen Veränderung des ESR-Spektrums.  
(Ordinate:  $[\text{Ti(III)}] \times 10^3$  in mol/l.)

Nach etwa 10 Std. nimmt die Konzentration des Komplexes  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$  (1) nicht weiter zu, sondern fällt leicht ab. Vermutlich geht dieser Komplex durch Austausch von  $\text{EtAlCl}_2$  gegen  $\text{AlCl}_3$  sehr langsam in das stabilere  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$  (2) über. Dies ist mit den in Abbildung 4 gezeigten ESR-Spektren in Einklang. Nach 1000 Std. liegt praktisch reines (2) vor.

### c) Die Konfiguration des aktiven Komplexes

Das in Abbildung 6 dargestellte Reaktionsschema zeigt, wie die gleichzeitige Bildung der beiden beobachteten Ti(III)-Komplexe verstanden werden kann.

Wenn  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{EtAlCl}_2$  zusammengebracht wird, setzt sofortige Komplexbildung ein. Dies folgt aus dem augenblicklichen Farbwechsel von rot nach bräunlich-grün und aus dem Verschwinden der Absorptionsbande des  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bei 515 nm. Obwohl diese Ti(iv)-Al-Komplexe noch nicht isoliert worden sind, erscheint es bei der Neigung beider Metalle zur Bildung von Elektronenmangel-Bindungen wahrscheinlich, daß die Metalle auch hier über Brücken miteinander verbunden sind [\*].

[\*] Über Brückenbindungen in einem Ti(iv)-Komplex, dem kristallinen Dimeren des  $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , berichteten Watenpaugh und Caughlan [13]. In diesem Fall handelt es sich um Sauerstoffbrücken.

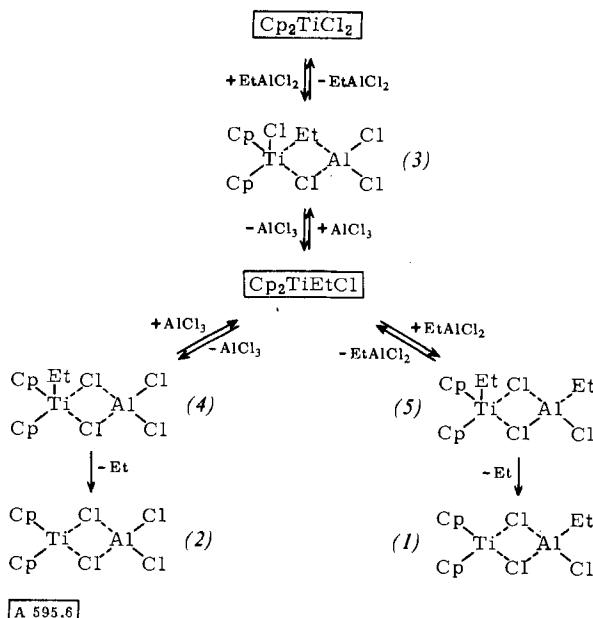


Abb. 6. Reaktionsschema für Komplexbildung und Reduktion im System  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$  in Toluol bei 20 °C.

Der erste Komplex enthält möglicherweise zwei Chloratome in den beiden Brücken und die Äthylgruppe am Aluminium. Sicherlich steht der Komplex im Gleichgewicht mit seinen Ausgangsstoffen  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{EtAlCl}_2$ , obwohl die optischen Messungen auf eine recht niedrige Gleichgewichtskonzentration der ursprünglichen Ti(iv)-Verbindung schließen lassen.

Ein Teil des Komplexes liegt zweifellos in der im Schema aufgeführten Form (3) vor; er könnte unter Bildung von  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  zerfallen. Diese Substanz, deren intermediaire Bildung wir hiermit postulieren (weitere Hinweise s. u.), spielt eine entscheidende Rolle in den weiteren Überlegungen.

Bei der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  kann sich der Komplex (4) mit der Äthylgruppe am Titan bilden; die Reaktion mit einem weiteren  $\text{EtAlCl}_2$  liefert den zweifach äthylierten Komplex (5).

An ähnlichen Komplexen haben Sinn und Patat [14] mit <sup>14</sup>C-markierten Aluminiumalkylen gezeigt, daß die Reduktion des Titans über die Eliminierung einer exocyclischen Äthylgruppe am Titan verläuft. Somit ist die Reduktion nur in dieser Phase der Reaktion denkbar (und nicht ausgehend von (3) oder den analogen Komplexen mit der Äthylgruppe in einer der Brücken). Die Reduktion führt zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$  (2), sowie zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$  (1), den beiden Ti(III)-Komplexen, die im Reaktionssystem durch ihre ESR-Spektren identifiziert wurden.

Die ESR-Messungen haben uns also zur Auffindung mehrerer gleichzeitig vorhandener Ti(iv)-Al-Komplexe geführt. Mit der Kenntnis, daß die katalytisch aktive Spezies ein Ti(iv)-Komplex ist, stellt sich nun die Frage, welcher dieser Komplexe der Katalysator ist.

[13] K. Watenpaugh u. C. N. Caughlan, Inorg. Chem. 5, 1782 (1966).

[14] H. Sinn u. F. Patat, Angew. Chem. 75, 805 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 93 (1964).

Die Antwort kommt von der „Schlüsselsubstanz“  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$ . Diese Verbindung kann in kristalliner Form dargestellt werden<sup>[15]</sup>. Ohne eine Al-Komponente ist sie in Lösung stabil und katalytisch unwirksam. Wenn zu einer solchen Lösung  $\text{EtAlCl}_2$  gegeben wird, kann nur die rechtsstehende Reaktionsfolge in Abbildung 6 ablaufen, während bei Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  der linke Reaktionsweg und vielleicht die Bildung des darüberstehenden Gleichgewichts ermöglicht wird. Das System  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{AlCl}_3$  hat praktisch keine Aktivität als Polymerisationskatalysator. In Abwesenheit von Äthylen entsteht in verhältnismäßig langsamer Reaktion (etwa 7 % in 24 Std.) ausschließlich der  $\text{Ti}(\text{III})$ -Al-Komplex, der das 6-Linien-ESR-Spektrum zeigt.

Auf dem rechtsstehenden Reaktionsweg wird dagegen ein Polymerisationskatalysator  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  (5) erhalten, dessen Aktivität wesentlich größer als die des anfänglichen Systems  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$  ist (bezogen auf gleiche Titan-Konzentration). Abbildung 7 vergleicht die Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme in beiden Systemen.

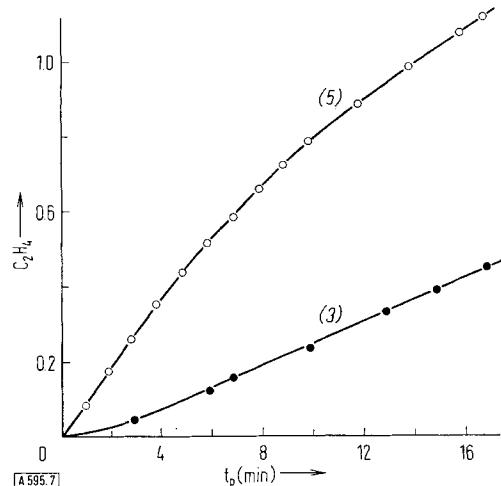


Abb. 7. Zeit-Umsatz-Kurven für die Äthylen-Polymerisation mit  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  (O) und  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$  (●).  $[\text{Ti}(\text{IV})_0 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; Äthylendruck 720 Torr; Al:Ti = 2:1;  $t_a = 0^\circ\text{C}$ ;  $t_p = 0^\circ\text{C}$ . (Ordinate: Äthylenaufnahme in mol/l.)

Aus diesem Resultat kann gefolgt werden, daß nur der  $\text{Ti}(\text{IV})$ -Al-Komplex (5) mit zwei Äthylgruppen (eine exocyclisch am Ti, die andere am Al) als Polymerisationskatalysator aktiv ist. Die katalytische Wirkung des Titans im Ausgangssystem ist durch die Aufspaltung in den linksstehenden, unaktiven, und den rechtsstehenden Reaktionsweg (Abb. 6) stark vermindert.

## II. Das System $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$ in Toluol

### a) Reduktion $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{III})$ nach der zweiten Ordnung

Die im ersten Kapitel beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Katalysator-Kombination

[15] W. P. Long u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 1953 (1960).

$\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  einen einfachen und übersichtlichen Reaktionsmechanismus erwarten läßt. Das System scheint daher für mechanistische und kinetische Untersuchungen der Reduktion sowie auch der Polymerisation besonders geeignet.

Wenn  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  und  $\text{EtAlCl}_2$  in Toluol vermischt werden, setzt in Abwesenheit von Äthylen eine relativ schnelle (verglichen mit dem in Kapitel I beschriebenen System) Reduktion ein. Diese Reduktion wurde anhand der magnetischen Suszeptibilität verfolgt (Abb. 8).

Das ESR-Spektrum zeigt nur ein Signal, nämlich das des Komplexes  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$  (1), dessen Intensität parallel mit der magnetischen Suszeptibilität zunimmt. Da die Form des Signals sich nicht mit der Zeit ändert, kann die Signalhöhe  $h_s$  als ein Maß für die Konzentration des  $\text{Ti}(\text{III})$ -Komplexes angesehen werden (mit  $h_{s,\infty} = [\text{Ti}(\text{IV})_0]$ ). Diese Daten sind ebenfalls in Abbildung 8 berücksichtigt.

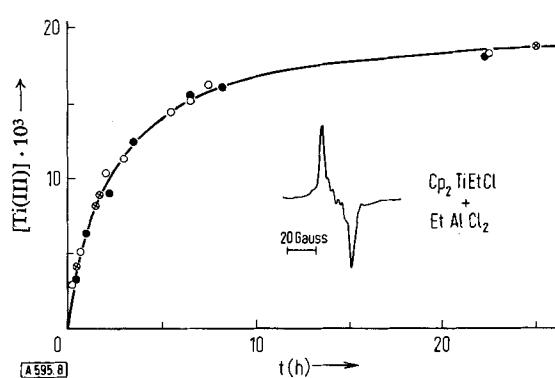


Abb. 8. Reduktion  $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{III})$  im System  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  in Toluol.  $[\text{Ti}]_0 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; Al:Ti = 2:1;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

● =  $\text{Ti}(\text{III})$ -Konzentration erhalten aus magnetischer Suszeptibilität; O, ⊕ =  $\text{Ti}(\text{III})$ -Konzentration erhalten aus ESR-Spektrum (zwei Ansätze). (Ordinate:  $[\text{Ti}(\text{III})] \cdot 10^3$  in mol/l.)

Mit bemerkenswerter Genauigkeit und bis zu einem Umsatz von etwa 80 % verläuft die Reduktion als Reaktion zweiter Ordnung. Diese Beobachtung schließt die Reduktion  $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{III})$  durch eine spontane monomolekulare Ablösung des Äthylradikals aus und weist vielmehr auf eine bimolekulare gegenseitige Desaktivierung je zweier Katalysatormoleküle hin (vgl. Abschnitt IIc). Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt bei  $T = 20^\circ\text{C}$

$$k_{II} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (3)$$

### b) Parallele zwischen den Geschwindigkeiten der Reduktion und der Polymerisation

Wie bereits ausgeführt, ist das System  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  nicht nur ein besserer Polymerisationskatalysator als  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$ , sondern es wird auch schneller reduziert. Die Neigung zu ähnlichem Verhalten in beiden Reaktionstypen gilt auch für andere Kombinationen: das System  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{AlCl}_3$  wird nur sehr langsam reduziert und zeigt praktisch keine

Polymerisationsaktivität (vgl. Abschnitt Ic); das System  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$  wird andererseits sehr schnell reduziert und verursacht auch eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit. Vermutlich besteht ein Zusammenhang im Mechanismus beider Phänomene. Die vier verglichenen Systeme sind in Abbildung 9 zusammengestellt. In der Legende zu dieser Abbildung werden auch die in den ESR-Spektren beobachteten  $\text{Ti}(\text{III})$ -Al-Komplexe mit aufgeführt.

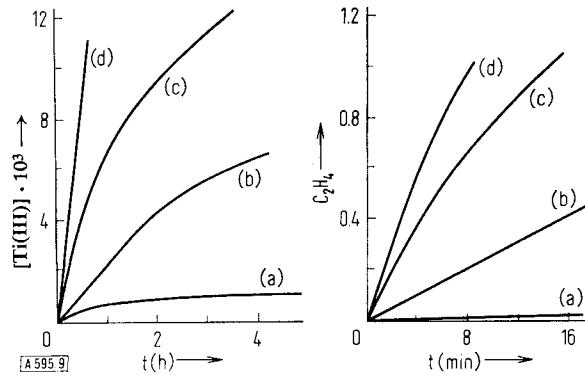


Abb. 9. Vergleich der Reduktionsgeschwindigkeiten  $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{III})$  (links) und Polymerisationsgeschwindigkeiten ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) (rechts) für verschiedene  $\text{Ti}-\text{Al}$ -Systeme.  $[\text{Ti}]_0 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $\text{Al}:\text{Ti} = 2:1$ ; Ordinaten in  $\text{mol/l}$ .

Sy-stem	Ti(IV)-Verb.	Al-Verb.	Ti(III)-Al-Komplexe, ESR-spektrosko-pisch beobachtet
(a)	$\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$	$\text{AlCl}_3$	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ (2)
(b)	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	$\text{EtAlCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$ (2) + $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$ (1)
(c)	$\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$	$\text{EtAlCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$ (1)
(d)	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	$\text{Et}_2\text{AlCl}$	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEtCl}$ (1) + $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEt}_2$

### c) Polymerisationskinetische Betrachtungen

Die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  (System (c)) setzt ohne merkliche Induktionsperiode ein (vgl. Abb. 7, obere Kurve). Dagegen wird mit dem System (b) stets eine Induktionsperiode beobachtet (Abb. 7, untere Kurve, sowie Abb. 3). Anhand von Abbildung 6 wird dieses Verhalten verständlich: im System (b) kann, nachdem die Polymerisation eingesetzt hat, der katalytisch aktive Komplex (5) auf dem Wege über die beteiligten Gleichgewichte nachgeliefert werden und so ein Ansteigen der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirken, bis der Kettenabbruch (s.u.) zu überwiegen beginnt. Der scharfe Beginn der Polymerisation beim System (c) weist demgegenüber darauf hin, daß der verfügbare Katalysator von Reaktionsbeginn an am Kettenwachstum beteiligt ist. Es wird somit angenommen, daß für dieses System die Beziehung

$$[\text{P}^*]_0 = [\text{Ti}(\text{IV})]_0 \quad (4)$$

( $[\text{P}^*]_0$  = Konzentration an aktiven Zentren zur Zeit  $t = 0$ ) gilt. Auf der Basis dieser Gleichung ist eine kinetische Behandlung des Polymerisationsmechanismus möglich. Im folgenden wird eine vorläufige Abschätzung gegeben, welche die in Abbildung 7 (obere Kurve) dargestellte Meß-Serie zugrunde liegt.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch graphische Differentiation der Zeit-Umsatz-Kurve erhalten werden. Die beobachtete zeitliche Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  muß einer Kettenabbruch-Reaktion zugeschrieben werden. Die Kinetik

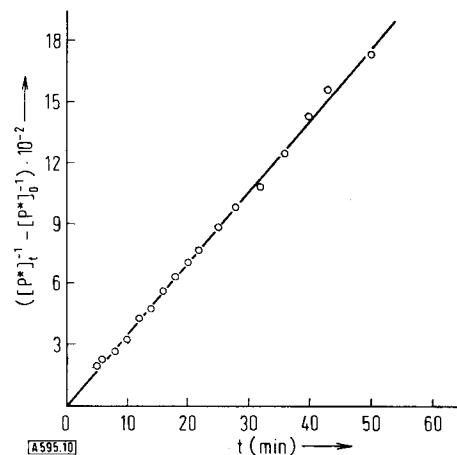


Abb. 10. Polymerisation von Äthylen mit  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  bei  $T_p = 0^\circ \text{C}$ . Kinetik zweiter Ordnung für das Verschwinden wachsender Ketten. (Ordinate:  $[\text{P}^*]_t^{-1} - [\text{P}^*]_0^{-1}$  in  $1 \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

dieser Reaktion kann mit Hilfe der allgemeinen Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt werden:

$$R_p = -(d[M]/dt) = k_w [\text{P}^*] [M] \quad (5)$$

( $[M]$  = Monomer-Konzentration;  $k_w$  = Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum.)

Unter Einbeziehung von Gl. (4) kann die Konzentration von  $\text{P}^*$  zu jedem Zeitpunkt ausgedrückt werden als

$$[\text{P}^*]_t = (R_{p,t}/R_{p,0}) [\text{Ti}(\text{IV})]_0 \quad (6)$$

Abb. 10 zeigt, daß das Verschwinden wachsender Ketten einem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgt, was auf eine bimolekulare gegenseitige Desaktivierung der wachsenden Ketten hindeutet. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Kettenabbruchs-Reaktion wird aus der Steigung der Geraden zu

$$k_{ab} \approx 0,6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (7)$$

erhalten. Dies ist ein überraschend hoher Wert für  $k_{ab}$  (bei  $0^\circ \text{C}$ ), verglichen mit der Geschwindigkeitskonstanten der gegenseitigen Desaktivierung des Katalysatorkomplexes bei Abwesenheit von Äthylen ( $k_{II} = 5,0 \times 10^{-3}$  bei  $20^\circ \text{C}$ ; Gl. (3)).

Eine Prüfung der Konzentration an paramagnetischen  $\text{Ti}(\text{III})$ -Spezies am Ende des in Abb. 10 dargestellten Versuches, d.h. nach einer Polymerisationsdauer von 17 min, zeigt außerdem, daß erheblich mehr  $\text{Ti}(\text{III})$  als in einem vergleichbaren Versuch ohne Äthylen gebildet wurde. Aus der ESR-Signalamplitude nach der Polymerisation, in Verbindung mit Abbildung 8, kann geschlossen werden, daß näherungsweise die Beziehung

$$[\text{P}^*]_t + [\text{Ti}(\text{III})]_t \approx [\text{Ti}(\text{IV})]_0 \quad (8)$$

gilt, d.h. der Kettenabbruch mit einer Reduktion des Titans in der aktiven Spezies einhergeht. (Über eine Deutung dieses Resultats im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus vgl. Abschnitt IIIc.)

Die kinetische Untersuchung gestattet auch eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums. Aus Gl. (4) und (5) folgt:

$$R_{p,0} = k_w [P^*]_0 [M] = k_w [\text{Ti(IV)}]_0 [M] \quad (9)$$

Die Konzentration an Monomerem (Äthylen) in der Reaktionslösung (Äthylendruck = 710 Torr, 0 °C) wurde zu  $[M] = 0,07 \text{ mol/l}$  bestimmt. Somit folgt aus Gl. (9), mit  $R_{p,0} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

$$k_w \approx 6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (10)$$

Chien<sup>[16]</sup> unternahm kinetische Messungen der Äthylenpolymerisation mit einem ähnlichen Katalysatorsystem,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$  ( $\text{Me} = \text{Methyl}$ ), wobei er radioaktiv markierte Verbindungen benutzte. Obwohl die von diesem Autor veröffentlichten Daten auf einen komplizierten Mechanismus entsprechend dem in Abbildung 6 gezeigten schließen lassen (Induktionsperioden), wurden ähnliche Werte für die Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum und -abbruch mitgeteilt (bei 0 °C:  $k_w=1,5$ ,  $k_{ab}=0,5$ ).

### III. Deutung der katalytischen Aktivität

#### a) Die reaktive Stelle im Komplex

Die in den Abschnitten I und II mitgeteilten Informationen sollen nun kombiniert werden, um ein stereochemisches Bild des katalytisch wirksamen Komplexes zu gewinnen und um die Ursachen der Polymerisationskatalyse zu erkennen.

Im  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  wie auch im  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  befindet sich das Titan in erster Näherung in tetraedrischer Umgebung<sup>[5,6]</sup>. Da sich gezeigt hat, daß die katalytische Aktivität eine äthylierte Titanverbindung voraussetzt, soll im folgenden nur  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  betrachtet werden (Abb. 11).

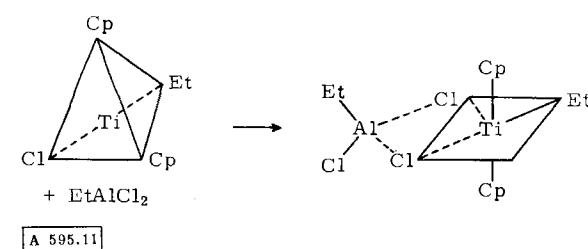


Abb. 11. Übergang von tetraedrischer zu oktaedrischer Umgebung des Titans bei der Komplexbildung.

Die Komplexbildung mit einem Aluminiumalkyl macht es erforderlich, daß einer der Liganden des Aluminiums einen Platz in der Koordinationssphäre

[16] J. C. W. Chien, J. Amer. chem. Soc. 81, 86 (1959).

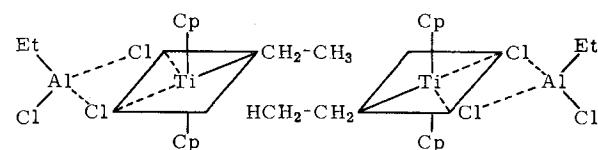
des Titans einnimmt. Wir setzen voraus, daß dieses Erfordernis das Ti zur Annahme einer oktaedrischen Konfiguration zwingt (man kennt bisher nur tetraedrische und oktaedrische Ti-Komplexe<sup>[5, 17]</sup>). Bei diesem Vorgang gerät die Ti-Et-Bindung unter den *trans*-Einfluß des brückengebundenen Aluminiums (Abb. 11) und wird dadurch gelockert. Diese Schwächung ist unserer Ansicht nach verantwortlich für die beiden Phänomene der Polymerisation und der Reduktion.

Wir kommen nun auf den aus ESR-Messungen geschlossenen „Elektronendruck“ in Richtung  $\text{Ti} \leftarrow \text{Cl} \leftarrow \text{Al} \leftarrow \text{Et}$  zurück (Abschnitt Ib). Es ist leicht einzusehen, daß die Ti-Et-Bindung um so schwächer sein wird, je größer die Elektronendichte am Ti ist. Solange alle Liganden am Al Chloratome sind, tritt kein solcher „Druck“ auf, und die Ti-Et-Bindung ist relativ stabil. Dies wird beim linksstehenden Reaktionsweg in Abbildung 6, der dem System (a) in Abbildung 9 entspricht, beobachtet. Die Einführung einer oder zweier Äthylgruppen führt zu einer wachsenden Destabilisierung der Ti-Et-Bindung und infolgedessen zur beobachteten Zunahme der Polymerisations- und Reduktionsgeschwindigkeit (Systeme (b) bis (d) in Abbildung 9<sup>[\*]</sup>).

Dieser symbatische Verlauf von Polymerisation und Reduktion ist unserer Ansicht nach ein Hinweis darauf, daß beide Reaktionen bei derselben Komplex-Konfiguration und an der gleichen Stelle des Moleküls auftreten, nämlich an der exocyclischen Ti-Et-Bindung.

#### b) Reduktion

In Abwesenheit von Äthylen braucht nur die Reduktion berücksichtigt zu werden. Der in Abbildung 11 gezeigte oktaedrische Komplex hat eine unbesetzte Koordinationsstelle; ein  $\beta$ -Wasserstoff der Äthylgruppe



A 595.12

Abb. 12. Vorschlagene Konfiguration für die bimolekulare gegenseitige Reduktion zweier Komplexeinheiten.

eines zweiten Komplexes kann, wie in Abbildung 12 dargestellt, diese Position einnehmen. Unter Wasserstoffübertragung von dieser Äthylgruppe auf die andere können so Äthan und Äthylen entstehen, wie experimentell nachgewiesen worden ist<sup>[9, 14]</sup>.  $\text{Ti(IV)}$  wird dabei zu  $\text{Ti(III)}$  reduziert.

Einen ähnlichen Ablauf der Reduktion haben Sinn et al.<sup>[18]</sup> aus Experimenten mit einem vergleichbaren Zirkonium-Komplex, bei welchem eine Zwischenverbindung

[17] F. A. Cotton, J. chem. Educat. 41, 466 (1964).

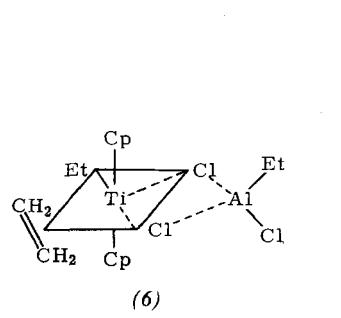
[\*] Mit  $\text{Et}_3\text{Al}$  ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur schon zu hoch; es wird keine Polymerisation beobachtet, vermutlich wegen des Fehlens von  $\text{Ti(IV)}$ .

$\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Zr}$  isoliert werden konnte, formuliert. Bimolekulare Desaktivierung postulierte auch *de Vries*<sup>[19]</sup>. Wir glauben, daß unsere kinetischen Daten (Reaktion zweiter Ordnung für die Reduktion) eine solche Formulierung unterstützen.

### c) Polymerisation

Unter Polymerisationsbedingungen kann Äthylen die sechste, bislang unbesetzte Koordinationsstelle am Ti einnehmen. Die Bedeutung dieser Anlagerung, die für die Äthylenpolymerisation unumgänglich ist, wurde bereits mehrfach eingehend diskutiert<sup>[20]</sup>. Die überzeugendsten Argumente stammen von *Cossee*<sup>[21, 22]</sup> und wurden mit kleineren Modifikationen für die vorliegende Diskussion übernommen.

Äthylen hat eine für die Komplexbildung mit einem Übergangsmetall besonders günstige Elektronenkonfiguration. In Abbildung 13 ist rechts die x-y-Ebene des oktaedrischen Komplexes (6) dargestellt. Das bindende  $\pi$ -Orbital des Äthylen hat in Bezug auf die x-Achse des Komplexes  $\sigma$ -Symmetrie und korrespondiert daher mit dem (leeren)  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Titans. Ebenso korrespondiert das antibindende  $\pi^*$ -Or-



A 595.13

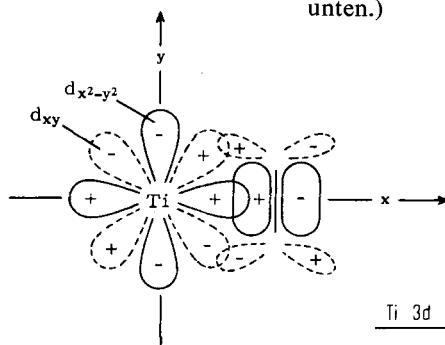


Abb. 13. Links: Der oktaedrische Komplex (6) von  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}\cdot\text{EtAlCl}_2$  mit Äthylen; rechts: Schematische Darstellung der relevanten Orbitale in der x-y-Ebene des Komplexes.

bital des Olefins mit einem Orbital des Titans, nämlich dem (ebenfalls leeren)  $d_{xy}$ - $\pi$ -Orbital ( $\pi$ -Symmetrie in Bezug auf die x-Achse).

Ein Teil der Elektronendichte wird vom bindenden  $\pi$ -Orbital des Äthylen auf das Metall übertragen, wobei die Äthylen-Doppelbindung geschwächt und somit die Polymerisation begünstigt wird.

Bei einem höheren Übergangsmetall kann jedoch das  $d_{xy}$ -Orbital besetzt sein; in diesem Fall würde eine „Rückgabe“ („back-donation“) von Elektronendichte vom Titan auf das Äthylen erfolgen. Dieser Vorgang könnte den Metall-Olefin-Komplex so stabilisieren, daß keine Polymerisation eintritt. Dies ist wahrscheinlich einer der Gründe dafür, daß brauchbare Katalysatoren für die Polymerisation von Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen nur auf der linken Seite des Periodensystems (Darstellung mit langen Perioden) zu finden sind (Ti, V, Cr). Bei diesen Übergangsmetallen ist das  $d_{xy}$ -Orbital leer oder nur

[18] H. Sinn u. E. Kolk, J. organometallic Chem. 6, 373 (1966).

[19] H. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 866 (1961).

[20] J. P. Kennedy u. A. W. Langer, Fortschr. Hochpolymerenforsch., 3, 508 (1964); dort weitere Lit.

[21] P. Cossee, J. Catalysis 3, 80 (1964).

[22] P. Cossee, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 1151 (1966).

teilweise besetzt. Dieses Konzept macht auch verständlich, warum der hier diskutierte Typ der Ziegler-Natta-Katalyse besonders für Äthylen und  $\alpha$ -Olefine geeignet ist, nicht dagegen für manche Vinyl-Monomeren mit elektronenanziehenden Substituenten (z.B. Vinylchlorid, Tetrafluoräthylen). Die Elektronendichte im bindenden  $\pi$ -Orbital des Vinyl-Monomeren wird durch derartige Substituenten herabgesetzt, dadurch nimmt die Neigung zur Koordination an das Metall ab, und eine der wichtigsten Voraussetzungen für diesen Typ der Katalyse ist somit nicht erfüllt.

Die Koordination von Äthylen hat außerdem einen destabilisierenden Einfluß auf die Ti-Et-Bindung, wodurch ebenfalls die Polymerisation begünstigt wird. Dieser Effekt ist am leichtesten anhand einer qualitativen, vereinfachten Molekülorbital-(MO)-Beschreibung des Koordinationsvorganges zu übersehen. Der penta-kordinierte Komplex (eine Leerstelle) besitzt eine Anzahl stabiler, besetzter  $\sigma$ - und  $\pi$ -bindender Orbitale, die das Ti mit den Liganden Cp und Cl verbinden ( $b\sigma$  und  $b\pi$  in Abb. 14).

Ferner liegt das destabilisierte (*trans*-Effekt, „Elektronendruck“) bindende  $\sigma$ -MO ( $\psi_1$ ) vor, welches für die Bindung Ti-Et verantwortlich ist, und welches sicher das energiereichste, besetzte Orbital des Komplexes darstellt. (Die MOs  $\psi_0$  und  $\psi_2$  sind im penta-kordinierten Komplex nicht vorhanden, s. weiter unten.)

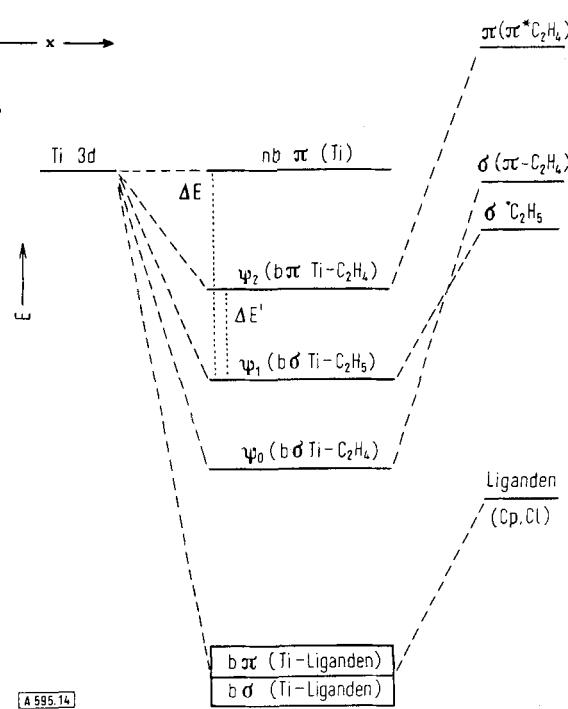


Abb. 14. Vereinfachte qualitative MO-Darstellung des Einflusses der Äthylen-Koordination auf die Festigkeit der Ti-Et-Bindung (antibindende Orbitale nicht dargestellt).

Darüber hinaus weist das Ti ein nichtbindendes  $\sigma$ -Orbital (wegen der Leerstelle) und nichtbindende  $\pi$ -Orbitale auf.

Wenn ein Äthylenmoleköl sich der Leerstelle nähert, bildet sich durch Überlappung des bindenden  $\pi$ -Orbi-

tals des Olefins mit dem bis dahin nichtbindenden Ti- $\sigma$ -Orbital das bindende  $\sigma$ -MO ( $\psi_0$ ). Dieses MO liegt vermutlich energetisch tiefer als das destabilisierte  $\psi_1$  [\*].

Mit der Bildung des  $\pi$ -MOs ( $\psi_2$ ) aus einem bis dahin nichtbindenden Titan- $\pi$ -Orbital und dem antibindenden Äthylen- $\pi^*$ -Orbital (vgl. auch Abb. 13) steht jetzt ein unbesetztes MO zur Verfügung, dessen Energie für einen Elektronenübergang  $\psi_1 \rightarrow \psi_2$  günstig liegt.

Während vor der Koordination des Äthylens die Energie  $\Delta E$  erforderlich war, um ein Elektron durch thermische Anregung von  $\psi_1$  in das nächstgelegene unbesetzte Orbital anzuheben, muß jetzt nur noch die Energie  $\Delta E'$  aufgebracht werden, damit die Äthylgruppe als Radikal verfügbar wird. (Das Konzept der Stabilisierung und Destabilisierung von Übergangsmetall-Alkylbindungen durch Beeinflussung der Energietufe zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten MO ist zuerst von *Chatt* und *Shaw*<sup>[24]</sup> vertreten worden.)

Eine weitere Folge der Koordination des Äthylens ist aus Abbildung 15 zu ersehen. Während das schematische Bild der Atomorbitale in Abbildung 13 keinen zutreffenden Eindruck von den Ausdehnungen und Abständen vermittelt, sind nun hier die Abmessungen von Liganden und Metall näherungsweise maßstabsgetreu gezeichnet (nach *Cossee*<sup>[21]</sup>).

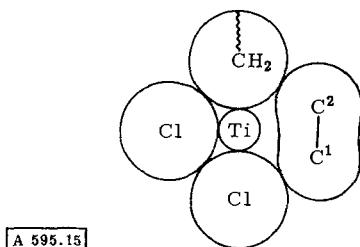


Abb. 15. x-y-Ebene des in Abb. 13 dargestellten Komplexes (6) mit angehert mastabsgetreuer Wiedergabe der Abmessungen von Metall und Liganden (nach *Cossee* [21]).

Die Darstellung macht deutlich, daß diese nur im oktaedrischen (und nicht im tetraedrischen) Komplex mögliche Anordnung der Liganden besonders günstig für eine „*cis*-Wanderung“ der Äthylgruppe (oder einer wachsenden Kette) zum koordinierten Monomeren ist. Schon eine geringe Verschiebung in der x-y-Ebene, die im Bereich der normalen Vibrationsbewegungen liegen könnte, bringt die CH<sub>2</sub>-Gruppe in eine Position mit erheblicher Überlappung mit dem Olefin. (Diesen Gesichtspunkt hat *Cossee*<sup>[22]</sup> auf der Grundlage qualitativer quantenmechanischer Argumente ein-

[\*] Da *Cossee* [21] die Al-Verbindung nur als für die Alkylierung des Titans erforderlich ansah und die Brückenbindungen zum Al nicht weiter berücksichtigte, ist seine Zuordnung der Energien der MOs ( $\psi_1 > \psi_0$ ) vielleicht nicht ganz gerechtfertigt. Dies ist von *Scrocco* [23] kritisirt worden. Der destabilisierende Einfluß der Brücke kann unserer Ansicht nach aber ein ausreichender Grund für die Annahme sein, daß die Energie von  $\psi_1$  höher als die von  $\psi_0$  ist.

[23] *E. Scrocco*, Anmerkung in [21], dort S. 87.

[24] *J. Chatt* u. *B. L. Shaw*, J. chem. Soc. (London) 1959, 705.

gehend behandelt). Die bereits geschwachte Olefin-Doppelbindung bricht, eine neue Ti-C<sup>1</sup>-Bindung wird gebildet, und die Äthylgruppe (oder wachsende Kette) wird an C<sup>2</sup> gebunden. Nach der Umlagerung ist die bis dahin von der Äthylgruppe besetzte Koordinationsstelle frei. Da diese Position in Bezug auf die Al-Brücke die gleiche Konfiguration hat wie die vorher vom Olefin besetzte, kann das Kettenwachstum von neuem beginnen (vgl. Formel (6), Abb. 13).

Es folgt somit, daß bei der Katalyse drei Einflusse zusammenwirken:

1. Destabilisierung der Titan-Alkylbindung durch die alkylierte Al-Brücke und durch die Koordination des Monomeren (Abb. 14);
2. Destabilisierung der Olefin-Doppelbindung durch teilweisen Elektronenübergang vom bindenden  $\pi$ -Orbital zum Titan;
3. günstige sterische Anordnung für die „*cis*-Wanderung“ der Äthylgruppe (oder wachsenden Kette).

Das Zusammenwirken aller drei Bedingungen ist offensichtlich nur in oktaedrischer Umgebung möglich.

In Gegenwart von Äthylen muß aber auch die bimolekulare gegenseitige Desaktivierung der Katalysator-Komplexe berücksichtigt werden, wie in Abschnitt IIc ausgeführt wurde. Dieser Vorgang ist in der in Abbildung 12 gezeigten Weise vorstellbar, wenn man sich ein Wasserstoffatom der CH<sub>3</sub>-Gruppen durch Polyäthylen-Ketten ersetzt denkt. Im Sinne der Polymerisations-Kinetik ist diese gegenseitige Desaktivierung eine echte Kettenabbruchsreaktion, da der reduzierte (tetraedrische) Komplex nicht reaktiviert werden kann. Die Reaktion führt zu einem Polymermolekül mit einer Vinyl-Endgruppe und zu einem gesättigten Molekül.

In Abschnitt IIc wurde gezeigt, daß die gegenseitige Desaktivierung (Reduktion) in Gegenwart von Äthylen erheblich schneller abläuft als im monomer-freien System. Der Grund könnte, wenigstens zum Teil, in der Dissoziationsenergie der C-H-Bindung liegen, die bei einer >CH<sub>2</sub>-Gruppe kleiner als bei einer -CH<sub>3</sub>-Gruppe ist ( $\Delta E \approx 3$  kcal/mol<sup>[25]</sup>). Es ist bekannt, daß diese Energiedifferenz bei anderen Wasserstoffabspaltungen erhebliche Unterschiede in Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien zur Folge hat (z.B. bei der radikalischen Wasserstoff-Übertragung von Toluol bzw. Äthylbenzol zum Polystyrylradikal:  $k_{\text{EISB}}/k_{\text{Tol}} = 4,3$  bei 80 °C;  $\Delta E_a \approx 3-4$  kcal/mol<sup>[26]</sup>). Die  $\beta$ -Ständigkeit der entscheidenden >CH<sub>2</sub>-Gruppe (wachsende Kette) bzw. -CH<sub>3</sub>-Gruppe (Äthylgruppe) zum Metall kann diesen Effekt möglicherweise wesentlich verstärkern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auch die experimentellen Daten uber die Polymerisation mit dem vorgeschlagenen Mechanismus, der die Kombination von exocyclischer Alkylgruppe am Titan und

[25] *J. A. Kerr*, Chem. Reviews 66, 465 (1966).

[26] *G. Henrici-Olivé* u. *S. Olivé*, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 2, 496 (1961); dort weitere Lit.

Leerstelle im Koordinationspolyeder als Reaktionszentrum für Polymerisation und Reduktion vorsieht, in Einklang stehen.

#### IV. Vergleich mit heterogenen Systemen

Es ist in den vorausgehenden Kapiteln festgestellt worden, daß die katalytisch aktive Spezies in den betrachteten homogenen Systemen das Titan ausschließlich als Ti(IV) enthält. Durch Reduktion zum Ti(III) werden die Verbindungen inaktiviert. Andererseits basieren einige der wirksamsten und vielseitigsten technischen Katalysatoren für die Polymerisation von Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen ausdrücklich auf  $\text{TiCl}_3$ .

Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch Symmetriebetrachtungen aufklären. In den hier behandelten Ti(IV)-Verbindungen ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$ ) sind die vier Liganden tetraedrisch um das Titan angeordnet. Nur durch Komplexbildung mit dem Aluminiumalkyl wird eine oktaedrische Umgebung erreicht; eine Reduktion überführt den Ti-Al-Komplex wieder in eine inaktive tetraedrische Konfiguration. Die kristallinen Modifikationen des Titantrichlorids ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) andererseits haben die gemeinsame Eigenschaft, daß die Ti-Atome in oktaedrischen Lücken im Cl-Gitter angeordnet sind<sup>[27]</sup>.

An Oberflächenfehlstellen und besonders an den Seitenflächen z.B. der hexagonalen Kristalle des  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  müssen sich, aus Gründen der Elektroneutralität, Ti-Atome befinden, welche eine unvollständige Koordination aufweisen. Besonders bei solchen Ti-Atomen, welche nur vier Oktaederplätze mit Chlor besetzt haben (2 Cl-Leerstellen), kann die Komplexbildung mit einem Aluminiumalkyl (Brücken) und die Alkylierung des Titans in völlig analoger Weise erfolgen, wie dies

[27] E. J. Arlman, J. Catalysis 3, 89 (1964).

in Abbildung 6 für  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  beschrieben wurde. (Die beiden Cp-Gruppen müssen lediglich durch Chloratome ersetzt gedacht werden.) Unseres Erachtens sind gerade diese Ti-Zentren mit zwei Leerstellen im wesentlichen für die Aktivität der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  verantwortlich. (Vgl. dazu auch<sup>[41]</sup>.) Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit behandelten löslichen Systemen ist bei den heterogenen Katalysatoren die oktaedrische Umgebung des Titans von vornherein durch die Kristallstruktur gewährleistet. Dieser Vergleich von heterogenen und homogenen Systemen zeigt besonders deutlich die Wichtigkeit der Symmetrie des Ligandenfeldes um das Übergangsmetallatom für die katalytische Aktivität, während andererseits die Wertigkeit des Metalls von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint.

#### V. Experimentelles

Käufliches  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (Fluka) wurde mehrmals aus Methylenchlorid umkristallisiert;  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  stellten wir nach Long und Breslow dar<sup>[15]</sup>. Die benutzten Aluminiumalkyle stammten von Schering, Bergkamen. Die Katalysatordarstellung und -alterung, ebenso wie die magnetischen Messungen, wurden im Vakuum oder unter Argon durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einer Gouyschen Waage bestimmt. Für die ESR-Messungen diente ein Varian V-4502-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylen wurde bei konstantem Druck gemessen. Wir verwendeten eine ähnliche Apparatur wie Schnecko et al.<sup>[28]</sup>.

*Wir danken Herrn W. Hess für seine umsichtige und gewissenhafte Hilfe bei der Durchführung der Experimente.*

Eingegangen am 5. Juni 1967 [A 595]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

[28] H. Schnecko, M. Reinmüller, K. Weirauch, W. Lintz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 69, 105 (1963).