

Eine bemerkenswerte Anordnung, die von der σ - oder π -gebundener Cyclopentadienyl-Ringe im Bis(η -cyclopentadienyl)bis(σ -cyclopentadienyl)titan(IV)^[3] und (σ -Cyclopenta-2,4-dien-1-yl)tris(η -cyclopentadienyl)zirkonium(IV)^[4] völlig abweicht, weist der dritte Cyclopentadienyl-Ring in (3) auf. Er ist als Anion vom Zr(IV)⁶ gelöst und im Gitter symmetrisch zwischen zwei benachbarten Zirkonium-Zentren angeordnet (Abb. 2). Für die Cyclopentadienyl-Ringe von (3) sind im ¹H-NMR-Spektrum Singulets bei δ =6.62, 5.33 und 5.27 ppm im Verhältnis 1 : 1 : 1 erkennbar. Die Verbindung hat ein Dipolmoment von 5.4 Debye. Ein ESR-Signal fehlt.

Die in Kohlenwasserstoffen lösliche, völlig halogenfreie Verbindung (3) inseriert α -Olefine und 1,3-Diene zu Verbindungen, deren Strukturen wir noch nicht aufgeklärt haben.

Die halogenhaltigen Verbindungen (1) und (2) reagieren mit α -Olefinen und 1,3-Dienen bei Zusatz von überschüssigem Triethylaluminium und besonders bei Zusatz von Triethylaluminium, dem Wasser zugefügt wurde, unter Enthalogenie- rung und vermutlich unter Bildung von Alumoxanen^[5] zu sehr aktiven homogenen Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen, besonders von Ethylen.

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 522a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55466-98-3 / (2): 56379-20-5 / (3): 60260-47-1.

- [1] W. Kaminsky, J. Kopf u. G. Thirase, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1531.
- [2] W. Kaminsky u. H.-J. Vollmer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 438.
- [3] F. W. Siegert u. H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 20, 141 (1969).
- [4] V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy u. Y. T. Struchkov, Chem. Commun. 1970, 475.
- [5] G. B. Sakharovskaja, N. N. Korneyev, A. F. Popov, K. J. Larikov u. A. T. Zhigachi, Zh. Obshch. Khim. 34, 3478 (1964).

Halogenfreie lösliche Ziegler-Katalysatoren für die Ethylen-Polymerisation. Regelung des Molekulargewichtes durch Wahl der Reaktionstemperatur^[**]

Von Arne Andresen, Hans-Günther Cordes, Jens Herwig, Walter Kaminsky, Alexander Merck, Renke Mottweiler, Joachim Pein, Hansjörg Sinn und Hans-Jürgen Vollmer^[*]

Katalysatorsysteme, die auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-chlorid mit Alkylaluminiumchloriden oder Trial-

kylaluminium entstehen, polymerisieren Ethylen. Ihre Aktivität nimmt im allgemeinen mit fallendem Chlorgehalt ab, die Geschwindigkeit ihrer Reduktion nimmt in gleicher Richtung zu^[1]. Analoge Zr-Verbindungen, die bei Raumtemperatur nicht reduziert werden, zeigen keine Polymerisationsaktivität^[2].

Kürzlich wies D. S. Breslow darauf hin, daß die Aktivität der bekannten homogenen chlorhaltigen Systeme auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV) durch Wasserzusatz gesteigert wird^[3]. In völlig chlorfreien Systemen wird weder NMR- noch UV-spektroskopisch^[4], erst recht nicht kryoskopisch^[5], eine Komplexbildung zwischen Titan- oder Zirkonium-Verbindung und Trialkylaluminium beobachtet, während bei Vorhandensein von einem Chloratom pro Übergangsmetallatom [ausgehend vom Bis(cyclopentadienyl)methyltitan(IV)-monochlorid] eine nahezu vollständige Komplexbildung eintritt^[6].

Überraschenderweise zeigten jedoch nicht nur die halogenarmen, sondern auch die halogenfreien Systeme β - (sehr viel langsamer auch α -)Wasserstoffübergang unter Bildung von Dimetallalkanen^[7]. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung einer solchen Reaktion in Gegenwart von Ethylen wurde eine schwache, aber sehr lange anhaltende Insertion von Ethylen unter Bildung von Polyethylen beobachtet^[4b]. Zusätze von Spuren Chlorid in Form von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-chlorid erniedrigten die Polyethylen-Ausbeute, lösten die bekannten Reduktionsreaktionen in der erwarteten Größenordnung aus und beschleunigten sie^[8]. Dagegen stieg die Ausbeute auf 600 000 g Polyethylen/g Titan und die Aktivität auf 400 000 g Polyethylen/g Titan und Stunde, wenn zu Dialkylbis(cyclopentadienyl)titan(IV) [Alkyl z. B. Methyl] in Gegenwart von Ethylen ein Äquivalent Trimethyl- oder Triethylaluminium gegeben wurde, dem zuvor Wasser zugesetzt worden war (vgl. Tabelle 1 und Beispiel 1).

Interessanterweise können auch die auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV) entstehenden Verbindungen, die keine Polymerisationsaktivität zeigen – auch wenn es sich um völlig enthalogenierte Folgeprodukte handelt^[9] – durch Zusatz von mit Wasser vorbehandeltem Trialkylaluminium zu sehr aktiven Polymerisationskatalysatoren werden. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß bei fast konstant bleibender Aktivität durch Wahl der Reaktionstemperatur Produkte mit relativen Molekülmassen zwischen einigen Mil-

Tabelle 1. Ethylen-Polymerisation mit dem System Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(IV), Trimethylaluminium und Wasser.

| Polyethylen-Ausbeute [g/Liter] | Zeit [h] | Temp. [°C] | Titan-Konzentration [mol/Liter] | Wasser-Zusatz [mol/Liter] | Relative Molekülmasse (viskosimetrisch) |
|--------------------------------|----------|------------|---------------------------------|---------------------------|---|
| 33.6 | 112 | 21 | $7 \cdot 10^{-4}$ | $< 0.25 \cdot 10^{-3}$ | 3800 000 |
| 43.2 | 1.5 | 21 | $7 \cdot 10^{-4}$ | $4.6 \cdot 10^{-3}$ | 200 000 |
| 57.6 | 1.5 | 50 | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $4.6 \cdot 10^{-3}$ | 90 000 |
| 34.2 | 1.5 | 12 | $1.1 \cdot 10^{-6}$ | $7.5 \cdot 10^{-3}$ | — |

[*] Dipl.-Chem. A. Andresen, Dipl.-Chem. H.-G. Cordes, Dipl.-Chem. J. Herwig, Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. A. Merck, Dr. R. Mottweiler, Dipl.-Chem. J. Pein, Prof. Dr. H. Sinn [*], Dipl.-Chem. H.-J. Vollmer Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Abteilung für Angewandte Chemie Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

[**] Teil eines Vortrages beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg, März 1976. – Die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen haben zu Patentanmeldungen geführt. Etwaige Lizenzannahmen wurden aus Anlaß des 70. Geburtstages von Franz Patat der Hansischen Universitätsstiftung gewidmet. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten.

lionen und einigen Hundert erzeugt werden können (Tabelle 2).

Vorläufige Versuche zeigen eine maximale Aktivität bei einem Al : H₂O-Verhältnis von 2 : 1 bis 5 : 1. Offenbar reagieren Wasser und Trialkylaluminium miteinander, denn die Aktivität verschwindet, wenn das Al:H₂O-Verhältnis unter 1 : 3 sinkt, also alle Alkylgruppen hydrolysiert werden. Die Bildung von Alumoxanen ist zu vermuten^[10].

Alterungsvorgänge wurden nicht beobachtet, insbesondere auch keine Reduktion, die den Verhältnissen bei halogenhaltigen Systemen vergleichbar wäre.

Tabelle 2. Molekulargewichtsregelung durch Wahl der Temperatur bei der Ethylen-Polymerisation mit Tri(cyclopentadienyl)zirconium-Aluminiumverbindungen.

| Polyethylen-Ausbeute [g/Liter] | Zeit [h] | Temp. [°C] | Zirconium-Konzentration [mol/Liter] | Relative Molekülmasse (viskosimetrisch) |
|--------------------------------|----------|------------|-------------------------------------|---|
| 81 | 64 | 50 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 1 500 000 |
| 45 | 48 | 60 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 363 000 |
| 45 | 64 | 70 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 225 000 |
| 90 | 88 | 80 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 40 000 |
| 80 | 64 | 90 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | Öle und Wachse [a] |

[a] Vorwiegend α -Olefine der Summenformel $C_{2n}H_{4n}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$).

Vermengt man die Lösung des Katalysators mit Polyethylen und zieht das Lösungsmittel ab, so findet nach Zutritt von Ethylen „Gasphasenpolymerisation“ statt (siehe Beispiel 2).

Spektroskopisch beobachten wir, daß durch Zugabe von Trimethylaluminium (optisch leer) zu Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(IV) (Abb. 1 a, Kurve A₁) in Abwesenheit von Ethylen das Spektrum – abgesehen von Verdünnungseffekten (Kurve A₂) – nicht verändert wird. Zugabe von mit Wasser behandeltem Trimethylaluminium in Abwesenheit von Ethylen führt zu einem langsamen Abbau der Ausgangsverbindung (Kurve A₃).

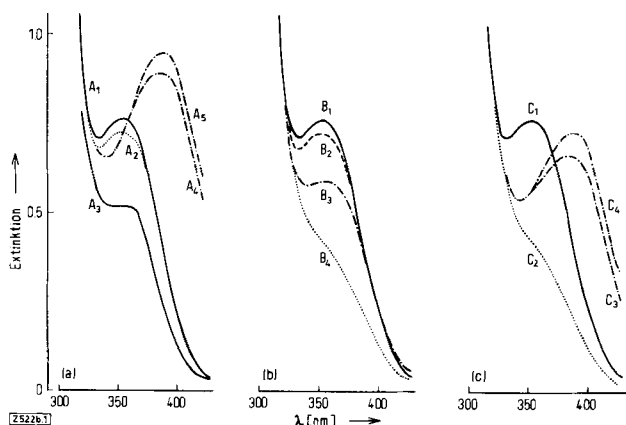


Abb. 1. UV-spektroskopische Aufnahmen (Gerät: Cary 14). a) Kurve A₁: 1.5 mmol Cp₂Ti(CH₃)₂/Liter Toluol. Kurve A₂: A₁ + 14.4 mmol Al(CH₃)₃/Liter Toluol. Kurve A₃: A₁ + mit H₂O behandeltes Al(CH₃)₃ (14.4 mmol/Liter). Aufnahme nach 25 min. Kurve A₄: A₃ in Gegenwart von Ethylen. Aufnahme nach 5 min. Kurve A₅: A₄, Aufnahme nach 25 min. b) Kurve B₁: 1.5 mmol Cp₂Ti(CH₃)₂/Liter Toluol (= Kurve A₁). Kurve B₂: B₁ + Sättigung mit Propylen. Kurve B₃: B₂ + mit H₂O behandeltes Al(CH₃)₃ (14.4 mmol/Liter). Kurve B₄: B₃ nach 5 min. c) Kurve C₁: 1.5 mmol Cp₂Ti(CH₃)₂/Liter Toluol (= Kurve A₁). Kurve C₂: C₁ + mit H₂O behandeltes Al(CH₃)₃ (14.4 mmol/Liter) + Sättigung mit Propylen. Aufnahme nach 5 min (= Kurve B₄). Kurve C₃: C₂, Propylen abgezogen und Ethylen aufgepreßt. Aufnahme nach 7 min. Kurve C₄: C₃, Aufnahme nach 16 min.

Geschieht die Zugabe dagegen in Anwesenheit von Ethylen, so entsteht im Verlauf einiger Minuten eine langwelliger absorbierende Spezies mit einem Bandenmaximum bei 390 nm (Kurven A₄ und A₅). Die Bildungsgeschwindigkeit der durch $\lambda_{\max} = 390$ nm charakterisierten Verbindung hängt stark von der Konzentration der Reaktionspartner ab.

Gibt man das mit Wasser vorbehandelte Trimethylaluminium in Gegenwart von Propylen zu (Abb. 1 b), so wird ein Abbau der Ausgangsverbindung beobachtet. Polypropylen haben wir nicht gefunden. Abziehen und Verdrängung des Propylens durch Ethylen läßt das Maximum bei 390 nm entstehen und führt zur Polymerisation des Ethylens. Die Bande bei 390 nm bildet sich also nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von halogenfreier Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-Verbindung, mit Wasser behandeltem Trialkylaluminium und Ethylen (Abb. 1 c).

Arbeitsvorschriften

Beispiel 1: Bei 12°C wurden in einen stopfbuchslosen 1-Liter-Rührautoklaven nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol $4 \cdot 10^{-3}$ mol Trimethylaluminium und $2.3 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser gegeben. Anschließend wurden $3.7 \cdot 10^{-7}$ mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(IV) zugefügt und 8 bar Ethylen aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyethylen abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 11.4 g. Aktivität: $1.11 \cdot 10^6$ mol Ethylen pro mol Ti-Verbindung und 1.5 Std. (= 644 000 g Polyethylen/g Titan und 1.5 Std. = 430 000 g Polyethylen/g Titan und Stunde).

Beispiel 2: In einen stopfbuchslosen 1-Liter-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 2 g gerührtem Polyethylen (MG = 200 000) bei 21°C Wandtemperatur $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(IV) in 1 ml Toluol, $5.2 \cdot 10^{-3}$ mol Trimethylaluminium in 5 ml Toluol und $2.6 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser gegeben. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 8 bar Ethylen aufgepreßt. Der Ethylen- druck, der während der Polymerisation bis auf 4 bar sank, wurde von Zeit zu Zeit wieder auf 8 bar erhöht. Die Geschwindigkeit der Ethylenaufnahme sank innerhalb der ersten Stunden auf einen offenbar diffusionsbestimmten Wert (etwa die Hälfte des Anfangswertes) und blieb dann konstant. Da ein Rühren nicht mehr möglich war, wurde die Reaktion nach 48 Stunden abgebrochen. Es hatten sich 49 g Polyethylen gebildet. Viskosimetrisch wurde eine relative Molekülmasse von etwa $4 \cdot 10^6$ bestimmt.

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 522 b]

CAS-Registry-Nummern:

Cp₂Ti(CH₃)₂: 1271-66-5 / Al(CH₃)₃: 75-24-1 / Polyethylen: 9002-88-4 / Ethylen: 74-85-1.

- [1] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc. 81, 81 (1959); W. P. Long, ibid. 81, 5312 (1959); F. Patat u. H. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958); G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 105 (1971); K. Meyer u. K. H. Reichert, Angew. Makromol. Chem. 12, 175 (1970).
- [2] H. Sinn u. E. Kolk, J. Organomet. Chem. 6, 373 (1966).
- [3] W. P. Long u. D. S. Breslow, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 463; K. H. Reichert u. K. R. Meyer, Makromol. Chem. 169, 163 (1973).
- [4] a) H. Sinn, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1962; b) R. Mottweiler, Dissertation, Universität Hamburg 1975; c) J. Zeysing, Dissertation, Universität Hamburg 1975.
- [5] W. Kaminsky u. H. Sinn, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 424.
- [6] J. P. Kennedy, N. V. Desai u. S. Sivarappa, J. Am. Chem. Soc. 95, 6386 (1973).
- [7] E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinät u. H. Sinn, Makromol. Chem. 134, 1 (1970).
- [8] P. Raulinät, unveröffentlichte Ergebnisse, Hamburg 1975 (DFG-Forschungsvorhaben Si 44/17).
- [9] Siehe [5], dort Verbindung 10a aus Schema 2.
- [10] G. B. Sakharovskaja, N. N. Korneyev, A. F. Popov, K. J. Larikov u. A. T. Zhigachi, Zh. Obshch. Khim. 34, 3478 (1964).

Polarogramm und Reaktionen eines kurzlebigen Oxidationsproduktes des Carbonat-Ions

Von Michael Grätzel, Arnim Henglein, Rainer Scheerer und Peter Toffel¹

Polarographische Ströme freier Radikale lassen sich im 10⁻⁵-s-Bereich beobachten, wenn man die Radikale durch einen kurzen Puls energiereicher Strahlung in der Nähe einer Quecksilbertropfelektrode in einer Lösung erzeugt^[1, 2]. In Abhängig-

[*] Dr. M. Grätzel, Prof. Dr. A. Henglein, Dipl.-Chem. R. Scheerer, Dipl.-Chem. P. Toffel
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie
Glienicke Straße 100, D-1000 Berlin 39