

Die stereospezifische Polymerisation von Propylen: Ein Überblick 25 Jahre nach ihrer Entdeckung^[**]

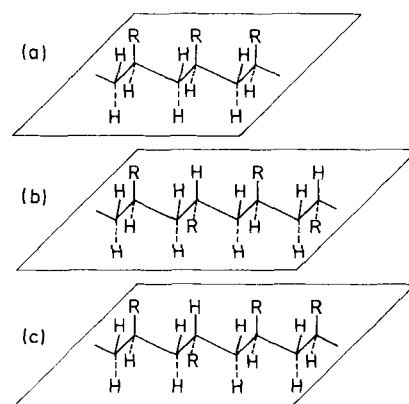
Von Piero Pino und Rolf Mülhaupt^[*]

1955 berichteten *Natta* und seine Mitarbeiter vom Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano^[1] über die Eigenschaften hochkristallinen Polypropylens und anderer Poly- α -olefine, die zumindest in längeren Abschnitten der Hauptkette über Kohlenstoffatome der gleichen absoluten Konfiguration verfügen (isotaktische Poly- α -olefine). Die Entdeckung der neuen kristallinen Polymere wurde schon in jener Zeit als „revolutionary in its significance“^[2] erkannt und eröffnete eine neue Epoche der Polymerwissenschaft und Polymertechnik. Kristallines isotaktisches Polypropylen fand infolge seines relativ hohen Schmelzpunktes und seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften weite Verbreitung auf vielen Anwendungsgebieten der Kunststoffe. – 25 Jahre nach dieser Veröffentlichung wird ein Überblick über die weiteren Entwicklungen bei der stereospezifischen Polymerisation von Propylen gegeben, und es werden die teilweise noch offenen Fragen nach der Struktur der katalytischen Zentren und nach dem Reaktionsmechanismus diskutiert, der die Bildung von praktisch vollständig stereoregulärem Polypropylen bewirkt.

1. Historischer Hintergrund

Staudinger^[3] wies als erster darauf hin, daß durch radikalische Polymerisation hergestellte Vinylpolymere nicht kristallin sind, und führte diesen Befund auf die Bildung einer großen Zahl von Diastereomeren des linearen Makromoleküls zurück. *Marvel* et al.^[4] versuchten als erste, stereoreguläre Makromoleküle zu synthetisieren, doch konnten sie keine Unterschiede zwischen den mit optisch aktiven und den mit nicht chiralen radikalischen Initiatoren hergestellten Polymethylmethacrylaten feststellen. Erst *Schildknecht* et al.^[5] erhielten durch kationische Polymerisation unter verschiedenen Bedingungen zwei Arten von Polyvinylethern – darunter eine kristalline. Leider scheinen sie die Veröffentlichung von *Bunn*^[7] nicht gekannt zu haben, der schon 1942 eine helicale Konformation für die Hauptkette von Vinylpolymeren mit

sterisch äquivalenten Monomereinheiten postulierte. So nahmen sie auf der Suche nach den möglichen Strukturen von stereoregulären Vinylpolymeren (vgl. Schema 1) für Polyvinylether im kristallinen Zustand eine planare Zickzack-Konformation an, wie sie von linearen Paraffinen bekannt war.



Schema 1. Planare Zickzack-Konformation der Hauptkette von Vinylpolymeren mit unterschiedlicher Stereoregularität. a) Isotaktische Kette [1], b) syndiotaktische Kette [6], c) ataktische Kette [6].

[*] Prof. Dr. P. Pino, Dipl. chem. R. Mülhaupt
ETH Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium
Universitätsstraße 6, CH-8006 Zürich (Schweiz)

[**] Wesentliche Teile dieses Beitrags wurden am 8. Juni 1979 in Frankfurt am Main bei der Hoechst AG und am 14. Juli 1980 in Berlin bei der Tagung des GDCh-Ortsverbandes vorgetragen.

Um starke sterische Wechselwirkungen zwischen den relativ sperrigen Seitengruppen zu vermeiden, schlugen sie alternierende (*R*)- und (*S*)-Konfiguration für die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hauptkette vor. 1950 synthetisierte Morton^[8] mit seinen „Alfin“-Katalysatoren hochmolekulares Polystyrol, ohne jedoch die Struktur zu untersuchen. 1956, nachdem Natta et al.^[1] isotaktisches Polystyrol erhalten und identifiziert hatten, zeigte Williams^[9], daß auch Mortons Polystyrol isotaktisch war, d. h. daß alle asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hauptkette gleiche absolute Konfiguration haben.

Natta et al. begannen 1952 ihre Arbeit auf dem Polyolefingebiet als Folge eines Berichtes von Ziegler^[10] über die Synthese von relativ niedermolekularem Polyethylen durch Reaktion von Ethylen mit Trialkylaluminiumverbindungen. Nach Nattas Ansicht sollte Zieglers „Aufbaureaktion“, bei welcher sich das Monomer zwischen ein Metallatom und die wachsende Polymerkette einschleibt, eine weitaus bessere Kontrolle der Polymerisationsreaktion ermöglichen, als dies bei der ionischen und radikalischen Polymerisation zu erreichen ist. Bei diesen Reaktionen wurde damals allgemein angenommen, daß das Monomer sich an das freie Ende der wachsenden Polymerkette addiert.

Ende 1953, als Ziegler^[11] die Synthese von hochmolekularem Polyethylen durch Zusatz von Übergangsmetallverbindungen (z. B. TiCl_4) zum Alkylaluminium-Katalysator entdeckte, waren kinetische Untersuchungen über die „Aufbaureaktion“ mit Alkylaluminiumverbindungen bereits in Nattas Laboratorium im Gange. Natta interpretierte den Effekt von Übergangsmetallhalogeniden bei der „Aufbaureaktion“ durch eine Aktivierung der Ethylenmoleküle vor der Insertion, so daß das Kettenwachstum erheblich beschleunigt wird, während die Geschwindigkeit der Kettenabbruchreaktionen im wesentlichen unverändert bleibt. Er nahm an, daß dieses Prinzip auch bei der Polymerisation von Propylen gelten könnte und versuchte, mit den neuen „metallorganischen Mischkatalysatoren“ von Ziegler lineares Polypropylen zu synthetisieren. Lineare Polymere aus Propylen waren damals noch völlig unbekannt, und man glaubte, daß sie möglicherweise elastomere Eigenschaften wie Polyisobutylene aufweisen könnten^[12]. Bereits bei den ersten Experimenten im März 1954 erhielten Natta et al. mit $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Katalysatoren gummiähnliche Polymere aus Propylen. Die Produkte waren jedoch nicht homogen, sondern enthielten auch einige feste weiße Partikel. Eine Fraktionierung durch Lösungsmittelextraktion ergab überraschenderweise vier

sehr verschiedenartige Fraktionen^[13]. Die erste Fraktion war ölig und in Aceton löslich, die zweite gummiartig und etherlöslich, die dritte eine teilweise kristalline, in siedendem Heptan lösliche Festsubstanz und die vierte schließlich ein in siedendem Heptan unlösliches weißes hochkristallines Pulver (ca. 30% des gesamten Polymers) mit einem Schmelzpunkt über 160 °C. Diese Reihe von Lösungsmitteln und die gewählten Extraktionsbedingungen bewirken eine sehr effiziente Trennung von Polymeren mit unterschiedlicher Stereoregularität, was in jüngster Zeit ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Abb. 1^[17], vgl. auch Abb. 2).

Anfänglich führte man die Unterschiede auf verschiedenes mittleres Molekulargewicht zurück, doch konnte durch thermischen Abbau kristalliner Fraktionen gezeigt werden, daß auch niedermolekulare Polymere kristallin sein können^[14]. Röntgen-Strukturanalyse und Dichtemessungen des kristallinen Produkts ergaben, daß die Hauptkette im Festzustand keine planare Zickzack-Konformation, sondern vermutlich eine 3₁-helicale Konformation hat^[15]. IR-Spektren der kristallinen und amorphen Fraktion waren in Lösung und in der Schmelze praktisch identisch; dies weist auf das ausschließliche Vorhandensein von Kopf-Schwanz-Verknüpfungen in beiden Fraktionen hin^[1]. Auf der Basis von IR- und Röntgen-Daten konnte die Struktur von isotaktischem Polypropylen innerhalb weniger Monate aufgeklärt werden^[16].

Anfang der fünfziger Jahre wurde in anderen Laboratorien^[17–20] Propylen mit Übergangsmetalloxiden polymerisiert, doch erhielt man nur geringe Mengen einer nicht klebrigen Fraktion. Wahrscheinlich schien es aus diesem Grund nicht sehr lohnend, viel Zeit in die Strukturaufklärung zu investieren. Außerdem wurden in einem Fall IR-Spektren der Polymerfilme nur bei Raumtemperatur aufgenommen und nicht korrekt interpretiert^[19,20]; Röntgen-Strukturuntersuchungen wurden nicht durchgeführt. Im anderen Fall^[17,18] erhielt man oft als Hauptprodukt ein Copolymer aus Propylen und Ethylen, das wahrscheinlich durch Metathese aus Propylen entstanden war. Einige Homopolymere charakterisierte man zwar IR-spektroskopisch und mit Röntgenmethoden, interpretierte aber ihre Struktur nicht korrekt^[18]. Es war Nattas Gruppe^[21], die 1955 erstmals die Existenz von isotaktischem Polypropylen in den mit CrO_3 -Trägerkatalysatoren hergestellten Polymeren nachwies. Dazu wurden die für einen unabhängigen Strukturbeweis unzureichenden Daten der so erhaltenen sehr kleinen Mengen nicht klebrigen Polymers mit den vorhandenen Daten von Polypropylenfraktionen verglichen, die mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt worden waren.

2. Entwicklung der Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen

Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von Propylen sind Reaktionsprodukte aus Titanhalogeniden und Alkylaluminiumverbindungen. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl anderer katalytischer Systeme untersucht, um Patentverletzungen zu vermeiden oder um besseren Einblick in den Mechanismus der Polymerisationsreaktion zu gewinnen.

Wir werden zunächst einen Überblick über die Entwicklung der klassischen Zieglerschen „metallorganischen

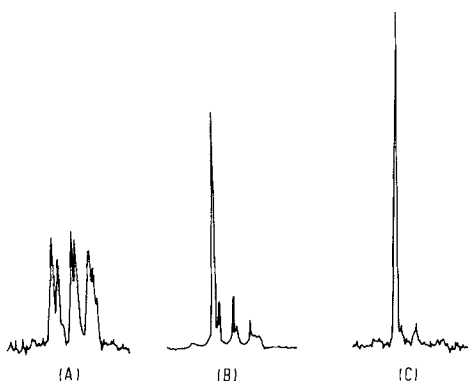


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von Polypropylenfraktionen, die durch Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln erhalten wurden. (A) Acetonunlösliche, etherlösliche Fraktion; (B) etherunlösliche, heptanlösliche Fraktion; (C) heptanunlösliche Fraktion (Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol).

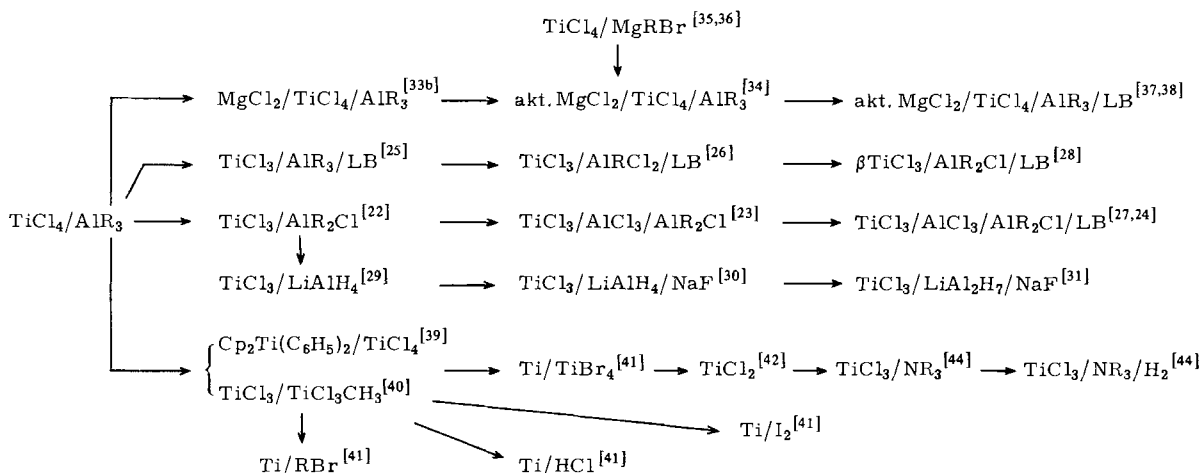
Mischkatalysatoren“ aus Titanhalogeniden und Alkylaluminiumverbindungen geben und anschließend kurz auf andere Katalysatorsysteme eingehen, die sich ebenfalls zur Synthese von isotaktischem Polypropylen eignen. Vollständigkeit wurde dabei nicht angestrebt.

2.1. Entwicklung der klassischen Katalysatorsysteme auf Titanbasis

Schema 2 gibt einen Überblick über die Entwicklung von Katalysatoren ausgehend vom ursprünglich von Ziegler^[11] vorgeschlagenen System aus TiCl_4 und AlR_3 . In Schema 3 sind katalytische Systeme zusammengestellt, die sich von

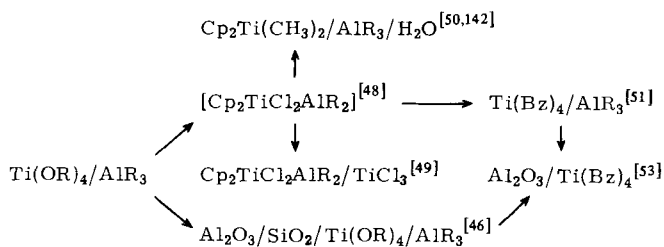
Razuvaev et al.^[25] konnten erstmals zeigen, daß Lewis-Basen die Aktivität von Katalysatoren auf TiCl_3 -Basis erhöhen. Coover et al. erhielten aus TiCl_3 , AlRCl_2 und Lewis-Basen ebenfalls aktive Katalysatorsysteme von hoher Stereospezifität^[26]. Später gelang es, durch Behandeln des Reaktionsproduktes aus TiCl_4 und AlRCl_2 mit Lewis-Basen (vorzugsweise Ethern) ein TiCl_3 -Präparat mit sehr großer Oberfläche herzustellen, das stark erhöhte Aktivität und hohe Stereospezifität zeigte^[27, 28].

Eastman Kodak^[29-31] entwickelte Katalysatoren des gleichen Typs, die bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) arbeiten. Dazu wurde TiCl_3 mit LiAlH_4 umgesetzt^[29] und die Ak-



Schema 2. Entwicklung von Heterogenkatalysatorsystemen auf Titanbasis für die Polymerisation von Propylen. LB = Lewis-Base.

Ti(OR)_4 und AlR_3 ableiten. Der erste bedeutende Fortschritt^[22] resultierte aus Nattas Intuition, daß die Stereospezifität mit der Regularität der Oberfläche des Heterogenkatalysators eng verbunden ist. Anstatt den Katalysator aus TiCl_4 und Trialkylaluminium herzustellen, wurde kristallines TiCl_3 , aus TiCl_4 durch Reduktion mit Wasserstoff oder Aluminium zugänglich, in Kohlenwasserstoffen suspendiert und mit Trialkylaluminium oder Dialkylaluminiumchlorid umgesetzt. Auf diese Weise gelang es, den Anteil von isotaktischem Polypropylen im Produkt von 30 bis auf etwa 90% zu erhöhen.



Schema 3. Entwicklung von Katalysatorsystemen auf Titanbasis für die Polymerisation von Propylen. Bz = Benzyl.

Eine weitere Verbesserung dieses Katalysatortyps gelang der Esso Research and Engineering Company^[23]: Anstelle von reinem TiCl_3 wurde eine feste Lösung von AlCl_3 in TiCl_3 verwendet. Die durch Reaktion dieser fein gemahlene Festsubstanz mit Alkylaluminium erhaltenen Katalysatoren waren wesentlich aktiver als ihre Vorgänger. Zusatz von Lewis-Basen (z. B. ungesättigten Carbonsäureestern) zu kristallinem TiCl_3 steigerte den Anteil an isotaktischem Polymer bis auf ca. 95%^[24].

tivität durch Zusatz von NaF erhöht^[30]. Der beste Katalysator dieser Art scheint aus einer Mischung von TiCl_3 , LiAl_2H_7 und NaF^[31] zu bestehen.

Parallel zu diesen Entwicklungen wurde mehrfach versucht, TiCl_4 auf Trägermaterialien aufzubringen. Zuerst verwendete man klassische, in der Heterogenkatalyse gebräuchliche Träger mit großer Oberfläche, z. B. SiO_2 ^[33a] oder MgCl_2 ^[33b]. Einen größeren Erfolg brachte jedoch erst aktiviertes MgCl_2 ^[34-38].

Weniger bedeutend in industrieller Hinsicht, doch sehr interessant für das Verständnis der Beschaffenheit katalytischer Zentren, sind Katalysatoren, die ausschließlich Titan als Metallkomponente enthalten. Zwei Arbeitsgruppen^[39, 40] entwickelten unabhängig voneinander solche Katalysatoren für die Polymerisation von Propylen, indem sie $\text{Cp}_2\text{Ti(C}_6\text{H}_5)_2$ mit TiCl_4 reagieren ließen^[39] oder indem sie TiCl_3CH_3 zu einer Mischung von TiCl_3 und TiCl_3CH_3 ^[40] zersetzten. Später wurden Katalysatoren durch Reaktion von Titan mit TiBr_4 ^[41], mit Alkylchloriden^[41], mit Chlorwasserstoff^[41] oder mit Iod^[41] hergestellt. Auch TiCl_2 ^[42] und mit tertiären Aminen oder mit tertiären Aminen und Wasserstoff behandeltes TiCl_3 ^[43-45] wurden als Katalysatoren vorgeschlagen, doch sind sie nur schwach aktiv.

Bei den ursprünglichen Zieglerischen Katalysatoren waren besonders die löslichen, zumeist halogenfreien Katalysatorsysteme Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[50] (Schema 3). Mit den hochaktiven Katalysatoren aus $\text{Cp}_2\text{Ti(CH}_3)_2/\text{AlR}_3/\text{H}_2\text{O}$ ^[142] wurden die bisher höchsten Katalysatorleistungen bei der Synthese von linearem Polyethylen [6×10^4 g Polyethylen/(g Ti \times h \times atm)] erhalten, doch erwies sich so erzeugtes Polypropylen als vollständig ataktisch (Abb. 2B).

Bei der Entwicklung halogenfreier Katalysatoren fand man Homogenkatalysatoren aus $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4/\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[51], welche Organometallkomplexe mit relativ hohen Molekulargewichten bilden^[52]. Diese Komplexe können Propylen und andere α -Olefine zu Produkten mit kleinem Anteil isotaktischen Polymers polymerisieren.

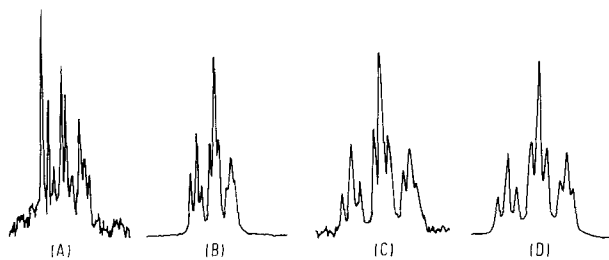
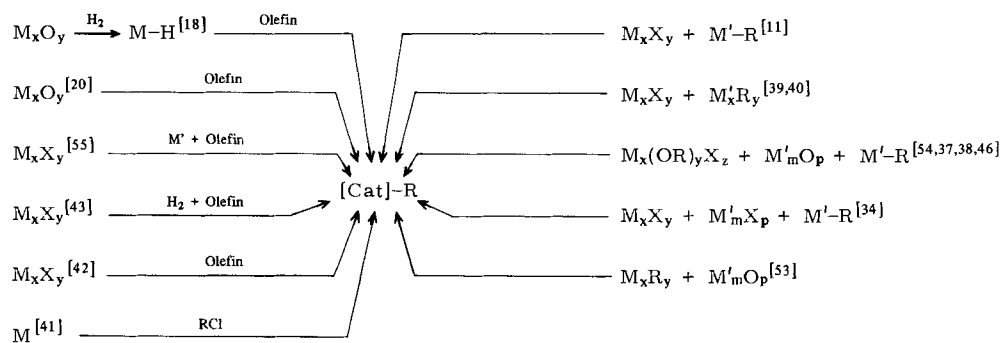


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von etherlöslichen Polypropylenen. (A) Hergestellt mit $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ /Ethylbenzoat [176]; (B) hergestellt mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ [142]; das Produkt wurde freundlicherweise von Prof. Sinn zur Verfügung gestellt; (C) ataktisches Polymer, das durch Epimerisierung von isotaktischem Polypropylen mit Pd-Katalysatoren bei 270°C hergestellt wurde (U. W. Suter, unveröffentlicht); (D) berechnetes Spektrum von ataktischem Polypropylen mit einer Bernoulli-Verteilung (der Molenbruch der m-Diaden im Gleichgewicht ist 0.48).

2.2. Wege zur Herstellung stereospezifischer Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation

In Schema 4 sind die wichtigsten Wege skizziert, die man zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von linearem Polyethylen und von stereoregulären Poly- α -olefinen beschränkt hat. Auf der rechten Seite des Schemas sind Katalysatorsysteme zusammengefasst, die prinzipiell aus mehr als einer Art Metall bestehen. Neben den typischen Ziegler-Katalysatoren $\text{M}_x\text{X}_y/\text{M}'_m\text{R}_n$ ^[11] (M = Übergangsmetall, M' = Hauptgruppenmetall, X = Halogen) wurden Oxide^[46] und Halogenide^[34, 54] von Hauptgruppenmetallen als Träger für diese Katalysatoren verwendet. Weiterhin benutzte man Katalysatoren auf Basis von Organoübergangsmetallverbindungen in Kombination mit einem Halogenid des gleichen Metalls^[39, 40] (wie dies für Titankatalysatoren in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde) oder mit einem Hauptgruppenmetalloxid^[53].

Auf der linken Seite vom Schema 4 sind Übergangsmetalle oder deren Verbindungen aufgeführt, welche in situ Metall-Kohlenstoff-Bindungen bilden können. In dieser Gruppe sind mit Wasserstoff vorbehandelte MoO_3/CoO -Katalysatoren^[17, 18] und CrO_3 auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^[19, 20] sowie die



Schema 4. Methoden zur Synthese von stereospezifischen Heterogenkatalysatoren $[\text{Cat}]-\text{R}$ für die Polymerisation von α -Olefinen (M = Übergangsmetall, M' = Hauptgruppenmetall, X = Halogen).

Sobald man die Aktivität der Homogenkatalysatoren erkannt hatte, wurde versucht^[46], sie auf Trägern zu fixieren. Titanalkoholate und Chlorotitanalkoholate auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bildeten bei Aktivierung mit AlR_3 isotaktisches Polypropylen mit geringer Selektivität, obgleich man ohne Träger nur Spuren von Polymeren nachweisen konnte^[46]. Hochkristallines Polypropylen erhielt man mit einem Katalysator, der durch Fixierung des löslichen Komplexes $[\text{Cp}_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ auf einem TiCl_3 -Träger hergestellt wurde^[49]; der lösliche Komplex kann Propylen nicht polymerisieren. Schließlich entdeckte man eine neue Klasse von Katalysatorsystemen, in denen die Titan- oder Zirkoniumatome wenigstens über einen Benzyl-Liganden verfügen und auf den klassischen Al_2O_3 -Träger aufgebracht sind^[53]. Bei diesen Katalysatorsystemen sind weder Organoaluminiumverbindungen noch andere Alkylmetallverbindungen zur Aktivierung erforderlich. Der Träger bewirkt zwar eine Zunahme des isotaktischen Anteils im Polymer, doch konnte bis jetzt mit dieser Methode kein hochisotaktisches Polypropylen erhalten werden. Interessanterweise führten alle Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet mit der einzigen bemerkenswerten Ausnahme der hochaktiven löslichen Katalysatoren^[50] letztlich stets zu Katalysatoren, deren Übergangsmetallkomponente auf einen festen Träger mit großer Oberfläche aufgebracht wurde.

$\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren die bekanntesten und auch am längsten bekannten Systeme. Obgleich diese Klasse von Katalysatoren sich ausgezeichnet bei der Polymerisation von Ethylen bewährte, war die Ausbeute an Polypropylen so gering, daß auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

Andere Wege zur Herstellung von Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen waren die Aktivierung von Metallhalogeniden mit anderen Metallen^[55], mit Wasserstoff und tertiären Aminen^[43-45] oder einfach mit Olefinen^[42], oder die Aktivierung von Übergangsmetallen mit Alkylhalogeniden^[41].

3. Wichtige Stufen bei der Entwicklung industrieller Verfahren zur Produktion von isotaktischem Polypropylen

Von den sehr zahlreichen Patenten haben nur wenige zur Entwicklung der industriellen Produktion isotaktischen Polypropylens beigetragen^[50-60]. Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

Die ursprünglichen Ziegler-Katalysatoren ergaben nur relativ geringe Katalysatorleistungen [bis ca. 20 g Polypropylen/(g $\text{Ti} \times \text{h} \times \text{atm})$]^[46] und geringe Selektivität bezüglich isotaktischem Polypropylen. Ein auf diesen Katalysatoren basierendes Verfahren erfordert drei Stufen: Polymerisation, Abtrennung von ataktischen Polymeren und Entfernung

Tabelle 1. Wichtige Stufen bei der Entwicklung der industriellen Produktion von isotaktischem Polypropylen mit Titankatalysatoren.

Katalysator	Bedingungen [a]	Anteil an isotaktischem Polypropylen [%]	Katalysatorleistung g Polypropylen g Ti × h × atm	Prozeßstufen [b]	Lit.
TiCl ₄ /Al(C ₂ H ₅) ₃ (1:3)	S	27	30	A + B + C	[47]
α-TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	S	87	25	A + C	[46]
α-TiCl ₃ /AlCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	S	80	120	A + C	[23]
β-TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₃ /H ₂	S	—	15	A + C	[63]
TiCl ₃ /LiAlH ₄ /NaF	S	90	70	A + B + C	[31]
β-TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Methylmethacrylat	S	95	99	A + C	[24]
TiCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	G	72	320	A + C	[62]
β-TiCl ₃ /AlCl ₃ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Diisooamylether [c]	S	98	520	A + C	[32]
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₃	F	21	3840	A + B	[61]
TiCl ₄ /Ethyl- <i>p</i> -toluat/MgCl ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₃	F	91	755	A	[37]

[a] S: Polymerisation in Lösung, G: Polymerisation in der Gasphase, F: Polymerisation im flüssigen Monomer. [b] A: Polymerisation, B: Abtrennung ataktischer Fraktionen, C: Reinigung des isotaktischen Polymers. [c] β-TiCl₃ wurde aus TiCl₄ und AlCl(C₂H₅)₂ hergestellt und mit aliphatischen Ethern ausgewaschen.

übergangsmetallhaltiger Katalysatorrückstände aus dem isotaktischen Polymer. Die wesentlichen Fortschritte betrafen die Steigerung von Katalysatorleistung^[32,61] und Selektivität^[23,24,37], d. h. des Anteils an isotaktischem Polymer im Produkt, die Wahl geeigneter Reaktionsmedien (gesättigte Kohlenwasserstoffe, flüssiges Monomer oder Gasphase^[62]), die Regulierung des mittleren Molekulargewichtes durch Zusatz von Wasserstoff^[63], die Entwicklung von Katalysatoren für die Hochtemperaturpolymerisation^[29-31], welche die große Enthalpie der Polymerisationsreaktion als Energiequelle nutzbar machen könnte, und die Kontrolle der Polymermorphologie. Die Fortschritte bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme wurden bereits in Abschnitt 2.1 diskutiert.

In letzter Zeit konzentrierte sich die Forschung auf die Entwicklung hochaktiver Katalysatoren, die eine Reinigung des isotaktischen Polymers nicht mehr erforderlich machen. Durch Behandeln des aus TiCl₄ und Al(C₂H₅)Cl₂ hergestellten TiCl₃-Katalysators mit aliphatischen Ethern^[27,29] wurden die Katalysatorleistungen auf 520 g Polypropylen/(g Ti × h × atm) erhöht. Die Katalysatorleistungen ließen sich noch weiter steigern durch Verwendung von aktiviertem MgCl₂ als Träger für TiCl₄^[37,38,61] oder von Trägerkatalysatoren, die durch Reaktion von TiCl₄ mit Mg(OC₂H₅)₂^[54] oder anderen Magnesiumverbindungen^[35,36] erhalten wurden. Mit diesen Katalysatoren können Katalysatorleistungen über 3000 g Polypropylen/(g Ti × h × atm) erreicht werden, doch ist der Anteil an isotaktischem Polymer ähnlich wie bei Verwendung von Katalysatoren ohne Träger sehr gering (ca. 20 bis 30%). Durch Zugabe von Lewis-Basen (z. B. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) als Titankomplex in der festen Komponente und Ethylbenzoat in Lösung) erhöht sich die Selektivität bezüglich isotaktischem Polypropylen beträchtlich auf über 93%, während die Ausbeute abnimmt (Tabelle 2) und nach Angaben in einer Patentschrift^[37] nur 250 g Polypropylen/(g Ti × h × atm) beträgt. In der gleichen Patent-

schrift wurde erwähnt, daß andere Katalysatorsysteme eine Katalysatorleistung von 1300 g Polymer/g Ti × h × atm und eine Selektivität von 90% aufweisen.

Heute führt man die Polymerisation von Propylen vorwiegend in einer Kohlenwasserstoff-Suspension durch, doch konnten Natta et al.^[64] bereits in den fünfziger Jahren zeigen, daß man Propylen auch mit einem in der Gasphase suspendierten festen Katalysator polymerisieren kann. Ende der sechziger Jahre begann die BASF mit der großtechnischen Gasphasenpolymerisation von Propylen^[62,65]. Heute befaßt man sich mit neuen Verfahren, bei denen die Polymerisation im flüssigen Monomer durchgeführt wird.

Dank der hervorragenden Eigenschaften von Polypropylen^[66,67] und der Entwicklung neuer Polymerisationsverfahren erhöht sich die Weltjahresproduktion von Polypropylen ständig und wird voraussichtlich 1980 über drei Millionen Tonnen erreichen.

Natürlich gibt es bei der industriellen Produktion von Polypropylen noch viele Probleme zu lösen, z. B. die Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung und eng damit verbunden die Synthese einheitlicher katalytischer Zentren mit ähnlichen chemischen Eigenschaften und Strukturen. Ferner strebt man Katalysatorsysteme an, die bei hoher Temperatur arbeiten und eine Kontrolle der Polymermorphologie ermöglichen.

4. Grundlagenforschung über die stereospezifische Polymerisation von Propylen und anderen α-Olefinen

Seit der ersten Veröffentlichung über die stereospezifische Polymerisation von Propylen wurden weltweit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um die grundlegenden und neuartigen Merkmale dieser Reaktion aufzuklären: den Mechanismus der hoch regio- und stereospezifischen Reaktion und die Struktur der katalytisch wirksamen Zentren, welche die Bildung der stereoregulären Polymere bewirken.

Um dieses Ziel zu erreichen, sind zahlreiche Experimente durchgeführt worden, die wir im folgenden kurz zusammengefaßt haben.

A) Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch

- Untersuchung von Struktur und Stereochemie der hergestellten Polymere
- Untersuchung von Modellreaktionen

Tabelle 2. Einfluß von Lewis-Basen auf die Stereospezifität bei der Polymerisation von Propylen mit MgCl₂/TiCl₄/AlR₃-Trägerkatalysatoren.

Katalysator	Anteil an isotaktischem Polypropylen [%]	g Polymer g Ti × h × atm	Lit.
TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃	21	3840	[61]
TiCl ₄ (TMEDA)/MgCl ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₃ /C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	93.5	250	[37]

- Untersuchung der Polymerisationskinetik
- ab-initio- oder semiempirische Berechnungen an Modellen der katalytischen Zentren

B) Versuche zur Aufklärung der Struktur der katalytischen Zentren durch

- Untersuchung von Reaktionen, die zur Bildung von katalytisch aktiven Spezies führen
- Strukturuntersuchungen an Heterogenkatalysatoren mit spektroskopischen Methoden und Beugungsmethoden
- Untersuchung der Synthese löslicher Komplexe, die ähnliche Eigenschaften wie Heterogenkatalysatoren haben
- Untersuchung der Beziehungen zwischen der Struktur der katalytischen Zentren und der Struktur der gebildeten Polymere.

Diese Arbeiten führten zu vielen neuen Erkenntnissen nicht nur in der Polymerchemie, sondern z. B. auch in der Organometall- und Koordinationschemie sowie in der homogenen und heterogenen Katalyse. Einige Grundzüge des Polymerisationsmechanismus konnten aufgeklärt werden; viele Aspekte der Polymerisationsreaktion sind aber bis heute nicht gut zu verstehen, und die Struktur der katalytischen Zentren ist noch vollständig unbekannt. Die Gründe dafür sind vielfältiger Natur und bei jeder der angewendeten Untersuchungsmethoden verschieden; sie werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

4.1. Polymerisationskinetik

Die kinetische Untersuchung von heterogenen katalytischen Reaktionen ist mit wohl bekannten Schwierigkeiten verbunden. Kinetische Messungen ergeben nur Mittelwerte für die Polymerisationsgeschwindigkeit, aus denen weder die Zahl der aktiven Zentren noch die teilweise drastisch verschiedenen Aktivitäten der einzelnen Zentren bestimmt werden können.

Mehrere Arbeitsgruppen haben versucht, die Konzentration der katalytischen Zentren zu bestimmen^[68–70]. Dafür gibt es wenige Methoden. Meistens verwendet man radioaktives Kohlenmonoxid, um die Katalysatoren zu vergiften. Bis jetzt wurden diese Untersuchungen nur bei einigen wenigen Katalysatorsystemen durchgeführt.

Bei kinetischen Untersuchungen der Polymerisation in homogener Phase^[71,72] zeigte sich, daß bei dem am besten untersuchten löslichen Komplex, der eine Bis(cyclopentadienyl)titangruppe enthält, die Konzentration der katalytisch wirksamen Spezies für die gebräuchlichen spektroskopischen Methoden viel zu gering ist^[71]. Es lassen sich nur Katalysatorvorstufen oder katalytisch inaktive Komplexe untersuchen, die wahrscheinlich mit den katalytisch aktiven Spezies im Gleichgewicht stehen.

Details über kinetische Untersuchungen sind in Übersichtsarbeiten^[73–77] zu finden.

4.2. Spektroskopische Methoden und Beugungsmethoden zur Untersuchung von Heterogenkatalysatoren

Obgleich man in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte bei Strukturuntersuchungen der Oberflächen von Heterogenkatalysatoren machte, sind Struktur und Aktivität einzelner katalytischer Zentren – selbst bei den stabilsten

Heterogenkatalysatoren – noch weit von der Aufklärung entfernt.

Im Fall der typischen Ziegler-Natta-Katalysatoren treten neben den üblichen Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Heterogenkatalysatoren noch weitere Komplikationen auf, z. B. die relativ kurze Lebensdauer der katalytischen Zentren (verglichen z. B. mit denen in Katalysatoren für die Ammoniaksynthese), die kontinuierliche Bildung neuer Oberflächen bei TiCl_3 -Katalysatoren durch Spaltung der ursprünglichen Katalysatorkristalle und die Schwierigkeiten, die daraus resultieren, daß der Katalysator nach der Reaktion in Form sehr kleiner, vollständig im Polymer eingekapselter Teilchen vorliegt.

Die Anwendung der genannten Techniken und die Ergebnisse können der Literatur entnommen werden^[78–92].

4.3. Theoretische Berechnungen an Modellen der katalytischen Zentren

In der Literatur werden mehrere Methoden für die Berechnung von Modellen beschrieben, z. B. ab-initio-Rechnungen^[97,98,101], semiempirische Rechnungen^[102] und Berechnungen basierend auf nichtbindenden Wechselwirkungen am katalytischen Zentrum^[99,100]. Die kritische Stelle dieser Unternehmungen, die *Cossee* vor etwa 20 Jahren begann^[93–96], ist die Auswahl des Modells für die Berechnungen. Da die Kenntnisse über die Struktur der aktiven Zentren recht spärlich sind – wesentlich geringer als etwa die Kenntnisse über die Struktur der aktiven Zentren von einigen Enzymen – tragen Modellrechnungen nur selten zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse und zur Konzeption neuer Experimente bei. Ganz im Gegenteil bieten sie meistens sehr plausible Erklärungen für den Mechanismus, nach dem diese mehr oder weniger willkürlich gewählten Modelle wirken könnten, und vermitteln so dem nicht genügend kritischen Leser den Eindruck, daß der Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation vollständig aufgeklärt ist. Weitere Arbeiten in dieser Richtung werden wesentlich ergiebiger sein, wenn zuverlässigere Modelle zur Verfügung stehen; dafür muß jedoch die Struktur des katalytischen Zentrums besser bekannt sein.

4.4. Reaktionen, die zur Bildung von katalytisch aktiven Spezies führen

Besonders Ende der fünfziger bis Anfang der siebziger Jahre^[103] wurden große Anstrengungen in dieser Richtung unternommen, doch konnten keine wesentlichen Fortschritte beim Verständnis der Struktur katalytischer Zentren von Heterogenkatalysatoren erreicht werden. Die Hauptschwierigkeit hier ist, daß nur sehr wenige der Übergangsmetallatome (bei Titankatalysatoren ohne Träger weniger als 1%) unter „steady-state“-Bedingungen katalytisch wirksam sind. Bei den Bildungsreaktionen von katalytischen Zentren lassen sich jedoch nur Hauptprodukte untersuchen, während die in kleinen Mengen (z. B. weniger als 1%) gebildeten Produkte kaum nachweisbar sind. Deshalb wird ein Zusammenhang zwischen den untersuchten Hauptprodukten und den katalytisch aktiven Spezies postuliert oder stillschweigend angenommen. In vielen Fällen fehlt der Beweis, daß die Hauptprodukte und nicht die in kleinen Mengen entstandenen Sekundärprodukte in irgendeiner Beziehung mit den ka-

talytischen Zentren stehen. Aus diesem Grund wird auf diese Ergebnisse nicht näher eingegangen.

4.5. Modellreaktionen

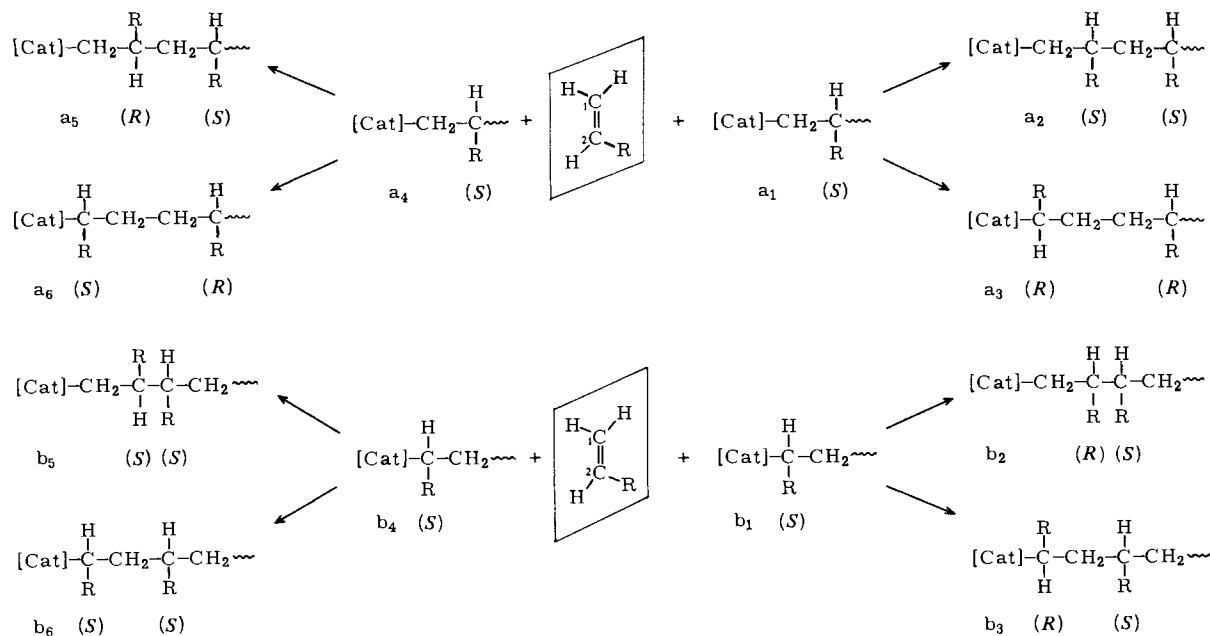
Modellreaktionen für die beiden postulierten Reaktionsstufen der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen (π -Komplexierung des Olefins und Insertion des Olefins in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung) sind von erheblicher Bedeutung für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Die große Menge der Literatur auf diesem Gebiet umfaßt die Oligomerisation von Ethylen und α -Olefinen mit Organo-Übergangsmetallverbindungen^[104], Synthesen und Gleichgewichte von diastereomeren Komplexen monosubsti-

5. Untersuchungen zur Bestimmung des Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation aus Struktur und Stereochemie der Polymerkette

5.1. Geometrische Aspekte der Polymerisation von α -Olefinen

Da Ethylen ein Olefin mit D_{2h} -Symmetrie ist, wird es bei der Dimerisierung oder Polymerisation durch Insertion zwischen Metallatom und wachsende Kette (z. B. bei Zieglers „Aufbaureaktion“^[10]) bei jedem Reaktionsschritt nur ein Produkt bilden, unabhängig davon, ob die Stereochemie der Insertion vom *cis*- oder *trans*-Typ ist. Diese Situation ändert sich grundlegend, wenn ein Olefin mit C_s -Symmetrie analog umgesetzt wird (Schema 5). Bereits Ziegler hatte beobachtet,



Schema 5. Geometrische Aspekte der „Aufbaureaktion“ von Poly- α -olefinen unter der Annahme einer *cis*-Addition des Katalysatormetallatoms ([Cat]) und des wachsenden Kettenendes an die Doppelbindung. $R = CH_3, (CH_2)_x-CH_3$. Bei den Formeln werden die IUPAC-Konventionen für die Strukturformeln von Polymerketten angewendet [111].

tuierter Ethylene^[105, 106], Konformationsgleichgewichte aufgrund der Rotation des Olefins um die Metall-Olefin-Bindung in diesen Komplexen^[107] sowie einfache Additionen von Organometallverbindungen an $C=C$ -Doppelbindungen^[108-110]. Einige dieser Modellreaktionen werden in den folgenden Abschnitten eingehend diskutiert.

4.6. Struktur und Stereochemie der hergestellten Polymere

Untersuchungen der Polymerketten brachten die unserer Ansicht nach wichtigsten Informationen sowohl über den Polymerisationsmechanismus als auch über die Ursachen der Stereospezifität und die Struktur der katalytischen Zentren. Bestimmt wurden u. a. die Endgruppen, die Stereochemie der Insertionsreaktion und (mit spektroskopischen Methoden) die strukturellen und sterischen Irregularitäten in der Polypropylen-Hauptkette, in niedermolekularen Modellverbindungen und in Polymeren und Copolymeren racemischer α -Olefine. Diese Aspekte werden die Hauptthemen der folgenden Abschnitte sein.

daß diese Reaktion bei Propylen nicht vollständig regiospezifisch verläuft^[112]. Da bei der Dimerisierung von Propylen mit Tri-*n*-propylaluminium kleine Mengen an *n*-Hexen entstehen, müssen in der Reaktionslösung neben Aluminiumspezies mit primären Alkylgruppen in kleinen Mengen auch solche mit sekundären Alkylgruppen vorhanden sein. Ziegler befaßte sich nicht weiter mit der Stereochemie von Additionen der Al-R-Bindung an α -Olefine und auch nicht mit der Bildung entsprechender Diastereomere, weil dabei praktisch keine höheren Oligomere entstehen. Schema 5 zeigt nur eine *cis*-Insertion, wie sie bei der Addition einer M-C-Bindung an eine $C=C$ -Doppelbindung sehr wahrscheinlich ist^[113]. Natürlich läßt sich ein ähnliches Schema auch für eine *trans*-Insertion konzipieren. Je nachdem, ob zu Beginn des betrachteten Reaktionsschrittes eine primäre (a_1, a_4) oder eine sekundäre (b_1, b_4) Alkylgruppe mit dem Metallatom verbunden ist, entstehen a_2 und a_5 bzw. b_2 und b_5 durch „1-2“-Insertion (auch „1-2“-Addition) des α -Olefins, d. h. das Metallatom wird in Position 1 und die wachsende Polymerkette in Position 2 mit dem α -Olefin verbunden, so daß wieder

eine Metallspezies mit primärer Alkylgruppe resultiert. a_3 und a_6 bzw. b_3 und b_6 entstehen dagegen durch „2-1“-Insertion (auch „2-1“-Addition), d. h. das Metallatom bildet eine Bindung zur Position 2 des α -Olefins, so daß wieder eine sekundäre Alkylgruppe mit dem Metallatom verbunden ist. Eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung erfolgt nur dann, wenn „1-2“-Insertionen bei primären Metallalkylspezies (a_1 und a_4) oder „2-1“-Insertionen bei sekundären Metallalkylspezies (b_1 und b_4) auftreten. Die Art der Kettenverknüpfung wird somit durch die Regioselektivität der Insertionsreaktion bestimmt, und die Regularität der Kette ist abhängig von der Regioselektivität der Reaktion an beiden prochiralen Seiten des α -Olefins, d. h. von den Energieunterschieden der aktivierten Komplexe, die zu a_2 oder a_3 , a_5 oder a_6 , b_2 oder b_3 und b_5 oder b_6 führen. Die absolute Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome, die bei jedem Reaktionsschritt gebildet werden, hängt sowohl davon ab, welche prochirale Seite des α -Olefins reagiert, als auch von der Regioselektivität der Insertionsreaktion („1-2“- oder „2-1“-Typ). Wenn beispielsweise das zum Metallatom benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom (S)-Konfiguration hat (a_1 oder a_4), kann das durch Insertion eines α -Olefins neugebildete asymmetrische Kohlenstoffatom entweder (R)- oder (S)-Konfiguration annehmen – je nachdem, welche prochirale Seite des Olefins angegriffen wird (vgl. a_2 mit a_5 oder a_3 mit a_6). Wenn das Produkt durch Reaktion mit derselben prochiralen Seite gebildet wird, hängt die absolute Konfiguration des neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms vom Insertionstyp ab (vgl. a_2 mit a_3 oder a_5 mit a_6). Vollständige Stereospezifität ist nur dann gewährleistet, wenn immer die gleiche prochirale Seite des Olefins angegriffen wird und wenn der Insertionstyp („1-2“- oder „2-1“-) gleich bleibt. Vollständige Stereospezifität kann auch erreicht werden, wenn ein Wechsel der reagierenden prochiralen Seite des Olefins stets mit einem Wechsel des Insertionstyps verbunden ist (vgl. a_2 mit a_6 oder a_5 mit a_3).

Bei der Diskussion der stereospezifischen Polymerisation von Vinylmonomeren müssen sowohl Regioselektivität als auch Stereoregularität berücksichtigt werden. Die möglichen Beziehungen zwischen den beiden Phänomenen wurden bisher nicht vollständig aufgeklärt, doch ist von anderen asymmetrischen Reaktionen prochiraler Olefine bekannt, daß die beiden Seiten des Olefins sehr verschiedene Regioselektivitäten haben können^[114].

5.2. Frühe Untersuchungen über die isotaktische und syndiotaktische Polymerisation von Propylen

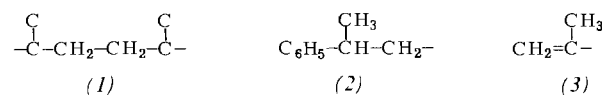
5.2.1. Isotaktisches Polypropylen

Ogleich bei der Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen die wesentlichen Aspekte von Zieglers „Aufbaureaktion“ in Gegenwart von Alkyl-Derivaten der Metalle der ersten drei Hauptgruppen gut verstanden wurden, war nicht klar, ob der gleiche Mechanismus auch für die Polymerisation von Ethylen und für die Bildung stereoregulärer Polymere aus α -Olefinen gilt; so findet man in der Literatur der fünfziger Jahre unterschiedliche Hypothesen^[115–120].

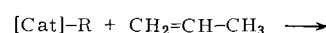
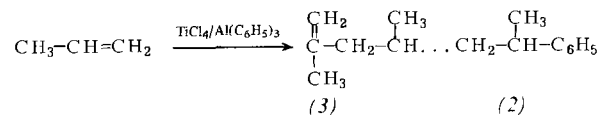
Durch Kombination von Röntgen- und IR-Befunden konnte schon sehr früh gezeigt werden, daß die mit Ziegler-Katalysatoren erhaltenen Polymere linear und ausschließlich

Kopf-Schwanz-verknüpft sind (Fehlen der IR-Bande bei 752 cm^{-1} , die für Gruppen vom Typ (1) charakteristisch ist). Die Regioselektivität war allerdings bei amorphen Polymeren etwas geringer als bei kristallinen Polymeren.

Durch IR-spektroskopische Analysen konnte ebenfalls sehr früh nachgewiesen werden, daß die Polymerisation durch Insertion des Monomers in die Metall-Kohlenstoff-



Bindung erfolgt^[121]. Bei der Polymerisation mit $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ fand man Endgruppen vom Typ (2)^[*] und (3) im Polymer (Schema 6). Diese experimentellen Ergebnisse zei-

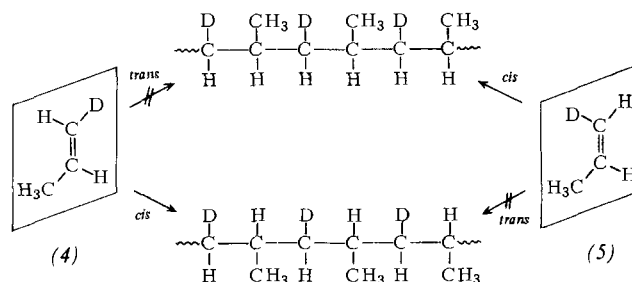


Schema 6. Oben: Bildung der Endgruppen vom Typ (2) und (3); unten: Polymerisation durch Insertion und Kettenabbruch durch Hydridverschiebung.

gen, daß die Polymerisation über eine Insertionsreaktion – ähnlich wie die „Aufbaureaktion“ mit Alkylaluminiumverbindungen – verläuft, und daß eine „1-2“-Insertion stattfindet. Die Regioselektivität bei der Synthese von isotaktischen und ataktischen Polymeren beträgt wahrscheinlich über 95%.

Die heutigen Vorstellungen von der Stereochemie der Insertionsreaktion basieren auf der Synthese^[123] sowie der Interpretation von IR-^[124] und NMR-Spektren^[125] diisotaktischer Deuteriopropylene^[**].

Wir nehmen an, daß das mit der wachsenden Polymerkette verbundene Metallatom des Katalysators synchron an die Doppelbindung des Monomers addiert wird. Aus der Tatsache, daß aus *cis*-1-Deuteriopropylen (5) ein *erythro*-diisotaktisches deuteriertes Polypropylen und aus dem entsprechenden *trans*-Isomer (4) ein *threo*-diisotaktisches deuteriertes



Schema 7. Stereochemie der Addition an die Doppelbindung der deuterierten Monomere (4) und (5).

[*] Dieser experimentelle Befund wurde von einigen Autoren übersehen, die eine Hydridübertragung vom tertiären Kohlenstoffatom der letzten Monomereinheit der wachsenden Polymerkette zum Metallatom als wesentliche Stufe bei der stereospezifischen Polymerisation postulierten [122].

[**] Diisotaktische Polypropylene unterscheiden sich von isotaktischen durch die Existenz von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Monomereinheit [123].

Polypropylen gebildet wird, muß dann auf eine Insertion durch *cis*-Addition an die Doppelbindung geschlossen werden (Schema 7). Diese Überlegung wird durch die Struktur von *cis*-2-Buten/Ethylen-Copolymeren^[126,127] und die NMR-Spektren von deuterierten Polypropylenen gestützt^[135].

5.2.2. Syndiotaktisches Polypropylen

Hochmolekulare Kohlenwasserstoffpolymere mit syndiotaktischer Struktur (vgl. Schema 1) wurden bisher nur aus Propylen^[131] und durch „1-2“-Polymerisation von Butadien^[177] erhalten. Einige Aspekte der Synthese von syndiotaktischem Polypropylen werden im folgenden kurz diskutiert.

Syndiotaktisches Polypropylen wurde erstmals durch Elutionschromatographie aus etherunlöslichen, heptanlöslichen Fraktionen von Polypropylen isoliert, das mit $\text{TiCl}_4/\text{LiC}_4\text{H}_9$ -Katalysatoren hergestellt worden war^[131]. Später konnten aus mit $\text{TiCl}_4/\text{Na}-\text{R}$ -Katalysatoren hergestellten Polypropylenen Fraktionen mit hohen Anteilen syndiotaktischer Strukturen in der Kette erhalten werden^[132], doch gaben lösliche Katalysatorsysteme aus $\text{VCl}_4/\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{Anisol}$ ^[133] die besten Resultate.

In Analogie zur Synthese des isotaktischen Polypropylens postulierte man eine „1-2“-Insertion^[132]. Erst 1968 ließ sich NMR-spektroskopisch auch bei der Synthese des syndiotaktischen Polypropylens die *cis*-Addition nachweisen^[125].

In dieser Zeit tauchten die ersten Hinweise auf^[130], daß bei der syndiotaktischen Polymerisation von Propylen mit $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ möglicherweise eine „2-1“-Insertion des Propylens stattfinden kann. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der mit $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Katalysatoren hergestellten Ethylen/Propylen-Copolymere schienen ebenfalls für diese Annahme zu sprechen^[137], doch erst die Endgruppenanalyse der mit diesen Katalysatoren synthetisierten syndiotaktischen Polypropylene gab den endgültigen Beweis für die „2-1“-Insertion. Durch Reaktionsabbruch mit starken tritierten Säuren^[136] konnte nachgewiesen werden, daß bei der Tieftemperaturpolymerisation von Propylen mit $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ wirklich Metall-Kohlenstoff-Bindungen am Kettenende vorhanden sind, sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Lewis-Basen. Die Endgruppen waren jedoch keine Isopropylgruppen wie beim isotaktischen Polypropylen, sondern *n*-Propylgruppen. Demnach entstehen die syndiotaktischen Polymere in Gegenwart dieser Katalysatoren bei tiefer Temperatur unter „2-1“-Insertion^[138]. Noch unbekannt ist die Struktur der Endgruppen, die durch Insertion der ersten Monomereinheit in die M—C-Bindung entstehen^[130].

Es ist noch nicht klar, ob die syndiotaktischen Sequenzen ausschließlich durch „2-1“-Insertion gebildet werden können, oder ob dies ein Merkmal von löslichen Vanadiumkatalysatoren, aber nicht notwendigerweise auch von den titanhaltigen Heterogenkatalysatoren^[131,132] ist. Sicher ist der Typ der Insertionsreaktion in hohem Maß sowohl von der Struktur der an das Metall gebundenen Alkylgruppe als auch von der Art des Metalls abhängig. Beispielsweise nahm man bei der Addition von Propylen an Alkylolithiumverbindungen zuerst an, daß die an das Metall gebundene Isopropylgruppe eine „2-1“-Insertion induziert^[109], doch zeigte eine genauere Untersuchung^[110], daß auch in diesem Fall eine „1-2“-Insertion anzunehmen ist.

Ein Zusammenhang zwischen der „2-1“-Insertion und der Bildung langer syndiotaktischer Sequenzen könnte die bekannte Tatsache erklären, daß dieses Strukturmerkmal nur bei Polypropylen auftritt, während alle anderen höheren α -Olefine unter „1-2“-Insertion nur Polymere mit isolierten syndiotaktischen Diaden bilden. Grundlegende Voraussetzung für eine „2-1“-Insertion, die zu langen syndiotaktischen Sequenzen führt, scheint geringe sterische Hinderung (kleine Substituenten) an der Doppelbindung der α -Olefine zu sein^[154].

5.3. Regioselektivität der Polymerisation von α -Olefinen aus heutiger Sicht

Die frühe Beobachtung von Natta et al., daß α -Olefine vorwiegend unter „1-2“-Insertion der Monomere polymerisieren, hatte etwa 15 Jahre lang erheblichen Einfluß auf die Denkweise der Polymerchemiker. Die Erkenntnisse über die Polymerisation von Propylen mit $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ - oder $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren wurden bedenkenlos als allgemeingültig auf das breite Feld der stereospezifischen Polymerisation übertragen, obgleich es schon in den fünfziger Jahren einige Hinweise gab, daß die „Aufbaureaktion“ nicht vollständig regioselektiv ist. Ziegler zeigte bereits 1952^[112], daß die Dimerisierung von Propylen mit Alkylaluminiumverbindungen nicht vollständig regioselektiv verläuft. 1959 konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktion zwischen $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ und Styrol in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zu einem Produkt führt, das zu 30% durch „2-1“-Addition von Styrol an das wahrscheinliche Zwischenprodukt $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{H}$ entstanden ist^[134]. Weiterhin war aus den Arbeiten von Wilke et al. über die Dimerisierung von Propylen an Organonickelkatalysatoren^[128] und später auch von Henrici-Olivé und Olivé über die gleiche Reaktion in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren^[129] klar ersichtlich, daß diese Reaktion in Gegenwart von Übergangsmetallen weit weniger regioselektiv als Zieglers „Aufbaureaktion“ in Gegenwart von Hauptgruppenmetallverbindungen sein kann.

Suzuki et al.^[130] leisteten einen bedeutenden Beitrag zum besseren Verständnis der Regioselektivität bei der stereospezifischen Polymerisation. Durch Untersuchung stöchiometrischer Reaktionen von 1-Penten mit mehreren Klassen von Ziegler-Katalysatoren kamen sie zu dem Schluß, daß die Insertion von 1-Penten in die M—C-Bindung bei typischen $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren vorwiegend vom „1-2“-Typ ist, während bei Katalysatoren wie $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, die Propylen zu syndiotaktischen Polymeren polymerisieren, die „2-1“-Insertion überwiegt.

Zambellis NMR-spektroskopische Untersuchungen an mehreren Katalysatorsystemen zeigten, daß die Regioselektivität von Katalysatoren aus VCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ kleiner ist als von $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Katalysatoren und mit steigender Temperatur^[139] abnimmt (Tabelle 3).

Die Regioselektivität der Heterogenkatalysatoren scheint je nach der Struktur der katalytischen Zentren sehr verschieden zu sein. Durch Hochtemperaturpolymerisation mit konventionellen $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren bei 200 bis 220 °C hergestellte hochisotaktische Polypropylene weisen keine Kopf-Kopf-Verknüpfungen auf. Erst in Proben, die bei 240 °C hergestellt waren, lassen sich ^{13}C -NMR-spektroskopisch solche Sequenzen nachweisen^[149].

Tabelle 3. Regioselektivität von Katalysatoren bei der Propylenpolymerisation [139, 148].

Katalysator	T [°C]	Fraktion [a]	(—CH ₂ —CH ₂ —)- Sequenzen [g/100 g Polymer]
$\delta\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	15	A	[b]
		B	1.5
		C	—
$\beta\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	15	A	2.5
		B	1
		C	—
$\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	15	A	1.5
		B	1.0
		C	—
$\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	-78	—	2.1
		—	2.4
		—	3.5
		—	2.8
$\text{VCl}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Anisol}$	-38	—	3.3
		—	4.4

[a] A: pentanunlösliche, hexanlösliche Fraktion; B: hexanunlösliche, heptanlösliche Fraktion; C: heptanunlösliche Fraktion. [b] Nicht bestimmt. Die Extraktion wurde bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

Nach ihren ¹³C-NMR-Spektren ist die Herstellung der Polypropylene mit *Sinns* hochaktiven löslichen Katalysatoren^[142] ebenfalls hoch regioselektiv (>90%)^[143]. Der Insertionstyp wurde bisher nicht analysiert, doch scheint in Anbetracht der vollständig ataktischen Struktur eine „1–2“-Insertion sehr wahrscheinlich (Abb. 2B).

Die Ursachen der Regioselektivität von Ziegler-Natta-Katalysatoren sind noch weitgehend unbekannt. Möglicherweise besteht, wie bei anderen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen vorgeschlagen wurde^[140], ein Zusammenhang mit den Konformationsgleichgewichten der als primäre Intermediärprodukte postulierten π -Komplexe und/oder mit den Aktivierungsenergien für die Insertion der rotameren π -komplexierten Olefine in die M—C-Bindung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß je nach Art des verwendeten Katalysators die Regioselektivität bei der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen zwischen 95 und 99% „1–2“-Insertion und 85% „2–1“-Insertion variieren kann. Leider ist noch zu wenig über die Faktoren bekannt, welche die Regioselektivität von Heterogen- und Homogenkatalysatoren beeinflussen. Die Kontrolle der Regioselektivität würde es ermöglichen, Polymere mit vorherbestimmtem Gehalt an Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Sequenzen in der Hauptkette zu synthetisieren.

5.4. Stereospezifität der Polymerisation von α -Olefinen aus heutiger Sicht

Auch 25 Jahre nach ihrer Entdeckung ist die Polymerisation von Propylen zu isotaktischem Polypropylen ein einzigartiges Beispiel für die Stereospezifität von organischen, nichtenzymatischen Reaktion geblieben. Wie bei der enzymatischen Katalyse sind die oberen Grenzen der Stereospezifität noch unbekannt, da keine hinreichend genauen Meßmethoden dafür existieren. Die bei der Polymerisation von Propylen zu syndiotaktischen Polymeren erreichbare Stereospezifität ist im allgemeinen kleiner als 95%. Sie wurde nicht sehr eingehend untersucht, scheint aber kleiner zu sein als die Stereospezifität bei der Synthese von isotaktischem Polypropylen.

Die sterische Kontrolle bei der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen kann aus Wechselwirkungen der Polymerkette mit dem eintretenden Monomer wie bei der radikalischen Polymerisation und/oder aus Wechselwirkungen des Monomers mit dem Metallatom und dessen Ligandensphäre resultieren.

Nach heutiger Ansicht scheint die Stereospezifität bei der isotaktischen und bei der syndiotaktischen Polymerisation unterschiedliche Ursachen zu haben. Aus diesem Grund werden hier beide Fälle getrennt behandelt.

5.4.1. Ursache der Stereospezifität bei der Synthese von isotaktischem Polypropylen

Berücksichtigt man die praktisch vollständige Regioselektivität der Reaktion, was sich in *cis*-Stereochemie der Additionsreaktion und dem Fehlen von Kopf-Kopf-(Schwanz-Schwanz-)Verknüpfungen manifestiert, so muß die Stereospezifität darauf basieren, daß die katalytischen Zentren zwischen den beiden prochiralen Seiten des α -Olefins unterscheiden können. Notwendige Voraussetzung dafür ist, daß die katalytischen Zentren selbst chiral sind, d. h. mindestens ein Chiralitätszentrum enthalten.

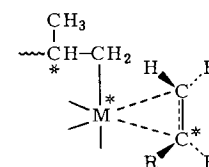


Abb. 3. Schematische Darstellung eines monometallischen katalytischen Zentrums für die isotaktische Polymerisation. Chiralitätszentren sind durch Sternchen gekennzeichnet.

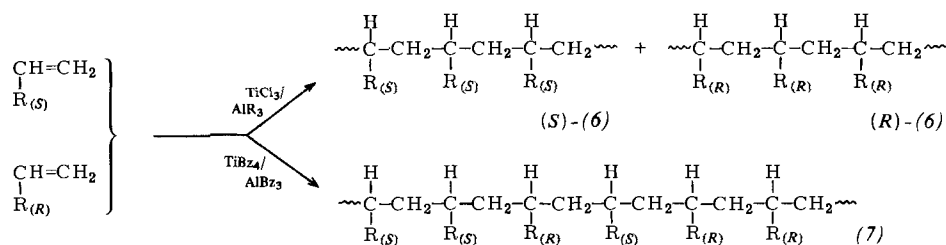
Im einfachsten Modell für ein monometallisches katalytisches Zentrum (Abb. 3) muß ein chirales Kohlenstoffatom in der wachsenden Polymerkette in β -Stellung zum Metallatom existieren. Außerdem könnte das Metallatom selbst ein Chiralitätszentrum sein^[141]. Da es an der Katalysatoroberfläche fixiert ist, behält es während der Insertionsreaktion seine absolute Konfiguration bei.

Folgende experimentelle Befunde weisen darauf hin, daß das Metallatom im katalytischen Zentrum chiral^[*] sein muß, und daß die isotaktische Polymerisation von α -Olefinen vor allem durch die Chiralität des Metallatoms bewirkt wird:

Stereospezifische katalytische Zentren können die beiden optischen Antipoden von racemischen α -Olefinen mit einem Asymmetriezentrum in der Seitenkette unterscheiden, d. h. die Polymerisation ist stereoselektiv^[146]. Aus racemischen α -Olefinen werden Homopolymere der (*R*)- und der (*S*)-Monomere gebildet [(*R*)-(6), (*S*)-(6)], die elutionschromatographisch an einem optisch aktiven Träger getrennt werden können. Homogenkatalysatoren, z. B. $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4/\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, sind nicht stereoselektiv^[144] und führen zu Copolymeren (7) aus (*R*)- und (*S*)-Monomeren, die chromatographisch nicht zu trennen sind.

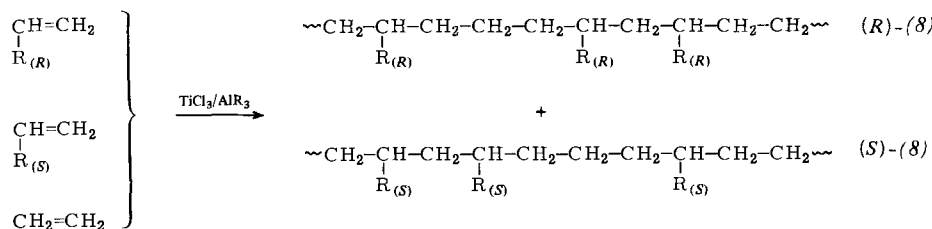
Die Copolymerisation von racemischen α -Olefinen mit Ethylen^[145] ist ebenfalls stereoselektiv, d. h. sie ergibt hier die Copolymere (*R*)-(8) und (*S*)-(8), obgleich das Asymme-

[*] Chirale Katalysatoren sind nicht notwendigerweise auch optisch aktiv. Die gebräuchlichen Katalysatoren lassen sich als Racemate von katalytischen Zentren mit entgegengesetzter absoluter Konfiguration ansehen.



trierzentrum der wachsenden Polymerkette sich erst in δ -Position zum Metallatom des katalytischen Zentrums befindet.

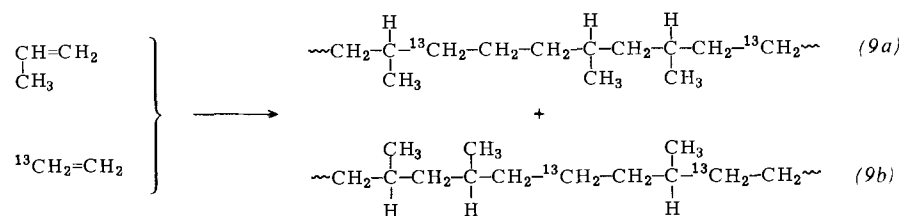
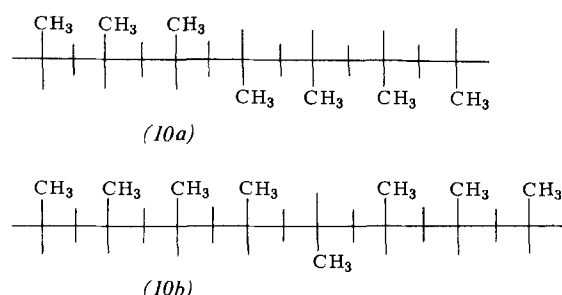
(mrrm)-Pentaden, aber praktisch keine (mrrm)-Pentaden nachgewiesen werden (siehe dazu Tabelle 4)^[148]. Ist das letz-



Die Copolymerisation eines großen Überschusses von Propylen mit $^{13}\text{CH}_2=\text{CH}_2$ führt zu den Copolymeren (9a) und (9b), deren ^{13}C -NMR-Spektren nur zwei Signale für isolierte Ethyleneinheiten zeigen. Die tertiären Kohlenstoffatome der beiden von einer solchen Ethyleneinheit getrennten Propyleneinheiten haben gleiche absolute Konfiguration und müssen somit durch Reaktion mit der gleichen prochiralen Seite des Olefins gebildet worden sein^[146].

Polymerisiert man Propylen mit Katalysatoren aus TiCl_3 und $\text{Al}(^{13}\text{CH}_3)_3$, so findet man NMR-spektroskopisch die ^{13}C -angereicherte Methylgruppe in der 2,4-Dimethylpentyl-Endgruppe. Außerdem haben die tertiären asymmetrischen Kohlenstoffatome dieser Endgruppe^[*] die absoluten Konfi-

te asymmetrische Kohlenstoffatom der wachsenden Polymerkette für die sterische Kontrolle ausschlaggebend, so

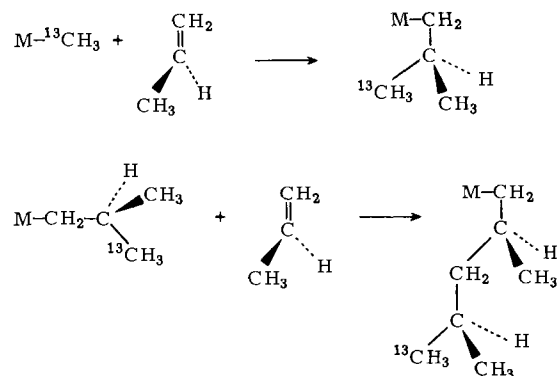


gurationen, die zu erwarten sind, wenn sowohl das erste als auch das zweite Propylenmolekül von der gleichen Seite angegriffen werden^[147].

Bei isotaktischen Polypropylenketten können nur sehr niedrige Konzentrationen (ca. 4%) an (mmmr)-, (mmrr)- und

muß ein gelegentlicher Irrtum bei der Insertion zu einer Inversion der Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Polymerkette führen, was eine Sequenz von Typ (10a) und vorwiegend (mrrm)-Pentaden zur Folge hat.

Ist dagegen das Metallatom für die sterische Kontrolle der Polymerisation ausschlaggebend, so bleibt eine Irregularität



[*] Das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe ist als asymmetrisch zu betrachten, da es an eine $^{12}\text{CH}_3$ - und eine $^{13}\text{CH}_3$ -Gruppe gebunden ist.

Tabelle 4. NMR-Untersuchung der heptanunlöslichen Fraktion von Polypropylenen, die mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 15°C hergestellt wurden [148]. m = meso- (isotaktische) Diade; r = racemische (syndiotaktische) Diade.

Katalysator	Heptanunlösliche Fraktion [%]	Anteil der Pentaden-Sequenzen [%]		
		mmmm	mrrm	mrrm
$\delta\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	88.5	≥ 85	—	≤ 2
$\beta\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	47.5	~ 90	—	~ 2
$\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	57.5	74	6 [a]	~ 3
$\text{CrCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	98.5	~ 90	—	~ 2
$\text{ZrCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	22.5	~ 90	—	~ 2

[a] mrrm + rrrr.

in der Kette isoliert und wird nicht fortgesetzt, solange sich die Konfiguration des Metallatoms nicht ändert. Als Folge davon findet man eine Sequenz vom Typ (10b) und (mrrm)-Pentaden, die man auch spektroskopisch nachweisen konnte.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Isotaktizität heptanunlöslicher Fraktionen von Polypropylenen, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden.

Mit den oben beschriebenen Experimenten ließen sich zwar die Faktoren identifizieren, welche die Stereospezifität bewirken, doch bleibt die Art und Weise, wie sie dies tun, weiterhin unbekannt, da man den Verlauf der Insertionsreaktion nicht gut genug kennt. Um hochstereoreguläre Polymere zu bekommen, muß die Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen, die zu isotaktischen (m) oder syndiotaktischen Diaden (r) führen, mindestens 3 kcal/mol betragen. Aus Polymerisationsversuchen mit $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ -Katalysatorsystemen, die auch bei 240 °C zu hochisotaktischem Polymer führen (Gehalt an (mmmm)-Pentaden 97%), geht hervor, daß sich bei einigen katalytischen Zentren diese Aktivierungsenergien um mindestens 4.3 kcal/mol unterscheiden müssen^[149]. Ursachen dieser Energiedifferenz sind sehr wahrscheinlich sterische Faktoren, die aber noch weitgehend unbekannt sind. Informationen darüber wären für die Synthese katalytischer Zentren mit ähnlichen Strukturen außerordentlich wertvoll und würden ganz allgemein auch ein besseres Verständnis der asymmetrischen Katalyse ermöglichen.

Chirale racemische Katalysatoren von hoher Stereospezifität, die sich durch die stereospezifische Polymerisation zu erkennen gibt, könnten neue Wege für die Synthese wirkungsvoller optisch aktiver Heterogenkatalysatoren für asymmetrische Synthesen eröffnen.

5.4.2. Ursache der Stereospezifität bei der Synthese von syndiotaktischem Polypropylen

Es gibt nur wenige Arbeiten über die Stereospezifität bei der Synthese von syndiotaktischem Polypropylen. Nach Suzuki et al.^[130] führen lösliche Vanadiumkatalysatoren vorwiegend zu einer „2-1“-Insertion des Monomers in eine $\text{M}-\text{CH}_2$ -Bindung (z. B. $\text{M}-\text{CH}_3$ oder $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$). Zambelli et al. schlossen aus ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden, daß bei $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}/\text{Anisol}$ -Katalysatoren die erste Insertion von Propylen in die $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Bindung nach dem „1-2“-Typ stattfindet und sich eine „2-1“-Insertion anschließt^[138]. Heute betrachtet man das auf diese Weise gebildete, direkt an das Metallatom gebundene asymmetrische Kohlenstoffatom der sekundären Alkylgruppe als Ursache für die Stereospezifität bei der syndiotaktischen Polymerisation^[150]. In der Literatur sind mehrere *sec*-Alkylmetallverbindungen mit stabiler Konfiguration bekannt, z. B. von Quecksilber^[151], Eisen^[152] und Rhodium^[153]. Diese Tatsache und die große Stabilität der $\text{M}-\text{C}$ -Bindung von $\text{VCl}_4/\text{AlR}_2\text{Cl}$ -Katalysatoren, die selbst mit Methanol nicht gespalten werden kann^[136], legen nahe, daß konfigurationsstabile Alkylvanadiumverbindungen als Katalysatoren wirksam sind. Kürzlich wurden Vorstellungen entwickelt, wie durch sterische Wechselwirkungen zwischen diesen *sec*-Alkylvanadiumverbindungen und dem postulierten π -komplexierten Monomer eine stereochemische Kontrolle bei der syndiotaktischen Polymerisation bewirkt werden kann^[154]. Diese Vorstellungen erklären ebenfalls, weshalb mit den genannten

Katalysatoren keine syndiotaktische Polymerisation von höheren α -Olefinen möglich ist. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die stereochemische Kontrolle der syndiotaktischen Polymerisation auch bei anderen Katalysatoren, insbesondere bei Heterogenkatalysatoren, zu verstehen.

Wie die Regioselektivität ist auch die Stereospezifität bei der Synthese von syndiotaktischem Polypropylen nicht sehr hoch. Die Aktivierungsenergien der Komplexe, die zu syndiotaktischen oder isotaktischen Diaden führen, unterscheiden sich nur um etwa 2 kcal/mol^[155].

6. Bemerkungen zum Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation

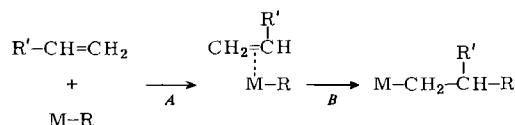
Gute Kenntnisse über die Ursachen von Regioselektivität und Stereospezifität bei der Polymerisation von α -Olefinen sind die Grundlage für eine vernünftige Planung von Experimenten zur Kontrolle der Stereoregularität, des mittleren Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung. Zu diesem Zweck sind genauere Einblicke in den Reaktionsmechanismus notwendig. Leider sind die Intermediärprodukte bei vielen katalytischen Reaktionen sehr reaktiv und können nur sehr selten isoliert werden. Der größte Teil unserer Kenntnisse basiert deshalb auf indirekten Beweisen oder auf Modellreaktionen. Dabei sind jedoch oft unzureichende experimentelle Ergebnisse die Grundlage einer Vielzahl von Spekulationen und unzulässigen Verallgemeinerungen gewesen, die das mechanistische Bild verwirren.

Im folgenden werden einige wesentliche Aspekte des Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation aufgeführt, wie sie sich bei Untersuchungen von Homogenkatalysatoren und Modellreaktionen ergaben, und einige der vorgeschlagenen Strukturen für die katalytischen Zentren vorgestellt.

6.1. Experimentelle Hinweise auf den Reaktionsmechanismus

Die einfachsten Modellreaktionen für die Polymerisation von α -Olefinen sind Additionen von Organometallverbindungen an Olefine. Meistens verwendet man dazu Verbindungen von Metallen der ersten drei Hauptgruppen des Periodensystems. Alle diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über einen planaren Vierzentren-Übergangszustand, wie er für die Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Olefinen postuliert wurde^[113]; in letzter Zeit wurde aber auch ein nichtplanarer Komplex als Zwischenstufe vorgeschlagen^[156]. Eine Wechselwirkung von α -Olefin und Alkylmetallverbindung vor der Bildung des cyclischen Übergangszustandes ist anzunehmen, konnte aber bisher experimentell nicht nachgewiesen werden. Nur bei Alkylaluminiumverbindungen ließ sich IR-spektroskopisch eine Wechselwirkung zwischen dem Aluminiumatom und einer Doppelbindung im organischen Substituenten beweisen^[158].

Natta nahm bereits 1956^[160] eine Aktivierung der Olefin-Doppelbindung durch Chemisorption an der Oberfläche der festen Übergangsmetallverbindung als mögliche Ursache für



Schema 8. Postulierte Zweistufenreaktion; A Komplexierung, B Insertion.

die höhere Aktivität der Ziegler-Katalysatoren an. *Natta*^[161], *Ludlum et al.*^[159] und *Carrick et al.*^[157] postulierten eine Zweistufenreaktion, wobei das Monomer zuerst komplexiert und anschließend in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung inseriert wird (Schema 8). Nach *Cossee* bildet das Olefin einen π -Komplex mit dem Übergangsmetall und wird dann in eine von dessen Bindungen zu einer Alkylgruppe inseriert^[93].

Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus interessieren vor allem drei Aspekte:

- Typ des Metallatoms, an dem die Polymerkette gebildet wird,
- Bildung des Olefin-Katalysator-Komplexes,
- Verhältnis der Aktivierungsenergien für die Komplexbildung und für die Insertionsreaktion.

a) Die typischen Ziegler-Katalysatoren enthalten ein Übergangsmetallatom (z. B. Titan) und ein Hauptgruppenmetallatom (z. B. Aluminium). Das Kettenwachstum kann im Prinzip am Übergangsmetallatom oder am Hauptgruppenmetallatom erfolgen. Ethylen und Propylen lassen sich auch mit Katalysatoren polymerisieren, die als Metall nur Titan enthalten^[39, 40]. Dieser Befund besagt aber nicht notwendigerweise, daß die Kette in Gegenwart von Aluminium ebenfalls am Titan wachsen muß. Einfache Titanverbindungen wie $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{CH}_3$ sind nicht aktiv, wenn kein TiCl_3 anwesend ist; außerdem sind die klassischen Ziegler-Katalysatoren aus TiCl_4 und AlR_3 wesentlich aktiver als Katalysatoren, die sich nur aus einer Titanverbindung bilden. Durch Verwendung ^{13}C -angereicherter Ethylene konnte bei Katalysatoren aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ NMR-spektroskopisch gezeigt werden^[71], daß zwar ein Aluminium und Titan enthaltender Komplex gebildet wird, die Ethylenmoleküle beim Kettenwachstum jedoch ausschließlich in die Titan-Kohlenstoff- und nicht in die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben werden. Aus diesen und anderen Experimenten wird heute geschlossen, daß das Kettenwachstum auch bei anderen Katalysatoren am Übergangsmetallatom erfolgt. Offen ist allerdings noch, ob das Olefin, welches inseriert wird, vom gleichen Metallatom komplexiert wird, das die Polymerkette bindet.

b) Es existieren nur sehr wenige experimentelle Hinweise auf einen Katalysator-Olefin-Komplex, und es gelang bisher nicht, einen solchen Komplex zu isolieren.

Von den indirekten Beweisen sei z. B. die stereospezifische Polymerisation von substituierten Styrolen erwähnt. Anders als für eine anionische Polymerisation erwartet, nimmt bei *p*-Substitution des Styrols mit Elektronendonoren die Polymerisationsgeschwindigkeit zu^[163]. Die Geschwindigkeit hängt von der Bildung von Übergangsmetall-Monomer-Komplexen ab, die durch elektronenreiche Substituenten begünstigt wird.

Als direkten Beweis für die Bildung des π -Komplexes fanden *Ballard et al.*^[162] für das unten skizzierte Gleichgewicht zwischen löslichem katalytischem Komplex (11) + Ethylen und Katalysator-Olefin-Komplex eine Gleichgewichtskon-

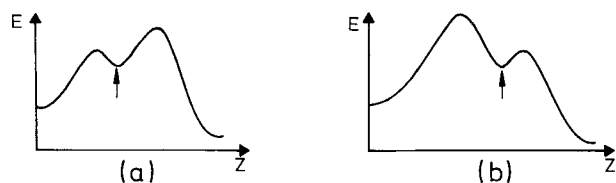
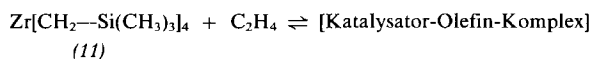


Abb. 4. Möglicher Verlauf der Ethylenpolymerisation. a), b) siehe Text. Pfeil: Katalysator-Monomer-Komplex.

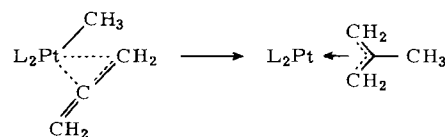
stante von 0.01. Bei anderen Katalysatoren, insbesondere Heterogenkatalysatoren, kann die Situation jedoch ganz anders sein.



Bei der Polymerisation von Ethylen mit $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ konnte *Fink*^[71] mit spektroskopischen Methoden keinen π -Komplex nachweisen, d. h. die Konzentration eines etwa vorhandenen π -Komplexes ist kleiner als 1%.

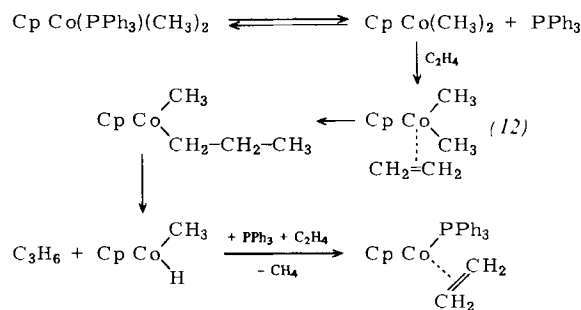
Daß es nicht gelingt, einen solchen Komplex – falls er wirklich gebildet wird – nachzuweisen, kann auf zwei Arten erklärt werden (Abb. 4): Entweder besteht ein sich sehr schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen dem Komplex und seinen Bestandteilen, das jedoch stark auf die Seite dieser dissoziierten Spezies verschoben ist (Abb. 4a), oder die Aktivierungsenergie für die Insertionsreaktion des π -Komplexes ist so klein, daß der Komplex sehr schnell weiterreagiert und seine „steady-state“-Konzentration nur sehr gering ist (Abb. 4b).

c) Um zwischen den beiden Möglichkeiten in Abbildung 4 unterscheiden zu können, sind Kenntnisse über die relativen Aktivierungsenergien für die Bildung des Katalysator-Olefin-Komplexes und für die eigentliche Insertionsreaktion des komplexierten Olefins erforderlich. Leider weiß man nur wenig über die Insertion komplexierter Olefine in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Insertion eines π -komplexierten Allens in eine $\text{Pt}-\text{CH}_3$ -Bindung (Schema 9)^[164] erfordert



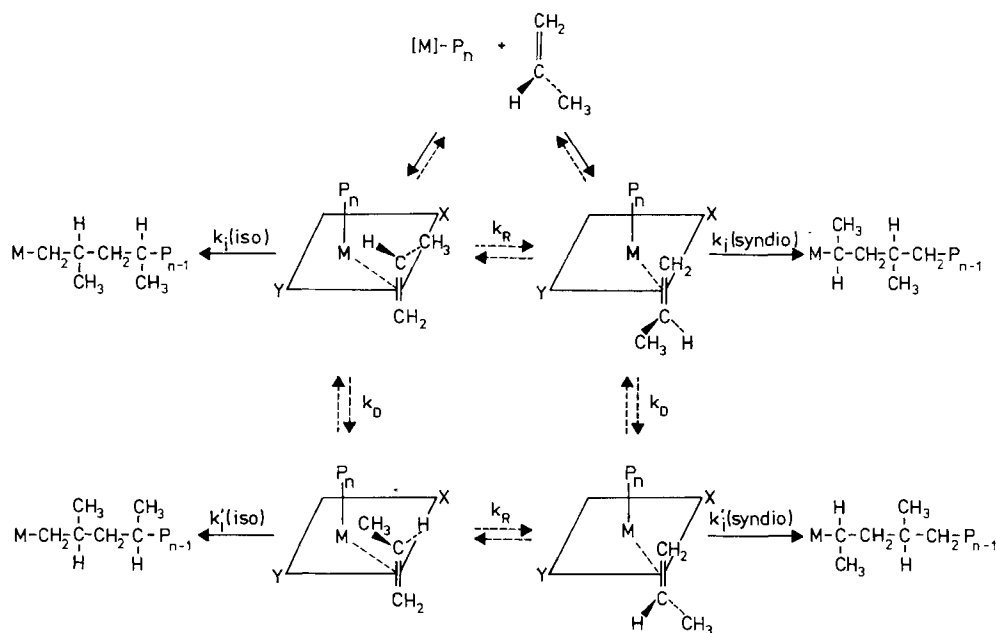
Schema 9. Insertion eines π -komplexierten Allens in die $\text{Pt}-\text{CH}_3$ -Bindung [164].

eine recht hohe Aktivierungsenergie. Allerdings sind beim Ausgangskomplex Methylgruppe und Allenmolekül am Platin in *trans*-Position angeordnet, so daß nicht klar ist, ob die beobachtete hohe Aktivierungsenergie für die Insertionsreaktion oder für die Umgruppierung der beiden Reaktionspartner in *cis*-Stellung notwendig ist. Während bei $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]\text{CoCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ ^[165] keine Insertion des π -komplexierten Ethylens in die $\text{Co}-\text{CH}_3$ -Bindung erfolgt, ist dies beim verwandten Komplex (12) bei 76 °C der Fall (Schema 10)^[166].



Schema 10. Insertion eines π -komplexierten Ethylens in die $\text{Co}-\text{CH}_3$ -Bindung des Komplexes (12) [166].

Für die stereospezifische Polymerisation wird eine Zweistufenreaktion angenommen, wobei die Aktivierungsenergie der Insertionsreaktion größer ist als die Aktivierungsenergie



Schema 11. Diastereomere π -Komplexe und Insertionsreaktionen, die zur Bildung von isotaktischem und syndiotaktischem Polypropylen führen; P_n = Polymerkette mit n Monomereinheiten, $[M]$ = Metallatom mit Liganden X und Y.

für die Bildung des Olefin-Katalysator-Komplexes. Unsere Arbeitshypothese ist in Schema 11 dargestellt. Die Doppelpfeile entsprechen reversiblen, aber nicht notwendigerweise Gleichgewichtsreaktionen. Nach diesem Schema werden die hohe Regioselektivität und die Unterscheidung der beiden prochiralen Seiten des Olefins durch die Lage der Gleichgewichte für die diastereomeren und rotameren π -Komplexe und/oder die Aktivierungsenergien der Insertionsreaktionen bedingt.

6.2. Spekulationen über Strukturen und Funktionsweisen der katalytischen Zentren

Für die katalytischen Zentren wurde eine Vielzahl von Strukturen vorgeschlagen^[169, 170]. In Tabelle 5 und Schema 12 sind Modelle für verschiedenartige Reaktionsmechanismen zusammengefaßt. Monometallische Zentren wie (13) und (14) sind heute allgemein akzeptiert, obgleich Einkomponenten-Katalysatoren, z. B. $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{CH}_3$ ^[39] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[40], nicht katalytisch aktiv sind. Dimetallische Modelle, in denen die wachsende Polymerkette wie in (15) mit beiden Metallatomen verbunden ist, wurden bereits von Ziegler^[180] kritisiert, weil dimere Aluminiumverbindungen mit zwei brückenbildenden Alkylgruppen keine katalytische Aktivität haben. Gegen dimetallische Zentren vom Typ (17) mit zwei Halogenbrücken spricht, daß zumindest bei den löslichen Katalysatoren aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ das Titan nicht über das geforderte oktaedrische Ligandenfeld verfügt^[71]. Modell (19) und der dazugehörige Reaktionsmechanismus sind zumindest für die Copolymerisation von $\text{CH}_2=\text{CD}=\text{CD}_3$ und $\text{CD}_2=\text{CD}=\text{CD}_3$ mit $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ nicht gültig, da man im isotaktischen Polymer zwar CH_2 - und CD_2 -Gruppen, aber keine CHD -Gruppen nachweisen konnte^[167]. Gegen Modell (20) spricht neben anderen Argumenten^[147] die Tatsache, daß die isotaktische Polymerisation über eine „1-2“- und nicht über eine „2-1“-Insertion verläuft.

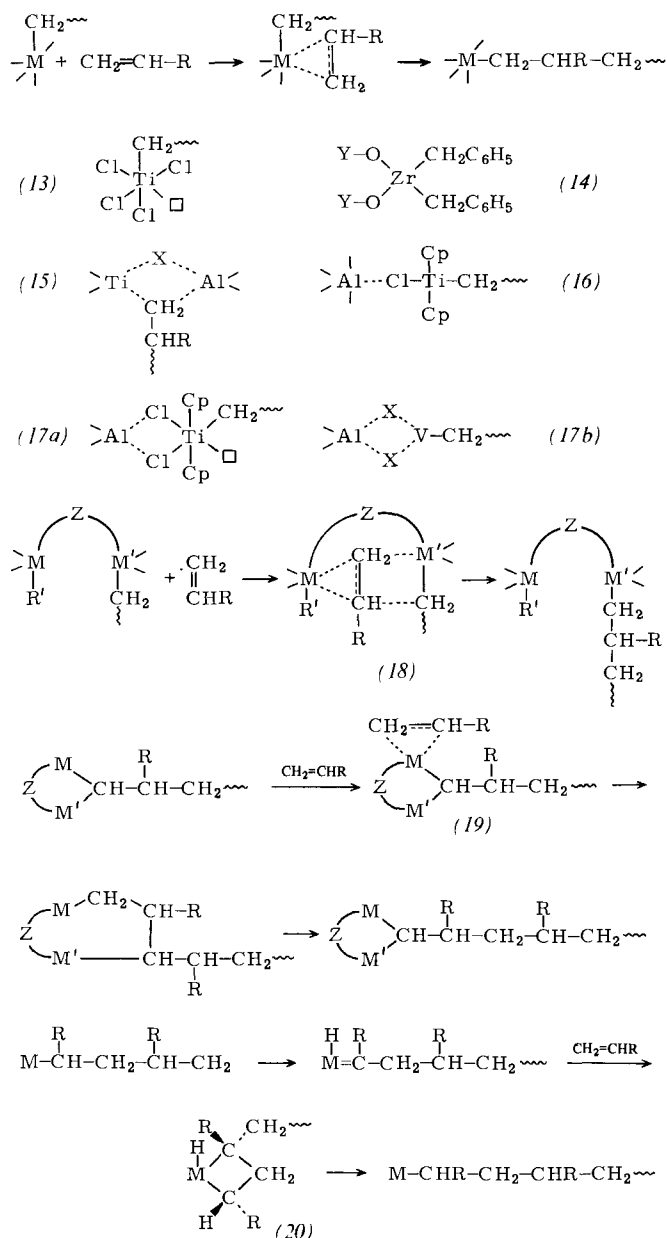
Bisher existiert kein direkter Beweis für die vorgeschlagenen Strukturen; die meisten sind das Ergebnis von Spekula-

tionen oder wurden aus indirekten experimentellen Hinweisen abgeleitet. Während die Suche nach Modellen für die katalytischen Zentren viele neue Experimente stimulierte, kann die unkritische Übernahme eines Modells den weiteren Fortschritt auf diesem Gebiet behindern. Möglicherweise ist die Struktur der katalytischen Zentren von Heterogenkatalysa-

Tabelle 5. Insertionstypen und Modelle von katalytischen Zentren für die Polymerisation von Propylen (siehe Schema 12).

Insertionstyp	Modelle für die katalytischen Zentren
Das Ende der wachsenden Polymerkette verbindet sich mit dem komplexierten Monomer	Monometallische Zentren (13) [93] und (14) [171]
	Dimetallische Zentren a) mit der wachsenden Polymerkette als Brücke zwischen den beiden Metallatomen (15) [178] b) mit einer Halogenbrücke zwischen den beiden Metallatomen (16) [71] c) mit zwei Halogenbrücken zwischen den beiden Metallatomen (17) [179] d) mit Komplexierung des Monomers an das Metallatom M und Kettenwachstum am Metallatom M' (18), $M \neq M'$ oder $M = M'$ [168]
Die wachsende Polymerkette ist an zwei Metallatome gebunden; nach Insertion des komplexierten Monomers in eine der Metall-Kohlenstoff-Bindungen findet eine 1,3-Verschiebung des anderen Metallatoms und eines Wasserstoffatoms statt [52]	Dimetallische Zentren (19) [52]
Die wachsende Polymerkette ist über eine Doppelbindung mit dem Metallatom verbunden (Carbenkomplex); die Insertion findet über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe statt [122]	Monometallische Zentren (20) [122]

toren wesentlich komplizierter als die Modelle, und es sind mehrere Metallatome und deren Liganden an der Bildung der katalytischen Zentren beteiligt.



Schema 12. Modelle für katalytische Zentren und Vorstellungen über deren Wirkungsweise; M = M' oder M ≠ M', X = Halogen, Y = Si oder Al, Z = anorganische oder organische Liganden, die Brücken zwischen zwei Metallatomen bilden (siehe Tabelle 5).

7. Trends bei der Forschung über die Polymerisation von Propylen

Noch heute wird die Forschung über die Polymerisation von Propylen vorwiegend in der Industrie betrieben, und nur ein kleiner Teil der Ergebnisse wird publiziert.

Ein Hauptziel der industriellen Forschung sind hochaktive, hochstereospezifische Katalysatoren, die völlig oder fast völlig isotaktisches Polypropylen bilden und bei denen sich die Abtrennung von Katalysatorrückständen und ataktischen Polymeren erübrigt. Angestrebt werden dabei Hochtemperaturkatalysatoren, welche die Temperaturkontrolle im Reaktor erleichtern und auch eine Nutzung der großen Reaktionsenthalpie der Polymerisation ermöglichen könnten. Weitere Ziele sind eine bessere Kontrolle von Molekulargewichtsverteilung und Polymorphologie sowie die Synthese von Poly- α -olefinen mit vorgewählten Regularität.

Um diese Ziele zu erreichen, sind vertiefte Kenntnisse über die Strukturen der katalytischen Zentren und Weiterentwicklungen der Synthesemethoden für solche Strukturen erforderlich.

Die Forschung auf diesem Gebiet ist weitgehend empirisch. An Tausenden von Experimenten, vorwiegend in der Patendliteratur beschrieben, lassen sich zwei Hauptrichtungen der Forschung erkennen:

a) Aktivität und Stabilität der katalytischen Zentren werden dadurch erhöht, daß man das Übergangsmetall an eine —OX-Gruppe fixiert; X ist ein Element der zweiten bis vierten Hauptgruppe;

b) die Stereospezifität wird dadurch erhöht, daß man die Katalysatoren mit Lewis-Basen modifiziert; meistens wird dabei aber die katalytische Aktivität, besonders bei Trägerkatalysatoren, verringert.

Punkt a) wurde vor allem von *Ballard et al.*^[156, 162] und einigen anderen Autoren^[172, 173] untersucht. Die interessanten Ergebnisse von *Sinn et al.*^[142] bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen mit hochaktiven löslichen Katalysatoren könnten ebenfalls unter diesem Aspekt betrachtet werden. Umfassende Übersichtsarbeiten haben *Sinn* und *Kaminsky*^[50], *Zacharov* und *Yermakov*^[76], *Ballard*^[171], *Caunt*^[69] sowie *Yamamoto* und *Yamamoto*^[174] publiziert.

Punkt b) war seit der Frühzeit der stereospezifischen Polymerisation von Propylen Gegenstand vieler Patente und Publikationen. Die Modifizierung von Katalysatoren mit Lewis-Basen hat wichtige industrielle Anwendungen gefunden: Eastman Kodak arbeiten mit Fluoriden als Lewis-Basen bei der Hochtemperatur-Polymerisation von Propylen^[29, 31], und bei vielen klassischen Verfahren, z. B. auf Basis von $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, dienen Lewis-Basen wie die Ester aromatischer Carbonsäuren zur Verbesserung der Stereospezifität^[24, 25, 32, 37]. Schließlich wurde dieser recht drastische Effekt auch bei der Produktion von Polypropylen unter Verwendung hochaktiver $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -Trägerkatalysatoren mit Lewis-Base-Zusatz ausgenutzt (Tabelle 2)^[37, 38].

Die Forschungsrichtungen a) und b) dürfen nicht vollständig voneinander isoliert betrachtet werden: Gerade ihr Zusammenwirken verspricht in naher Zukunft weitere Fortschritte bei der stereospezifischen Polymerisation von Propylen.

8. Neuere Untersuchungen über den Effekt von Lewis-Basen auf MgCl_2 -Trägerkatalysatoren

Die Untersuchung der stereoelektiven Polymerisation von racemischem 4-Methyl-1-hexen mit $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ und (–)-Anissäurementhylester als chiraler Lewis-Base brachte neue Einblicke in die Wirkungsweise von Lewis-Basen bei diesen Trägerkatalysatoren^[175]. Durch Lösungsmittel-extraktion wurden die erhaltenen Polymere in eine kristalline (methylcyclohexanlösliche) und eine amorphe (ethylacetatlösliche) Fraktion zerlegt (Tabelle 6). Beide Polymerfraktionen zeigen optische Drehwerte mit entgegengesetztem Vorzeichen. Während bei höherem Umsatz die optische Reinheit des amorphen Polymers größer wird, nimmt die optische Reinheit des kristallinen Polymers ab. Wie erwartet erhöht sich die optische Reinheit beider Fraktionen mit zunehmendem Verhältnis der Konzentrationen von Lewis-Basen und Trialkylaluminium.

Tabelle 6. Stereoselektive Polymerisation von racemischem 4-Methyl-1-hexen mit $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{COO-Ment}$ [a] bei 20–25 °C.

Lewis-Base Ti + Al [mol/mol]	Umsatz [%]	Polymerfraktionen [b]			Zurückgewonnenes Monomer		Polymerisiertes Monomer [b]			
		B Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{25}$ [c]	E $[\alpha]_D^{25}$ [c]	Chiralität	e.e. [%]	B Chiralität	e.e. [%]	E Chiralität	e.e. [%]
0.112	58	10.86	0	– 6.00	(S)	0.73	—	0	(R)	1.06
0.409	15	6.5	+ 1.00	– 20.67	(S)	0.297	(S)	0.27	(R)	3.47
0.538	65.5	4.5	+ 5.55	– 10.08	(S)	2.21	(S)	1.48	(R)	1.69
0.797	43	6.9	+ 2.50	– 10.40	(S)	2.71	(S)	0.67	(R)	1.77

[a] % Ti = 2.0; Al/Ti = 40; Ment = (1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexyl. [b] B: acetonunlösliche, ethylacetatlösliche, amorphe Polymerfraktion; E: diisopropyl-etherunlösliche, methylcyclohexanolösliche, kristalline Polymerfraktion. [c] In Methylcyclohexan. [d] Enantiomerenüberschuß (optische Reinheit) eines Monomers, das zu einer Polymerfraktion mit gleicher Löslichkeit und $[\alpha]_D^{25}$ führt; vgl. P. Pino et al., Polym. Lett. 5, 307 (1967).

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei dieser Klasse von Katalysatoren katalytische Zentren mit sehr unterschiedlicher Stereospezifität vorhanden sein müssen. Die hoch stereospezifischen Zentren bestehen aus einer racemischen Mischung chiraler Zentren, die mit optisch aktiven Lewis-Basen diastereomere Komplexe unterschiedlicher Stabilität bilden. Die optisch aktive Lewis-Base komplexiert somit vorzugsweise die Zentren einer Konfiguration und verkleinert auf diese Weise deren katalytische Aktivität, während die Zentren der anderen Konfiguration mit geringerer Komplexbildungstendenz ein Enantiomer des racemischen Monomers bevorzugt polymerisieren („stereoselektive Polymerisation“^[181]). Bei Umsätzen unter 100% sind sowohl das Polymer als auch das zurückgewonnene Monomer optisch aktiv.

Im Gegensatz dazu sind die wenig stereospezifischen katalytischen Zentren nicht zur stereoselektiven Polymerisation fähig. Diese Zentren, die wahrscheinlich starke Lewis-Säuren sind, bilden stereoirreguläre Polymere, die das im nicht polymerisierten Monomer angereicherte Enantiomer einbauen.

Die Drehwerte von amorphen und kristallinen Polymerfraktionen haben somit entgegengesetzte Vorzeichen, und die optische Reinheit sowohl des Monomers als auch der amorphen Polymerfraktion sollte mit steigendem Umsatz zunehmen, was experimentell bestätigt werden konnte.

Diese Hypothese war Grundlage von Untersuchungen der Polymerisation von Propylen mit ähnlichen Katalysatoren^[176]. Erhöht man dort das Verhältnis Lewis-Base/ AlR_3 von 0.01 bis auf 0.3, so nimmt die Ausbeute an heptanlösli-

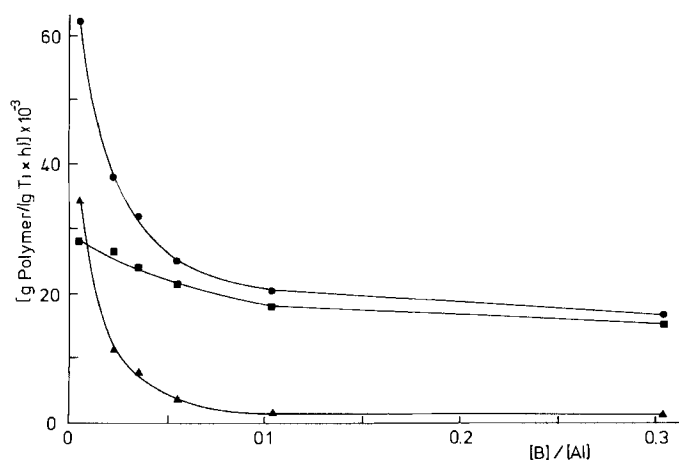


Abb. 5. Polymerisation von Propylen mit $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{Ethylbenzoat}$ [176]; Katalysatorleistung als Funktion des Verhältnisses $[\text{B}]/[\text{Al}]$. [B]: Konzentration von Ethylbenzoat in Lösung (in mol/l); [Al]: Konzentration von Triisobutylaluminium in Lösung (in mol/l); ● gesamtes Polymer, ■ heptanunlösliche Fraktion, ▲ heptanlösliche Fraktion.

cher Fraktion sehr stark ab, während bei der heptanunlöslichen, isotaktischen Fraktion nur eine Abnahme von ca. 25% zu verzeichnen ist (Abb. 5).

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren der etherlöslichen (Abb. 2A) und heptanlöslichen Fraktionen (Abb. 2B), die bei verschiedenen Verhältnissen Lewis-Base/ AlR_3 hergestellt wurden, ließ sich ableiten, daß keine Fraktion wirklich ideal ataktisch ist, und daß das Verhältnis der Molenbrüche von isotaktischen Pentaden (mmmm) zu syndiotaktischen Pentaden (rrrr) stark abnimmt, wenn man das Verhältnis Lewis-Base/ AlR_3 erhöht (Abb. 6).

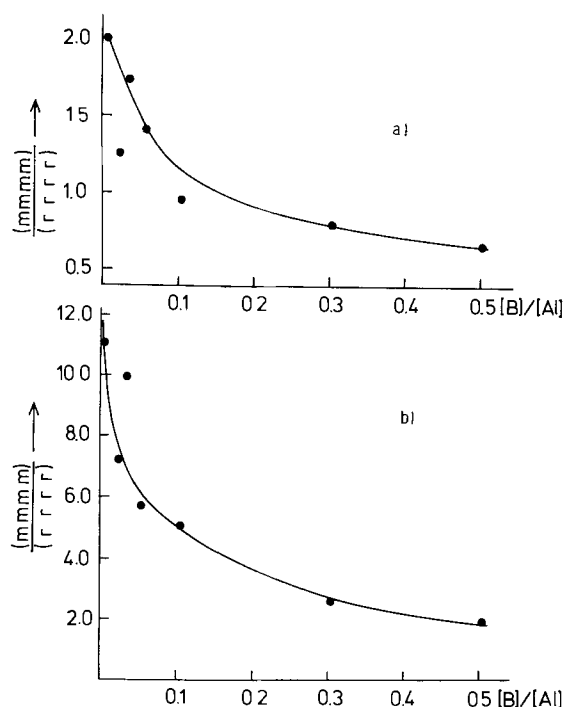


Abb. 6. Stereoregularitätsänderungen in Polypropylen (Änderung des Verhältnisses der Molenbrüche von isotaktischen Pentaden (mmmm) zu syndiotaktischen Pentaden (rrrr) als Funktion des Verhältnisses $[\text{B}]/[\text{Al}]$ [176] (Katalysator siehe Legende zu Abb. 5). [B]: Konzentration von Ethylbenzoat in Lösung (in mol/l); [Al]: Konzentration von Triisobutylaluminium in Lösung (in mol/l); a) etherlösliche und b) heptanlösliche Polypropylenfraktion.

Diese experimentellen Befunde sprechen dafür, daß sich die Zentren, die stereoirreguläres, lineares Polypropylen produzieren, in ihrer Lewis-Acidität stark unterscheiden müssen. Dagegen scheint die Aktivität der katalytischen Zentren, welche die Bildung von syndiotaktischen Pentaden (rrrr) bewirken, durch die hohen Lewis-Base/ AlR_3 -Verhältnisse weit weniger beeinträchtigt zu werden. Dieser Befund könnte zwei Ursachen haben: Entweder ist die Lewis-Acidität dieser

Zentren so gering, daß sie bei der Komplexbildung der Lewis-Base nicht mit dem in großem Überschuß vorhandenen AlR_3 konkurrieren können, oder diese Zentren behalten ihre Aktivität auch nach der Komplexbildung bei. Wie bereits erwähnt, sind Ether Bestandteil einiger der besten Katalysatorsysteme für die syndiotaktische Polymerisation^[133].

Diese experimentellen Resultate sind in Einklang mit der Hypothese, daß gelöstes AlR_3 und katalytische Zentren an der Katalysatoroberfläche um die Komplexbildung mit der Lewis-Base konkurrieren. Aus diesem Grund sind in Abhängigkeit von den Strukturen der Lewis-Base und der Alkylaluminiumverbindung sehr verschiedene Verhältnisse von Lewis-Base zu AlR_3 notwendig, um Polymere mit gleichem Anteil an isotaktischem Polypropylen zu erhalten. Diese Konzeption gilt nur für diese Klasse von Katalysatoren ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3/\text{Lewis-Base}$) und sollte ohne experimentelle Bestätigung nicht auf andere Katalysatoren übertragen werden. Beispielsweise kann je nach der Zahl der freien Koordinationsstellen auch mehr als ein Molekül Lewis-Base pro Titanatom erforderlich sein, um den Katalysator zu vergiften. In diesem Fall wären katalytische Zentren, die nur ein Molekül Lewis-Base komplexiert haben, noch katalytisch aktiv und könnten auch über eine erhöhte Stereospezifität verfügen.

Derartige Experimente sind Beispiele dafür, wie man durch Verwendung von Lewis-Basen als Sonden Informationen über die Beschaffenheit der katalytischen Zentren dieser Trägerkatalysatoren gewinnen kann.

9. Schlußbetrachtung

Die Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation von Propylen hat nicht nur bemerkenswerte Entwicklungen in den Polymerwissenschaften bewirkt, sondern auch zum Fortschritt in vielen anderen Gebieten der Chemie beigetragen.

Da bereits sehr früh die industrielle Bedeutung der Propylenpolymerisation erkannt wurde, haben sich viele Arbeitsgruppen in der Industrie um Grundlagenforschung auf dem Organometallgebiet, insbesondere der Koordinationschemie von Übergangsmetallen sowie der Katalyse durch Organometallverbindungen, bemüht. Um die Ursachen der stereochemischen Kontrolle bei der stereospezifischen Polymerisation zu verstehen, wurden zwar nicht so viele Untersuchungen wie zur Aufklärung der enzymatischen Katalyse unternommen, aber doch erheblich mehr als zur Erforschung von so bedeutenden katalytischen Reaktionen wie der Ammoniaksynthese oder der Oxosynthese.

Die Kenntnis, daß es hochstereospezifische Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen gibt, hätte zur Anwendung ähnlicher Katalysatoren bei anderen organischen Synthesen führen können, doch wurden bisher mit Ausnahme der stereospezifischen Dimerisierungs- und Codimerisierungsreaktionen keine bedeutenden Fortschritte in dieser Richtung erzielt. Eine mögliche Ursache dafür ist, daß die Faktoren, welche die Stereospezifität bewirken, noch nicht gut genug bekannt sind.

Die Erforschung der stereospezifischen Polymerisation leistete wichtige Beiträge zum besseren Verständnis der Beziehungen zwischen Homogen- und Heterogenkatalyse. Interessant für weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet ist die Möglichkeit, die Struktur von katalytischen Zentren in Heterogenkatalysatoren durch Zusätze von Verbindungen (z. B. von Lewis-Basen) zu kontrollieren, die sowohl an homogenen Gleichgewichten (z. B. mit Lewis-Säuren) in Lösung als auch an heterogenen Gleichgewichten (z. B. mit Gruppen unterschiedlicher Lewis-Acidität) an der Oberfläche von Heterogenkatalysatoren beteiligt sind.

Die stereospezifische Polymerisation hat zur Weiterentwicklung der Polymerwissenschaften in ähnlichem Maß beigetragen wie die radikalische Polymerisation und Polykondensation in den dreißiger Jahren und außerdem neue Impulse für die Entwicklung stereospezifischer Synthesen von Makromolekülen gegeben; außerdem wurden durch die Untersuchung der sterischen Ordnung von Polymeren neue Parameter für die Aufklärung von Polymerisationsmechanismen zugänglich. Ferner erleichterte die große Zahl der mit diesen Katalysatoren synthetisierten neuen stereoregulären Polymere die Untersuchung der Zusammenhänge von chemischer Struktur und physikalischen einschließlich mechanischen Eigenschaften. Insbesondere konnten an den so hergestellten Polymeren mit vollständig definierten chemischen und sterischen Strukturen die Ergebnisse von Konformationsanalysen der Polymerketten experimentell besser verifiziert werden, und die Bedeutung der Konformationsgleichgewichte für Struktur und Eigenschaften von kristallinen, geschmolzenen und gelösten Polymeren ließ sich besser verstehen.

Trotz sehr intensiver Forschungsarbeit über die stereospezifische Polymerisation in diesen 25 Jahren nach der Entdeckung scheint das Gebiet auch weiterhin von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Chemie und der Polymerwissenschaften zu sein.

Eingegangen am 12. August 1980 [A 339]

- [1] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- [2] Brief von P. J. Flory an G. Natta vom 21. Jan. 1955. Wir danken dem Istituto di Chimica Industriale des Mailänder Polytechnikums für eine Kopie dieses Briefes.
- [3] H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin 1932, S. 113 f.
- [4] C. S. Marvel, R. L. Frank, E. Prill, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1647 (1943).
- [5] C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, T. M. Lambert, A. D. Zoss, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2104 (1948).
- [6] G. Natta, *Chim. Ind. (Milano)* 77, 1009 (1957).
- [7] C. W. Bunn, *Proc. R. Soc.* 180, 67 (1942).
- [8] A. A. Morton, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1488 (1950).
- [9] J. L. R. Williams, J. Van Den Berghe, W. J. Dulmage, K. R. Dunham, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1260 (1956).
- [10] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 64, 323 (1952).
- [11] K. Ziegler, Belg. Pat. 533 362 (dtisch. Priorität 16. Nov. 1953).
- [12] R. E. Kirk, D. F. Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 11 Interscience, New York 1953, S. 1.
- [13] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).
- [14] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chim. Ind. (Milano)* 37, 927 (1955).
- [15] G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei* 4 (Ser. 8), 73 (1955).
- [16] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, US-Pat. 3715344 (1973) (ital. Priorität 8. Juni 1954), Montecatini.
- [17] E. Field, M. Feller, US-Pat. 2691647 (1954), Standard Oil.
- [18] A. Zletz, US-Pat. Appl. 462480 (angemeldet 15. Okt. 1954), Standard Oil; Brit. Pat. 820727 (1959), Standard Oil.
- [19] Phillips Petroleum, Austral. Pat. 864/54 (angemeldet 9. Dez. 1954).
- [20] Phillips Petroleum, Belg. Pat. 530617 (angemeldet 23. Juli 1954).
- [21] G. Natta, *Chim. Ind. (Milano)* 37, 888 (1955).

- [22] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Ital. Pat. 526 101 (angemeldet 9. Dez. 1954), Montecatini.
- [23] E. Tornqvist, W. Seelbach, A. W. Langer, Jr., US-Pat. 3 128 252 (1964) (angemeldet 16. April 1956), Esso Research; E. Tornqvist, A. W. Langer, Jr., US-Pat. 3 032 510 (1962), (angemeldet 27. Juni 1958), Esso Research.
- [24] Mitsubishi Petrochem. Corp., Brit. Pat. 1 092 390 (1966).
- [25] G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, V. K. Bykhovskii, Polym. Sci. USSR 2, 299 (1961).
- [26] R. L. McConnel, M. A. McCall, G. O. Cash, Jr., F. B. Joyner, H. W. Coover, Jr., J. Polym. Sci. A 3, 2135 (1965).
- [27] J. P. Hermans, P. Henriouille, DBP 2256789 (1973), Solvay.
- [28] J. P. Hermans, P. Henriouille, DBP 2213086 (1972), Solvay.
- [29] M. B. Edwards, H. J. Hagemeyer, Brit. Pat. 930 633 (1963) (US-Priorität 28. Aug. 1958), Eastman Kodak.
- [30] H. J. Hagemeyer, Jr., M. B. Edwards, Brit. Pat. 943 206 (1963) (US-Priorität 17. Febr. 1959), Eastman Kodak.
- [31] M. B. Edwards, K. V. Park, E. H. Carter, Jr., Fr. Pat. 1 450 785 (1966) (US-Priorität 22. Juli 1964), Eastman Kodak.
- [31a] R. W. Lenz, F. Ciardelli: Preparation and Properties of Stereoregular Polymers. D. Reidel, Dordrecht 1980.
- [32] J. C. W. Chien in [31a], S. 115.
- [33a] A. Orzechowski, J. C. MacKenzie, Fr. Pat. 1 349 864 (1964) (US-Priorität 18. Jan. 1960), Cabot Corp.
- [33b] N. W. Luft, C. Hulme, D. Y. Waddan, US-Pat. 2 981 725 (1961), (angemeldet 15. Okt. 1956), Shell Oil Co.
- [34] A. Mayr, P. Galli, E. Susa, G. DiDrusco, E. Giachetti, Brit. Pat. 1 286 867 (1969), Montedison.
- [35] R. N. Haward, A. N. Roper, K. L. Fletcher, Polymer 14, 15 (1973).
- [36] K. Gardner, I. W. Parsons, R. N. Haward, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 16, 1683 (1978).
- [37] U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzochi, Belg. Pat. 785 332 (1972), Montedison.
- [38] U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzochi, Belg. Pat. 785 334 (angemeldet 27. Dez. 1972), Montedison.
- [39] P. Pino, G. Mazzanti, Ital. Pat. 583 219 (angemeldet 8. Okt. 1958), Montecatini.
- [40] C. Beerman, H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959).
- [41] A. S. Matlack, D. S. Breslow, J. Polym. Sci. A 3, 2853 (1965).
- [42] C. J. Benning, W. R. Wszolek, F. X. Werber, Polym. Prepr. 3, 138 (1962).
- [43] J. Boor, E. A. Youngman, J. Polym. Sci. B 2, 265 (1964).
- [44] E. A. Youngman, J. Boor, J. Polym. Sci. B 3, 577 (1965).
- [45] J. Boor, J. Polym. Sci. A-1, 9, 619 (1971).
- [46] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. Ital. 87, 570 (1957).
- [47] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. Ital. 87, 549 (1957).
- [48] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, J. Am. Chem. Soc. 79, 2975 (1957).
- [49] G. Natta, G. Mazzanti, Tetrahedron 8, 86 (1960).
- [50] H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 18, 240 (1980).
- [51] U. Giannini, U. Zucchini, E. Albizzati, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 8, 405 (1970).
- [52] P. Pino, G. Consiglio, H. J. Ringger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 509.
- [53] D. C. H. Ballard, Adv. Catal. 23, 299 (1973).
- [54] R. Ammann, B. Diedrich, DBP 2043 508 (1972), Hoechst.
- [55] M. Fischer, DBP 874 215 (1943), BASF.
- [56] K. Weissert, H. Cherdron, J. Berthold, B. Diedrich, K. D. Keil, K. Rust, H. Strametz, T. Toth, J. Polym. Sci. Symp. 51, 187 (1975).
- [57] F. J. Karol in H. F. Mark, N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New York 1976, Suppl. Vol. 1, S. 120.
- [58] K. H. Reichert, Chem.-Ing.-Tech. 49, 626 (1977).
- [59] B. Diedrich, J. Appl. Sci. Appl. Polym. Symp. 26, 1 (1975).
- [60] S. Sivaram, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16, 121 (1977).
- [61] P. Longi, U. Giannini, A. Cassata, Belg. Pat. 774 600 (1971), Montedison.
- [62] K. Wissert, Chem.-Ztg. 101, 271 (1977).
- [63] Hercules Powder, Brit. Pat. 807 204 (1959).
- [64] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Ital. Pat. 566 242 (1957), Montedison.
- [65] H. Mueller-Tamm, Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. Tech. Pap. 27th, 15, 577 (1969).
- [66] H. P. Frank in H. Morawetz: Polypropylene. Gordon and Breach, London 1968, S. 1.
- [67] A. Valvassori, P. Longi, P. Parrini in E. G. Hancock: Propylene and its Industrial Derivatives. Ernest Benn Ltd., London 1973, S. 156.
- [67a] J. C. W. Chien: Coordination Polymerization. Academic Press, New York 1975.
- [68] Yu. I. Yermakov, V. A. Zakharov in [67a], S. 91.
- [69] A. D. Caunt in C. Kemball: Catalysis. Spec. Periodical Rep., Chem. Soc., London 1977, Vol. 1, S. 256.
- [70] P. J. T. Tait in [31a], S. 85.
- [71] G. Fink, Habilitationsschrift, Technische Universität München 1976.
- [72] G. Fink, R. Rottler, D. Schnell, W. Zoller, J. Appl. Polym. Sci. 20, 2779 (1976).
- [73] T. Keii: Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. Chapman and Hall, London 1972.
- [74] T. Keii in [67a], S. 263.
- [75] P. J. T. Tait in [67a], S. 155.
- [76] V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, Catal. Rev. Sci. Eng. 19 (1), 67 (1979).
- [76a] J. Boor, Jr.: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. Academic Press, New York 1979.
- [77] Siehe [76a], S. 464.
- [78] B. Ranby, J. F. Rabek: ESR Spectroscopy in Polymer Research. Springer, Berlin 1977, S. 167.
- [79] L. A. Yatsenko, A. G. Boldyrev, J. G. Zhuchikhina, E. N. Kropacheva, Kinet. Katal. 20, 1353 (1979).
- [80] A. G. Evans, J. C. Evans, J. Mortimer, J. Am. Chem. Soc. 101, 3204 (1979).
- [81] A. G. Evans, J. C. Evans, D. J. C. Espley, P. H. Morgan, J. Mortimer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1 1978, 57.
- [82] A. G. Evans, J. C. Evans, E. H. Moon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2 1974, 2390.
- [83] Y. Girard, M. Che, A. Guyot, H. Chanzy, Makromol. Chem. 162, 119 (1972).
- [84] J. Okura, T. Keii, Nippon Kagaku Kaishi 2, 250 (1973).
- [85] E. H. Adema, J. Polym. Sci. C 16, 3643 (1968).
- [86] A. S. Khlystov, A. P. Brodski, N. F. Noskova, D. V. Sokol'skii, J. Phys. (Orsay), Colloq. C-1, 343 (1980).
- [87] A. P. Brodski, N. F. Noskova, A. S. Khlystov, M. P. Grechko, D. V. Sokol'skii, 13 Vses. Chugaev. Soveshch. Khim. Kompleks. Soedin. 78, 57 (1978).
- [88] G. A. Nesterov, V. A. Zakharov, E. Paukstis, E. N. Yurchenko, Yu. I. Yermakov, Kinet. Katal. 20, 429 (1979).
- [89] D. D. Eley, D. A. Keir, R. Rudham, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 72, 1685 (1976).
- [90] K. A. Klinedinst, M. Boudart, J. Catal. 28, 322 (1973).
- [91] N. Rosch, K. H. Johnson, J. Mol. Catal. 1, 395 (1976).
- [92] Siehe [76a], Kap. 8, S. 180 ff.
- [93] P. Cossee, J. Catal. 3, 80 (1964).
- [94] E. J. Arlman, J. Catal. 3, 89 (1964).
- [95] E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catal. 3, 99 (1964).
- [96] E. J. Arlman, J. Catal. 5, 178 (1966).
- [97] O. Novaro, E. Blaisten-Barojas, E. Clementi, G. Giunchi, M. E. Ruiz-Vizcaya, J. Chem. Phys. 68, 2337 (1978).
- [98] G. Giunchi, E. Clementi, M. E. Ruiz-Vizcaya, O. Novaro, Chem. Phys. Lett. 49, 8 (1977).
- [99] A. Allegra, Makromol. Chem. 145, 235 (1971).
- [100] P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra, Eur. Polym. J. 15, 1133 (1979).
- [101] P. Cassoux, F. Crasnier, J. F. Labarre, J. Organomet. Chem. 165, 303 (1979).
- [102] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1 1972, 1972.
- [103] Siehe [76a], Kap. 4, S. 80 ff.
- [104] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Academic Press, London 1975, Vol. 2, S. 1.
- [105] G. Paiaro, Organomet. Chem. Rev. A 6, 319 (1970).
- [106] R. Lazzaroni, P. Salvadori, P. Pino, J. Organomet. Chem. 43, 233 (1972).
- [107] J. Lewis et al., J. Chem. Soc. A 1969, 53.
- [108] K. Ziegler, H. G. Gellert, Justus Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).
- [109] P. D. Bartlett, S. Friedman, M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. 75, 1771 (1953).
- [110] L. Lardicci, P. Salvadori, P. Pino, L. Conti, Atti Accad. Naz. Lincei 40 (Ser. 8), 601 (1966).
- [111] A. D. Jenkins, Pure Appl. Chem. 51, 1101 (1979); Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie. Verlag Chemie, Weinheim 1978, Band 2, Gruppe 3.
- [112] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, Angew. Chem. 64, 330 (1952).
- [113] F. A. Braude, Prog. Org. Chem. 3, 185 (1955).
- [113a] B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment. D. Reidel, Dordrecht 1979.
- [114] P. Pino, A. Stefani, G. Consiglio in [113a], S. 347 ff.
- [115] C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, Angew. Chem. 68, 438 (1956).
- [116] H. N. Friedlander, K. Oita, Abstr. Pap. 130th Meeting Am. Chem. Soc. 1956, S. 138.
- [117] A. V. Topchiev, B. A. Krenisel, L. G. Sidorova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 128, 732 (1959).
- [118] E. W. Duck, J. Polym. Sci. 34, 86 (1959).
- [119] R. Van Helden, H. P. Braendlin, A. F. Bickel, E. C. Kooijam, Tetrahedron Lett. 1959, 24.
- [120] A. Gilchrist, J. Polym. Sci. 34, 49 (1959).
- [121] G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo, Chim. Ind. (Milano) 38, 124 (1956).
- [122] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 604.
- [123] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, Atti Accad. Lincei Rend. 25 (Ser. 8), 424 (1958).
- [124] T. Miyazawa, Y. Ideguchi, J. Polym. Sci. B 1, 389 (1963).
- [125] A. Zambelli, M. Giongo, G. Natta, Makromol. Chem. 112, 183 (1968).
- [126] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, J. Am. Chem. Soc. 83, 3343 (1961).

- [127] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. W. Bassi, G. Allegra, *Chim. Ind. (Milano)* **44**, 532 (1962).
- [128] U. Birkenstock, H. Bönemann, B. Bogdanović, D. Walter, G. Wilke, *Adv. Chem. Ser.* **70**, 250 (1968).
- [129] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **87**, 111 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 104 (1975).
- [130] T. Suzuki, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1484 (1970).
- [131] G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Atti Accad. Lincei Rend.* **28** (Ser. 8), 539 (1960).
- [132] P. Longi, A. Roggero, *Ann. Chim. (Roma)* **51**, 1013 (1961).
- [133] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1488 (1962).
- [134] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2561 (1959).
- [135] A. Zambelli, G. Natta, J. Pasquon, *J. Polym. Sci. C* **4**, 411 (1963).
- [136] A. Zambelli, C. Sacchi, *Makromol. Chem.* **175**, 2213 (1974).
- [137] A. Zambelli, C. Tosi, C. Sacchi, *Macromolecules* **5**, 649 (1972).
- [138] A. Zambelli, P. Locatelli, E. Rigamonti, *Macromolecules* **12**, 156 (1979).
- [139] A. Zambelli, C. Wolfgruber, G. Zannoni, F. A. Bovey, *Macromolecules* **7**, 750 (1974).
- [140] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in *I. Wender, P. Pino: Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley, New York 1977, S. 124.
- [141] G. Natta, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 589 (1958).
- [142] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88**, 689 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976).
- [143] P. Pino, U. W. Suter, P. Neuenschwander, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Sinn für ein Muster von mit löslichen Titankatalysatoren hergestelltem Polypropylen.
- [144] P. Pino, A. Oschwald, F. Ciardelli, C. Carlini, E. Chiellini in [67a], S. 25.
- [145] F. Ciardelli, P. Locatelli, M. Marchetti, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* **175**, 923 (1974).
- [146] A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W. O. Crain, Jr., J. D. Roberts, *Macromolecules* **4**, 475 (1971).
- [147] A. Zambelli, P. Locatelli, M. C. Sacchi, E. Rigamonti, *Macromolecules*, im Druck.
- [148] C. Wolfgruber, G. Zannoni, E. Rigamonti, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* **176**, 2765 (1975).
- [149] P. Pino, O. Piccolo, F. Francalanci, unveröffentlicht.
- [150] A. Zambelli, G. Bajo, E. Rigamonti, *Makromol. Chem.* **179**, 1249 (1978).
- [151] H. B. Charman, E. D. Hughes, C. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2530.
- [152] R. W. Johnson, R. G. Pearson, *Chem. Commun.* **1970**, 986.
- [153] D. Dodd, M. D. Johnson, *Chem. Commun.* **1971**, 571.
- [154] A. Zambelli, G. Allegra, *Macromolecules* **13**, 42 (1980).
- [155] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Zannoni, F. A. Bovey, *Macromolecules* **11**, 923 (1978).
- [156] D. G. H. Ballard: *Catalysis Proc. Int. Symp. Elsevier, Amsterdam* **1975**, S. 521.
- [157] W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6455 (1958).
- [158] T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1737 (1974).
- [159] D. B. Ludlum, A. W. Andersen, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1737 (1974).
- [160] G. Natta, *Angew. Chem.* **68**, 393 (1956).
- [161] G. Natta, *Experientia Suppl.* **7**, 21 (1957).
- [162] D. C. H. Ballard, D. R. Burnham, D. L. Twose, *J. Catal.* **44**, 116 (1976).
- [163] F. Danusso, D. Sianesi, *Chim. Ind. (Milano)* **44**, 474 (1962).
- [164] M. H. Chisholm, W. S. Johns, *Inorg. Chem.* **14**, 1189 (1975).
- [165] H. F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger in [113a], S. 285.
- [166] E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3973 (1979).
- [167] E. A. Atteya, Thesis Nr. 5806, ETH Zürich 1976.
- [168] P. Pino, *Adv. Polymer Sci.* **4**, 393 (1965).
- [169] Siehe [76a], S. 236ff.
- [170] P. Pino, G. P. Lorenzi in [31a], S. 1.
- [171] D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **23**, 263 (1973).
- [172] W. L. Carrick, R. J. Turbett, F. J. Karol, G. L. Karapinka, A. S. Fox, R. N. Johnson, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 2609 (1972).
- [173] D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins, *J. Catal.* **42**, 435 (1976).
- [174] A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Macromol. Rev.* **13**, 161 (1978).
- [175] P. Pino, G. Fochi, U. Giannini, noch unveröffentlicht.
- [176] P. Pino, G. Guastalla, U. Giannini, noch unveröffentlicht.
- [177] G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, *Chim. Ind. (Milano)* **41**, 526 (1959).
- [178] P. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **70**, 496 (1958).
- [179] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **79**, 764 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 790 (1967).
- [180] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **71**, 623 (1959).
- [181] P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1487 (1962).

Chemie in komprimierten Lösungen

Von William J. le Noble und Hartwig Kelm^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zur üblichen Meinung haben mäßige Drücke oft große Wirkungen auf Reaktionen in Lösung. – Das Volumenprofil einer chemischen Reaktion in Lösung kann mit relativ einfachen Mitteln und hoher Genauigkeit durch den Druckeffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Die Faktoren, welche diese Druckeffekte beeinflussen, ähneln den Faktoren für die Entropieeffekte; zwischen beiden besteht eine ungefähre Korrelation. Die Volumenparameter sind jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß zufälligen Fluktuationen ausgesetzt und sprechen darüber hinaus die Phantasie des Chemikers wesentlich stärker an. Am höchsten ist jedoch die Tatsache zu werten, daß das Aktivierungsvolumen zusammen mit den leicht bestimmbaren partiellen Molvolumina der Edukte die Gelegenheit bietet, eine Eigenschaft des Übergangszustandes – sein Volumen – auf einfache Weise in absoluter Größenordnung anzugeben. In diesem Beitrag wollen wir die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Volumenveränderungen bei chemischen Reaktionen in Lösung beschreiben, diese Volumengrößen interpretieren, einfache Modellreaktionen und Gleichgewichte diskutieren, auf Anwendungsmöglichkeiten in der mechanistischen und synthetischen Chemie hinweisen und schließlich versuchen, die zukünftige Entwicklung abzuschätzen.

[*] Prof. Dr. W. J. le Noble
Department of Chemistry, State University of New York
Stony Brook, New York 11794 (USA)
Prof. Dr. H. Kelm
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Robert-Mayer-Straße 11, D-6000 Frankfurt am Main

1. Einleitung

Die Anwendung erhöhten Druckes auf chemische Reaktionen basiert auf Erkenntnissen über die physikalischen Eigenschaften komprimierter Medien. Die Forscher auf dem