

## Polymerisationen

DOI: 10.1002/ange.200601387

### Mechanistische Untersuchungen des Kettenwachstums von Polyethylen in Gegenwart von Wasser\*\*

Andreas Berkefeld und Stefan Mecking\*

Die Emulsionspolymerisation ungesättigter Monomere zählt zu den bedeutendsten und auch vielseitigsten Polymerisationsverfahren. Auf diese Weise werden Polymerlatices erhalten, d.h. wässrige Dispersionen von durch Tenside stabilisierten Polymer-Mikropartikeln mit Größen von 50 bis 1000 nm. Zahlreiche Anwendungen von Polymerlatices (z.B. in Beschichtungen aller Art) beruhen auf der Filmbildung beim Verdampfen des Dispersionsmediums. Die Übergangsmetall-katalysierte Insertionspolymerisation erweitert die industrielle Synthese von Polymerlatices durch radikalische Emulsionspolymerisation<sup>[1]</sup> im Hinblick auf die zugänglichen Polymere und ermöglicht eine wesentlich umfassendere Kontrolle der Polymermikrostruktur.<sup>[2-5,8]</sup> Kürzlich wurde die Herstellung von Latices außergewöhnlich kleiner Polyethylenpartikel beschrieben.<sup>[2g-i]</sup>

Im Hinblick auf die Reaktivität der katalytisch aktiven Spezies gegenüber dem Reaktionsmedium müssen einige grundlegende Aspekte der Insertionspolymerisation in wässriger Emulsion geklärt werden: 1) die Konkurrenz zwi-

[\*] Dipl.-Chem. A. Berkefeld, Prof. Dr. S. Mecking  
Lehrstuhl für Chemische Materialwissenschaft  
Fachbereich Chemie  
Universität Konstanz  
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)  
Fax: (+49) 7531-88-5152  
E-Mail: stefan.mecking@uni-konstanz.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Me1388/3-2) unterstützt. Wir danken U. Haunz für die technische Unterstützung und H. Möller für Diskussionen zur NMR-Spektroskopie.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter [http://www.angewandte.de](http://www angewandte de) zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

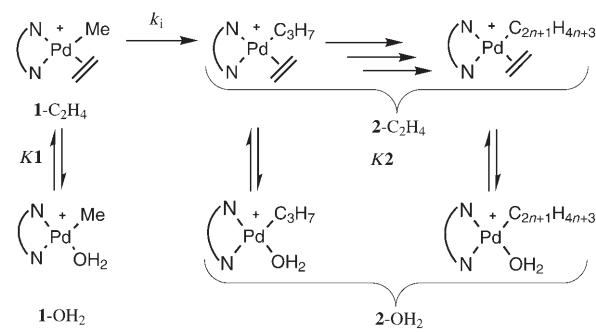
schen Monomer und Wasser um freie Koordinationsstellen am Metallzentrum (d.h. die reversible Blockierung von aktiven Zentren), 2) das Kettenwachstum in Wasser und 3) die Reaktivität der im Verlauf der Polymerisation gebildeten höheren Metall-Alkyl-Spezies M-R ( $R > \text{Methyl}$ ) gegenüber Wasser. Aktuelle theoretische Betrachtungen an neutralen Nickelsalicylaldiminato- und kationischen Palladium- oder Nickel-Diimin-Chelatkomplexen lassen darauf schließen, dass die Koordination von Ethylen an den Katalysator gegenüber der von Wasser bevorzugt ist.<sup>[6]</sup>

Als Modellsystem zur Untersuchung dieser Punkte wurde ein von Brookhart et al. für die Olefinpolymerisation untersuchter kationischer Palladium-Diimin-Chelatkomplex verwendet, dessen polymerisationsaktive Palladiumalkyl-Olefin-Spezies mittels NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen direkt beobachtbar sind.<sup>[7,9,10]</sup> Für quantitative Untersuchungen in homogener Lösung wurden wässrige Lösungen von deuteriertem Tetrahydrofuran (einem Lösungsmittel mit niedrigem Schmelzpunkt und guter Mischbarkeit mit Wasser bei tiefen Temperaturen) verwendet.

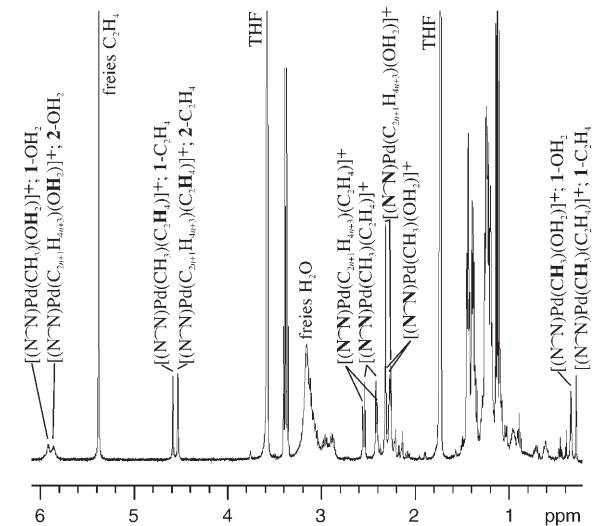
Die Zugabe von Wasser zum Diethylether-Addukt<sup>[7]</sup>  $[(\text{NN})\text{PdMe}(\text{OEt}_2)][\text{BAr}_4^F]$  (**1**- $\text{OEt}_2$ ;  $\text{NN} = \text{ArNC(Me)(Me)-CNAr}$  mit  $\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{BAr}_4^F = \text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ ) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  führt zur Bildung des entsprechenden Wasserkomplexes **1-OH<sub>2</sub>**. Die relative Bindungskonstante von Wasser bezüglich  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wurde zu  $K = 4 \times 10^4$  abgeschätzt (THF vs. Diethylether:  $K = 4$ ). Spezifische  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (12 Äquiv. Wasser,<sup>[13]</sup>  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.32$  (br.s,  $\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OH}_2)$ ), 2.31 und 2.27 (s,  $(\text{H}_3\text{C})\text{CN}$ ,  $\text{NN}$ ), 0.34 ppm (s,  $\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OH}_2)$ ; vollständige NMR-Daten siehe Hintergrundinformationen).<sup>[11]</sup>

Freies, überschüssiges Wasser zeigt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 3.30$  ppm. Da das Signal koordinierten Wassers zwar keine charakteristischen Kopplungen aufweist, sich dieses aber im Austausch mit freiem Wasser befindet, gelang die zweifelsfreie Zuordnung mithilfe eines EXCY-NMR-Experiments (Hintergrundinformationen, Abbildung S2). Die Beobachtung zweier getrennter Signale für koordiniertes und freies Wasser zeigt, dass sich der Austausch auf der Zeitskala des NMR-Experiments langsam vollzieht. Die Koaleszenztemperatur,  $T_C(\text{OH}_2)$ , liegt zwischen 0 und  $5^\circ\text{C}$ . Dies entspricht einer Austauschgeschwindigkeitskonstanten  $k_C(\text{PdMe}, \text{OH}_2)$  erster Ordnung in der Größenordnung von  $10^3 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[12]</sup>

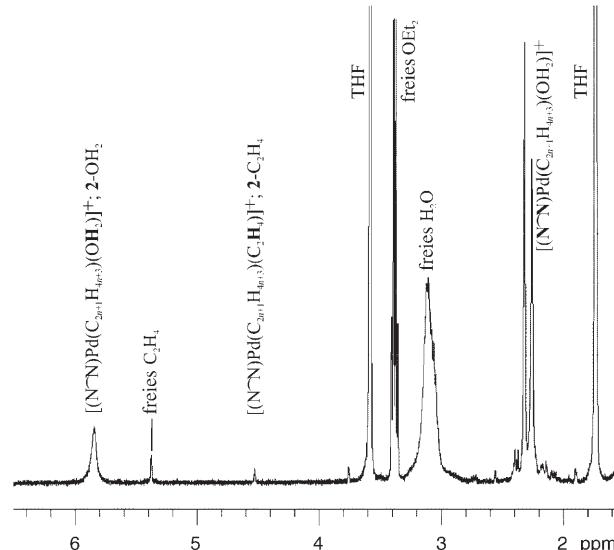
Versetzt man eine Lösung von **1-OH<sub>2</sub>** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  mit Ethylen, so wird die teilweise Bildung des bekannten<sup>[7]</sup> Ethylenkomplexes **1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** (siehe Schema 1 und Abbildung 1) beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$  erfolgt die Insertion des Olefins. Somit konnte die Insertion von Ethylen in Gegenwart von Wasser direkt beobachtet werden, und höhere Palladiumalkyl-Wasser-Komplexe  $[(\text{NN})\text{Pd}(\text{C}_{2n+1}\text{H}_{4n+3})(\text{OH}_2)]^+$  (**2-OH<sub>2</sub>**) ließen sich sauber im NMR-Rohr erzeugen (Abbildung 2). Umgekehrt führt auch die Zugabe von Wasser nach Insertion einer definierten Menge Ethylen ausgehend von **1-OEt<sub>2</sub>** zu den beschriebenen Palladiumalkyl-Wasser-Komplexen **2-OH<sub>2</sub>**. Spezifische  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (3.6 Äquiv. Wasser,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.98$  (br.s,  $\text{Pd}(\text{C}_{2n+1}\text{H}_{4n+3})(\text{OH}_2)$ ), 2.31 und 2.25 ppm (s,  $(\text{H}_3\text{C})\text{CN}$ ,  $\text{NN}$ ). Die Komplexe **1-OH<sub>2</sub>** und **2-OH<sub>2</sub>** sind auf-



**Schema 1.** Austausch koordinierten Wassers durch Ethylenmonomer und Kettenwachstum in Gegenwart von Wasser.



**Abbildung 1.** Wasser- und Olefin-Spezies während des Kettenwachstums (12 Äquiv. Ethylen, 3.6 Äquiv. Wasser,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ).



**Abbildung 2.** Höhere Palladiumalkyl-Wasser-Spezies (**2-OH<sub>2</sub>**) nach Insertion von 24 Äquiv. Ethylen (3.6 Äquiv. Wasser,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ).

grund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen der Signale sowohl für koordiniertes Wasser als auch für die Methylprotonen des Diiminliganden eindeutig voneinander unterscheidbar.

Die Gleichgewichtskonstanten des Austausches koordinierten Wassers gegen Ethylen ( $\text{1-OH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{1-C}_2\text{H}_4 + \text{OH}_2$ , **K1** und  $\text{2-OH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{2-C}_2\text{H}_4 + \text{OH}_2$ , **K2**) wurden für unterschiedliche Temperaturen direkt aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (Schema 1, Tabelle 1). Bei Temperaturen

**Tabelle 1:** Relative Bindungskonstanten (Austausch von Wasser gegen Ethylen) und Geschwindigkeitskonstanten der Ethyleninsertion.

T [°C]	$K^{[a]}$		$k_i [\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	
	(R=Me)	(R>Me)	ohne Wasser	mit Wasser <sup>[b]</sup>
-60	$4.7 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.1$	k.I. <sup>[c]</sup>	k.I. <sup>[c]</sup>
-20	$1.9 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.2$	$2.7 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$
-10	$1.3 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.1$	$10.3 \pm 0.4$	$10.2 \pm 0.1$

[a] Austauschgleichgewicht; siehe Abbildungen S4 und S5 in den Hintergrundinformationen. [b] 4–12 Äquiv. Wasser. [c] Keine Insertion.

oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$  läuft zusätzlich die Ethyleninsertion ab. Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten sind unabhängig von der Wasser- und Ethylenkonzentration (siehe Hintergrundinformationen). Werte für  $K$  variieren zwischen 1 und 4 über den untersuchten Temperaturbereich von 50 K. Erstaunlicherweise zeigen Ethylen und Wasser relative Bindungsstärken vergleichbarer Größenordnung; Ethylen bindet geringfügig stärker. Dieser Befund widerspricht den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen,<sup>[6]</sup> nach denen die Ethylenkoordination deutlich bevorzugt sein sollte.<sup>[14]</sup> Wasser konkurriert deutlich stärker um die freie Koordinationsstelle am kationischen Palladiumzentrum als andere  $\sigma$ -Donoren, z. B. Diethylether oder THF. Dieser Befund könnte zum einen auf den geringen sterischen Anspruch des Wassermoleküls und zum anderen auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zu freien Wasser- oder THF-Molekülen zurückzuführen sein. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich die relative Bindungsstärke in höheren Alkylkomplexen ( $\text{2-OH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{2-C}_2\text{H}_4 + \text{OH}_2$ , **K2**) nicht merklich von der Bindungsstärke im Methylkomplex. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts ist erwartungsgemäß gering;  $K$  verringert sich um einen Faktor von 2 bis 3 über einen Temperaturbereich von 50 K.

Es ist denkbar, dass Wasser durch Koordination als fünfter Ligand an das Metallzentrum den Insertionsschritt des Monomers beeinflussen könnte. Es sei erwähnt, dass fünfzehn koordinierte Intermediate als die Schlüsselspezies bei der Kettenübertragung für den Palladium-Diimin-Katalysator diskutiert werden.<sup>[7,10]</sup> Mittels NMR-Spektroskopie wurden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Ethyleninsertion in die Pd-Me-Bindung sowohl in Gegenwart (3.6–12 Äquiv.) als auch in Abwesenheit von Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Die unter Berücksichtigung des Wasser-Ethylen-Bindungsgleichgewichts erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten stimmen innerhalb der experimentellen

Fehlergrenzen mit denen in Abwesenheit von Wasser überein (Tabelle 1). Wasser hat somit keinen Einfluss auf den Insertionsschritt; ferner ist die Einstellung des Wasser-Ethylen-Bindungsgleichgewichts schnell im Vergleich zur Insertion und damit nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die erhaltene freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = -74 \text{ kJ mol}^{-1}$  stimmt mit literaturbekannten Daten überein ( $73 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).<sup>[7]</sup>

Die Alkylkomplexe  $[(\text{NN})\text{Pd}(\text{C}_{2n+1}\text{H}_{4n+3})(\text{OH}_2)]^+$  (**2-OH<sub>2</sub>**) sind bei tiefen Temperaturen ( $< 0^\circ\text{C}$ ; Abbildung 2) stabil. Bei Raumtemperatur wird Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Feststoffes, vermutlich Pd-Schwarz, beobachtet. Erstaunlicherweise wird die Zersetzung bei *gleichzeitiger* Gegenwart von Wasser und Ethylen selbst bei tiefen Temperaturen beschleunigt.  $\beta$ -Hydrideliminierung als denkbare Nebenreaktion erscheint unwahrscheinlich, da keine Signale für freie Olefine beobachtet wurden. Mögliche Erklärungen sind 1) die Hydrolyse höherer (sekundärer) Alkylspezies, 2) reduktive Kupplung des Alkylfragments an den Liganden oder 3) eine intermolekulare reduktive Alkylkupplung.<sup>[15]</sup> Der Methylkomplex **1-OH<sub>2</sub>** zeigt hingegen auch nach Tagen in wässrigem  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (10 Äquiv. Wasser im Überschuss) bei Raumtemperatur keine Zersetzung, z. B. in Form einer Hydrolyse der Pd-Me-Bindung.

Wir haben hier die erste direkte Beobachtung des Polyethylenkettenwachstums in der Gegenwart von Wasser beschrieben. Höhere Alkyl-Spezies  $[(\text{NN})\text{PdR}(\text{OH}_2)]^+$  ( $\text{R} > \text{Me}$ ) wurden sauber erzeugt. Erstaunlicherweise konkurriert Wasser in dem hier untersuchten Modellsystem mit Ethylen um die freie Koordinationsstelle. Dies gilt sowohl für den Methylkomplex als auch für die höheren Alkylkomplexe, welche die reaktiven Spezies während des Kettenwachstums sind. Die Geschwindigkeitskonstante der Insertion von Ethylen in die Pd-Me-Bindung wird durch das Vorhandensein von Wasser nicht beeinflusst.

Experimentelle Daten befinden sich in den Hintergrundinformationen: experimentelle Methoden, Ergebnisse und vollständige Auswertung.

Eingegangen am 7. April 2006  
Online veröffentlicht am 9. August 2006

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Kettenwachstum · Palladium · Polymerisationen · Wasser

- [1] a) D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999; b) R. M. Fitch, *Polymer Colloids: a Comprehensive Introduction*, Academic Press, San Diego, 1997.
- [2] Ethylenpolymerisation: a) A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301–302; b) A. Tomov, J. P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 53–58; c) F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3112–3115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3020–3022; d) R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, 34, 2022–2026; e) F. M. Bauers, M. M. Chowdhry, S. Mecking, *Macromolecules* **2003**, 36, 6711–6715; f) M. A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 887–891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 869–873; g) L. Kolb, V. Monteil, R. Thomann, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 429–432; h) V. Monteil, P. Wehrmann, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2005, 127, 14568–14569; i) I. Göttker-Schnetmann, B. Korthals, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7708–7709.
- [3] Butadienpolymerisation: a) H. Ono, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 1083–1089; b) V. Montiel, A. Bastero, S. Mecking, *Macromolecules* **2005**, 38, 5393–5399.
- [4] ROMP: a) S.-Y. Lu, P. Quayle, P. C. Booth, S. G. Yeates, J. C. Padget, *Polym. Int.* **1993**, 32, 1–4; b) I. Kühn, B. Mohr, Y. Durant, R. Schwab, R. Leyrer (BASF), DE 19859191, **2000**; c) J. P. Claverie, S. Viala, V. Maurel, C. Novat, *Macromolecules* **2001**, 34, 382–388; d) D. Quenemer, A. Chemtob, V. Heroguez, Y. Gnanou, *Polymer* **2005**, 46, 1067–1075; e) siehe auch: D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 784–790.
- [5] Übersichtsartikel: A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 564–582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 544–561.
- [6] I. H. Hristov, R. L. DeKock, G. D. W. Anderson, I. Göttker gen. Schnetmann, S. Mecking, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7806–7818.
- [7] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414–6415.
- [8] Zur Ethylenpolymerisation in Gegenwart von Wasser mit dem kationischen Komplex  $[(\text{NNN})\text{RhMe}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$  ( $\text{NNN}$  = Triazacyclonanon) unter Bildung von Suspensionen niedermolekularen Polymers siehe L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6999–7000.
- [9] D. T. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6686–6700.
- [10] L. H. Shultz, D. J. Tempel, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11539–11555.
- [11] NMR-Daten in anderen Lösungsmitteln: A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4623–4629 und [2a].
- [12] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [13] Bei der Zugabe von bis zu zwei Äquivalenten Wasser werden im  $^1\text{H}$ -Spektrum zwei Signale im relativen Verhältnis von 30:70 (6.055/6.019 ppm,  $-60^\circ\text{C}$ ) für koordiniertes Wasser, aber nur ein Pd-Me-Signal beobachtet. Die Summe der Integrale beider Signale entspricht zwei Protonen relativ zur Pd-Me-Gruppe. Es ist denkbar, dass es sich bei diesen Signalen um  $\text{Pd}(\text{Me})(\text{OH}_2)$ -Spezies handelt, die allerdings H-Brücken zu Wassermolekülen in der Lösung (größeres Signal) sowie zu THF-Solvansmolekülen (kleineres Signal) bilden. Wird der Wasserüberschuss erhöht, verschwindet die Spezies mit 6.055 ppm zugunsten derjenigen mit 6.019 ppm schließlich vollständig.
- [14] Die theoretischen Betrachtungen<sup>[6]</sup> wurden für eine Lösung in Toluol angestellt. Unsere Untersuchungen wurden in deuteriertem THF durchgeführt, das anders als Toluol H-Brücken bilden kann. Dies könnte das Koordinationsverhalten von Wasser beeinflussen.
- [15] A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **2003**, 36, 3085–3100.