

Single-Site-Polymerisationskatalyse trifft auf Chiralität: optische Aktivität stereoregulärer Polyolefine

Jean-François Carpentier*

Stichwörter:

Chiralität · Optische Aktivität · Polymerisation · Single-Site-Katalyse

Vor kurzem warf Busico in einer provokativen Veröffentlichung die Frage auf, wie reif das Gebiet der Ziegler-Natta-Olefinpolymerisationen eigentlich sei.^[1] Den meisten Nicht-Experten mag diese Frage sinnlos erscheinen; man könnte, wie Busico betonte, in der Tat argumentieren, dass die effiziente Synthese von Gebrauchspolymeren, darunter relativ hoch entwickelte (z.B. vollständig isotaktisches Polypropylen) und sogar einige „neue“ Materialien (z.B. rein syndiotaktisches Polystyrol), vor mehreren Jahrzehnten entwickelt wurde und sich seitdem nicht grundlegend verändert hat. In diesem Sinne könnten die neuen Generationen von Olefin-Polymerisationskatalysatoren – die so genannten „Postmetallocene“^[2] – als Versuch angesehen werden, das Interesse an dem immer weniger beachteten Forschungsgebiet der Metallocen-Katalyse mit Beiträgen aus dem Randbereich wachzuhalten.^[3]

Tatsächlich stellt sich die Realität auf dem Gebiet der Olefin-Polymerisationskatalyse völlig anders dar. Die Entwicklung maßgeschneiderter Single-Site-Katalysatoren, zu der Metallocene und Postmetallocene wichtige Beiträge lieferten, ermöglichte es, den Aufbau der Polyolefine bis in seine feinsten Einzelheiten zu beeinflussen.^[2,3] Die genaue Kontrolle der intrinsischen (Co-)Polymerisations-Parameter (z.B. von Regio- und Stereochemie und Verzweigungen) führte zu einem breiten Spektrum an Materialien, die in ihren Eigenschaften und folglich auch in ihren Anwendungen grundlegend verschieden sein können. Zu den bedeutendsten Fortschritten auf diesem Gebiet gehört die Chain-Shuttling-Polymerisation (CSP), die den Zugang zu Multiblock-Copolymeren mit herausragenden thermoplastischen/elastomeren Eigenschaften eröffnet.^[4] Dieser Fortschritt in der Single-Site-Polymerisationskatalyse gründet auf modernen Verfahren wie dem Hochdurchsatz-Screening von Präkatalysator/Co-katalysator-Systemen. Außer von technischen Hilfsmitteln, die Entdeckungen beschleunigen, aber selten ihre Grundlage bilden (außer in glücklichen Fällen), profitiert die Olefin-

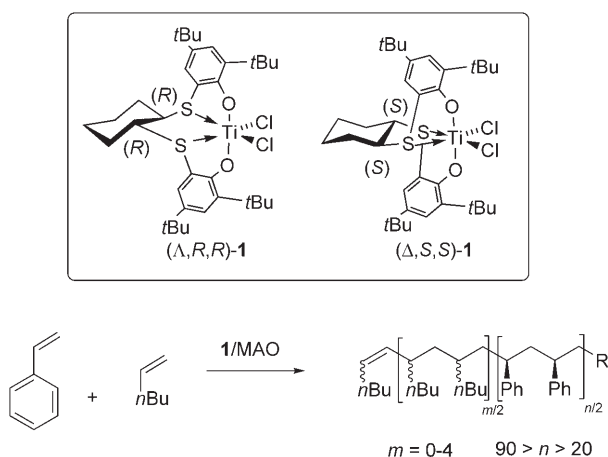
Polymerisationskatalyse vor allem von der Tatsache, dass die beteiligten Prozesse mittlerweile sehr gut verstanden sind. Umfangreiche mechanistische und kinetische Untersuchungen identifizierten nahezu sämtliche Elementarschritte des katalytischen Polymerisationsvorgangs sowie die Parameter, mit denen er sich beeinflussen lässt. In diesem Sinne kann die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation als ausgereift angesehen werden. Das tief greifende Verständnis des Polymerisationsmechanismus ermöglicht die präzise Herstellung bestimmter Ketten-Mikrostrukturen sowie die Entwicklung von komplexeren Prozessen.

In diesem Zusammenhang demonstrierten Okuda und Mitarbeiter kürzlich, wie man die Koordinationschemie, die stereoselektive Katalyse und die Kettenübertragungspolymerisation geschickt kombinieren kann, um eine alte Frage der physikalischen Chemie zu beantworten.^[5] Sie wollten herausfinden, bis zu welchem Polymerisationsgrad die optische Aktivität eines stereoregulären, enantiomerenreinen Polyolefins zu beobachten ist. Tatsächlich sind die meisten aus prochiralen Olefinen hergestellten hochmolekularen, stereoregulären Vinylpolymere mit Stereozentren von kontrollierter Konfiguration in der Hauptkette nicht optisch aktiv, da sie (ohne Berücksichtigung von Kettenendgruppen) eine C_s -Symmetrie (Spiegelebene) aufweisen.^[6,7] Niedermolekulare (oligomere) Polyolefine können hingegen optisch aktiv sein, sofern in der Hauptkette eine signifikante asymmetrische Induktion erzielt wird. Bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Pino et al., die die asymmetrische Hydrooligomerisierung von Propylen mithilfe eines enantiomerengetrennten chiralen Metallocen-Katalysators des Brintzinger-Typs untersuchten.^[8] Okuda und Mitarbeiter erforschten diesen Grenzbereich zwischen „Kryptochiralität“ und „aktiver Chiralität“, indem sie in hoch kontrollierter Weise isotaktische „homochirale“ Polystyrole mit einer Reihe von Molekulargewichten herstellten.^[5]

Im Unterschied zu isotaktischen Polymeren von klassischen Olefinen wie Propylen oder 1-Hexen, die mit einer Reihe von Single-Site-Katalysatoren hergestellt wurden,^[2,3] wird isotaktisches Polystyrol (iPS) seit einem halben Jahrhundert bevorzugt durch heterogene Ziegler-Natta-Katalyse synthetisiert.^[9] Okuda et al. führten vor kurzem eine Familie von strukturell gut charakterisierten Katalysatorvorstufen ein – 1,4-Dithiabutan-verbrückte Bis(phenolato)titan-Komplexe –, die Styrol nach Aktivierung mit Methylaluminoxan

[*] Prof. Dr. J.-F. Carpentier
Organométalliques et Catalyse
Institut de Chimie de Rennes
Université de Rennes 1
35042 Rennes (Frankreich)
Fax: (+33) 2-2323-6939
E-Mail: jean-francois.carpentier@univ-rennes1.fr

(MAO) effizient isospezifisch polymerisieren können (mehr als 95 % *mm*).^[10] Solche $[\text{Ti}(\text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{O})\text{Cl}_2]$ -Komplexe nehmen chirale, C_2 -symmetrische Strukturen mit einer helicalen Anordnung der vierzähligen Liganden um das oktaedrische Titan-Zentrum an. Entscheidend ist, dass die 1,4-Dithiabutan-Brücke dem Komplex eine stabile Konfiguration verleiht, vorausgesetzt, dass sperrige *ortho*-Substituenten an den Phenolato-Ringen vorhanden sind; mit anderen Worten findet bei Temperaturen bis zu 100 °C keine gegenseitige Umwandlung der helicalen Λ/Δ -Isomere statt. Die Stereorigidität ist eine Bedingung für die Synthese von diastereomerenreinen (oder enantiomerenreinen) Katalysatorvorstufen, und es wurde nachgewiesen, dass die Stereorigidität in der entsprechenden katalytisch aktiven kationischen Alkylspezies $[\text{Ti}(\text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{O})\text{R}]^+$ fortbesteht,^[10c] was für die Produktion von optisch aktiven Polymeren natürlich zwingend erforderlich ist. Auf der Basis dieses Modells synthetisierten die Autoren die enantiomerenreine, stereorigide $[\text{Ti}(\text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{O})\text{X}_2]$ -Katalysatorvorstufe mit einer *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Einheit in der S-C-C-S-Brücke.^[5] Dieses chirale Gerüst führt zur Bildung einer einzigen Konfiguration (Helizität) am Titan-Zentrum mit einem Enantiomerenpaar des diastereomeren Komplexes, (Λ, R, R)-**1** und (Δ, S, S)-**1** (Schema 1).



Schema 1. Chirale Katalysatorvorstufen **1** zur Synthese von isotaktischen Polystyrololigomeren.

Nach der Synthese dieser chiralen Katalysatorvorstufen stellte sich die Frage, wie ein Satz isotaktischer Polystyrole mit nach Bedarf festgelegten Polymerisationsgraden herzustellen sei. Zuvor hatte sich herausgestellt, dass verwandte $\text{Ti}(\text{OSSO})\text{X}_2$ /Aktivator-Systeme mit nichtchiralen Liganden ein erhebliches Maß an Kontrolle über die Polymerisation ausüben, wie es für Single-Site-Katalysatoren charakteristisch ist; dies umfasst relativ enge Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 2$) und einen linearen Anstieg des Molekulargewichts des Polymers in Abhängigkeit vom Monomerumsatz.^[10] Die Katalyse kann jedoch insgesamt nicht als lebend bezeichnet werden, da sie nur mit mäßiger Effizienz initiiert wird (ca. 30–60 %); anders gesagt sind nicht alle Ti-Zentren bei der Polymerisation aktiv. Dies erschwert die Synthese von Oligomeren mit kontrolliertem Polymerisationsgrad. Zur Lösung dieses Problems untersuchten die Autoren zunächst

die Kettenübertragungspolymerisation mit herkömmlichen Agentien wie Diwasserstoff oder Alkylmetallverbindungen;^[11] diese Wege erwiesen sich aber als unbrauchbar.

Schließlich machten sie sich zunutze, was auf den ersten Blick als ein unerwünschtes Verhalten der Postmetallocen-Katalysatoren erscheint: Anders als die große Mehrheit der Gruppe-4-Metallocene bevorzugen $[\text{Ti}(\text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{O})\text{X}_2]$ /MAO-Katalysatorsysteme vinylaromatische Monomere gegenüber α -Olefinen (z. B. Propylen). Unter den Bedingungen der Copolymerisation fungieren α -Olefine als ein „Unterbrecher“ von isotaktischen Polystyrolketten.^[12] Dieses Verhalten war leicht zu erklären durch eine entgegengesetzte Regioselektivität bei der Insertion der Monomere und die Terminierung durch β -H-Eliminierung oder β -Methyltransfer einer inserierten Propyleneinheit. Durch Variation des Styrol/ α -Olefin(1-Hexen)-Verhältnisses konnte daher mit (Λ, R, R)-**1** und (Δ, S, S)-**1** leicht ein Satz isotaktischer Oligostyrole, terminiert mit wenigen Hexen-Einheiten, hergestellt werden (Schema 1); dies ermöglichte es, die Abhängigkeit der spezifischen Drehwerte vom iPS-Molekulargewicht zu untersuchen.

Wie vorausgesehen, war eine messbare optische Aktivität in Lösung nur bei niedermolekularen Materialien nachzuweisen, wobei der Grenzwert bei ca. 45 Styroleinheiten lag (Abbildung 1). Gefunden wurde ein gleichmäßiger Anstieg

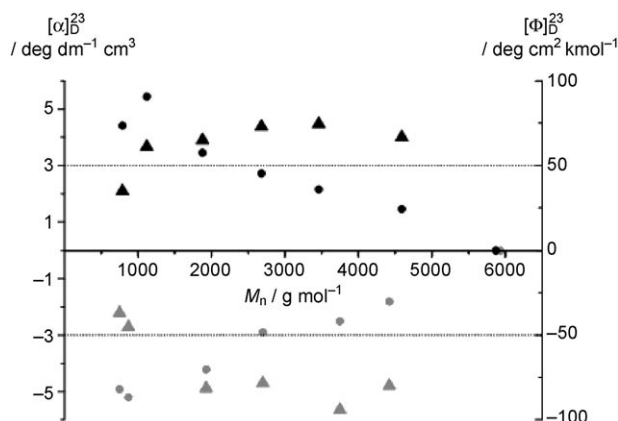


Abbildung 1. Abhängigkeit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{23}$ und der molaren Drehung $[\Phi]_D^{23}$ vom zahlengemittelten Molekulargewicht isotaktischer Oligostyrole, terminiert durch 1-Hexen. Spezifische Drehung (●) und molare Drehung (▲) von Proben hergestellt mit dem Komplex (–)-(Λ, R, R)-**1** (unten); (●) optische Drehung und molare Drehung (▲) von Proben hergestellt mit dem Komplex (+)-(Δ, S, S)-**1** (oben)

der optischen Aktivität, was die wenigen bisher zugänglichen Einzeldaten wesentlich ergänzt. Das Vorzeichen der optischen Drehung der Oligomere hängt von der Konfiguration des Titan-Katalysators ab. Dies bestätigt, dass die Insertion der prochiralen Monomere in die Titan-Alkyl-Bindung durch die Chiralität innerhalb der helicalen Koordinationssphäre kontrolliert wird; anders formuliert liegt hier eine stereochemische Steuerung durch das Metallzentrum (enantio-morphic site control) vor. Diese elegante Untersuchung ist eine weitere Demonstration der Leistungsfähigkeit und der konzeptionellen Reife, die die Synthese von Makromolekü-

len durch Single-Site-Ziegler-Natta-Katalyse in den vergangenen Jahrzehnten erreicht hat.

Online veröffentlicht am 31. Juli 2007

-
- [1] V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26–29.
- [2] Übersichtsartikel: a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315.
- [3] Übersichtsartikel: a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1222; c) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; d) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345; e) „Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization“: *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (Sonderausgabe, Hrsg.: H. G. Alt).
- [4] a) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719; b) Siehe M. Zintl, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 337–339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 333–335.
- [5] K. Beckerle, R. Manivannan, B. Lian, G.-J. M. Meppelder, G. Raabe, T. P. Spaniol, H. Ebeling, F. Pelascini, R. Mülhaupt, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4874–4877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4790–4793.
- [6] Übersichtsartikel: a) M. Farina, *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1–111; b) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349–372.
- [7] Waymouth und Coates stellten optisch aktives, diisotaktisches Poly(methyl-1,3-cyclopentan) (das keine Spiegelbildsymmetrie aufweist) durch enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien mithilfe eines chiralen Katalysators des Brintzinger-Typs her. G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 91–98; siehe J. Okuda, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 47–48.
- [8] a) P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6189–6191; b) P. Pino, M. Galimberti, P. Prada, G. Consiligio, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1677–1688.
- [9] a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710; b) G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 77–80; c) C. Overberger, H. Mark, *J. Polym. Sci.* **1959**, *35*, 381–389; d) R. J. Kern, H. G. Hurst, W. J. Richard, *J. Polym. Sci.* **1960**, *45*, 195–204.
- [10] a) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Moller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964–4965; b) C. Capacchione, R. Manivannan, M. Barone, K. Beckerle, R. Centore, L. Oliva, A. Proto, A. Tuzi, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2005**, *24*, 2971–2982; c) K. Beckerle, R. Manivannan, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, *25*, 3019–3026.
- [11] Übersicht: R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773.
- [12] C. Capacchione, F. De Carlo, C. Zannoni, J. Okuda, A. Proto, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8918–8922.
-