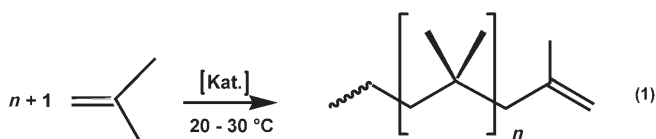


Molybdän(III)-Verbindungen als Katalysatoren für die Polymerisation von 2-Methylpropen**

Ahmed K. Hijazi, Narayanan Radhakrishnan, Kavita R. Jain, Eberhardt Herdtweck, Oskar Nuyken, Hans-Michael Walter, Phillip Hanefeld, Brigitte Voit* und Fritz E. Kühn*

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Kommerzielle Polyisobutene [Gl. (1)] können anhand ihres Molekulargewichts und ihrer charakteristischen Eigenschaf-

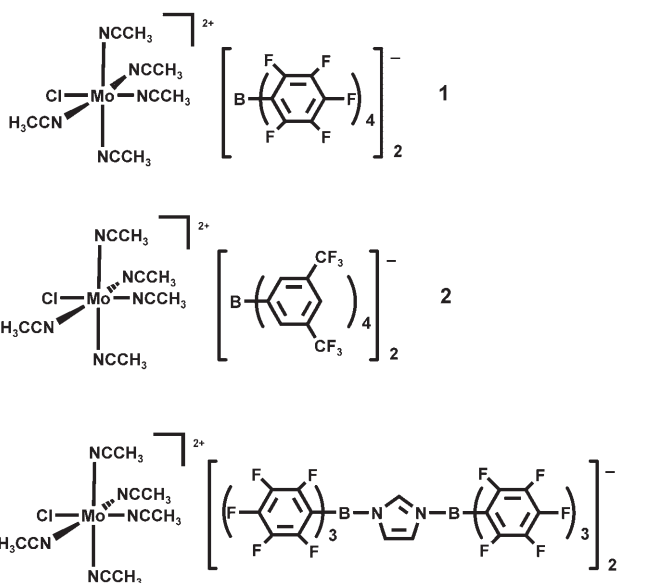


ten und Anwendungen in drei Gruppen eingeteilt werden.^[1] Polyisobutene von hohem Molekulargewicht ($M_n = 300 \text{ kg mol}^{-1}$) sind gummiartig und werden daher besonders in der Gummi-Industrie und zu Isolationszwecken eingesetzt. Polyisobutene mittleren Molekulargewichts ($M_n = 40\text{--}120 \text{ kg mol}^{-1}$) werden in Leimen und Versiegelungen sowie als Kaugummi-Basismasse verwendet. Niedermolekulare Polyisobutene ($M_n = 0.5\text{--}5 \text{ kg mol}^{-1}$) sind farblose Flüssigkeiten von Honig-artiger Viskosität. Zu dieser Polymerklasse gehören auch die so genannten hochreaktiven Polyisobutene, die mehr als 60 % endständige (*exo*-) Doppelbindungen enthalten (üblicherweise 70–80 %) und die von erheblichem kommerziellem Interesse sind. Nach Funktionalisierung werden diese Olefine als Schmiermittel und Öl-Additive eingesetzt.^[2,3]

Seit vielen Jahren ist bekannt, dass die Polymerisation von 2-Methylpropen („Isobuten“) durch kationische Initiatoren wie Brønsted- oder Lewis-Säuren erreicht werden kann. Typische Katalysatoren sind AlCl_3 , BCl_3 und BF_3 in Kombination mit Wasser oder Alkoholen als Cointiatoren. Lösungsmittel wie Methylchlorid, Dichlormethan oder *n*-Hexan werden in einem Temperaturbereich von -20°C bis -80°C angewendet, je nach Molekulargewicht des gewünschten Produkts. Unter diesen Bedingungen ist die Polymerisation schnell und exotherm, das Aufrechterhalten der Reaktionstemperatur aber kostenintensiv. Mehrere 100 000 t an hochreaktiven Polyisobutenen werden unter diesen Bedingungen jährlich hergestellt.

Vor kurzem wurde ein neuer Katalysatortyp für die Polymerisation von 2-Methylpropen beschrieben. Bei den Katalysatoren handelt es sich um lösungsmittelkoordinierte Mn^{II} -Komplexe mit sterisch anspruchsvollen, nichtkoordinierenden Gegenionen.^[4–7] Der große Vorteil dieses Systems ist der Reaktionsablauf bei Raumtemperatur oder etwas erhöhten Temperaturen.^[4–7] Wir fanden nun heraus, dass bestimmte Mo^{III} -Verbindungen die Mn^{II} -Verbindungen erheblich an Aktivität übertreffen und weitere Vorteile aufweisen, die für die Herstellung hochreaktiver Polyisobutene wünschenswert sind. Hier werden diese Mo^{III} -Verbindungen und ihre Anwendungen in der Polymerisationskatalyse beschrieben.

Die Komplexe **1–3** werden in einer dreistufigen Reaktion, ausgehend von $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ erhalten. Im ersten Schritt



[*] Dr. A. K. Hijazi, M. Sci. K. R. Jain, Dr. E. Herdtweck, Prof. Dr. F. E. Kühn
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-Mail: fritz.kuehn@ch.tum.de

M. Sci. N. Radhakrishnan, Prof. Dr. B. Voit
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Abteilung für Polymerstrukturen
Hohe Straße 6, 01069 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-465-8578
E-Mail: voit@ipfdd.de
Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

Dr. H.-M. Walter, Dr. P. Hanefeld
BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung sowie der BASF AG für Unterstützung und Interesse.

erfolgt Umsetzung mit HCl und KCl in vierfachem stöchiometrischem Überschuss. Das erzeugte Produkt der Zusammensetzung $K_4[Mo_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ wird mit $AgBF_4$ zu $[Mo_2Cl_4(NCCH_3)_4]$ umgesetzt.^[8] Bei der Reaktion von $[Mo_2Cl_4(NCCH_3)_4]$ mit $[Ag(NCCH_3)_4][B(C_6F_5)_4]$ werden etwa 75 % an $[Mo(NCCH_3)_5Cl][B(C_6F_5)_4]_2$ (**1**) erhalten. Die Derivate **2** und **3** können mit ähnlichen Methoden in Ausbeuten über 80 % hergestellt werden. Die Verbindungen **1–3** sind bei Raumtemperatur stabil und können für kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden. Beim Erhitzen beginnt Verbindung **1**, der stabilste unter den drei Komplexen, ab 173 °C zu zerfallen. Die Komplexe **2** und **3** beginnen sich bei Temperaturen von 62 °C bzw. 113 °C zu zersetzen. Gemäß TGA-MS-Untersuchungen verlieren die Verbindungen in der ersten Zersetzungsstufe ihre Acetonitril-Liganden. Bei etwa 200 °C setzt jeweils Anionen-Fragmentierung ein. Die CN-Streckschwingungen, die in den IR-Spektren beobachtet werden können, sind im Vergleich zu denen von freiem Acetonitril zu höherer Energie verschoben. Dies wird durch die σ -Donierung von Elektronendichte aus den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs bewirkt, die auch über antibindende Anteile verfügen. Die EPR-Spektren bestätigen den Paramagnetismus der Verbindungen **1–3**. Verbindung **1** wurde einer Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen. Trotz der erheblichen Fehlordnung des Anions ist die verzerrt-oktaedrische Struktur des Dikations klar erkennbar (Abbildung 1). Drei der Acetonitril-Liganden liegen in der äquatorialen Ebene, einer davon steht dem Chloro-Liganden in *trans*-Position gegenüber. Eine detailliertere Strukturdiskussion verbietet sich wegen der Fehlordnung der Anionen und den daraus resultierenden Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Bindungslängen und -winkel. Sehr wenige ähnliche Komplexe wurden bisher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert,

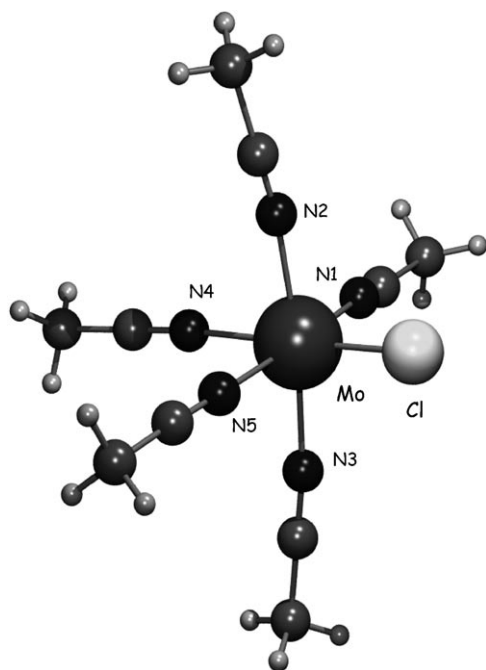


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell des dikationischen Teils ($[Mo(NCCH_3)_5Cl]^{2+}$) von Komplex **1**.

unter diesen wenigen befindet sich beispielsweise ein Cr^{III} -Derivat.^[9]

Im Hinblick auf die (industriell) angestrebten Polymerprodukte verhalten sich die Komplexe **1–3** als 2-Methylpropen-Polymerisationskatalysatoren zumindest ebenso gut wie der beste bekannte Mn-Katalysator $[Mn(NCCH_3)_6][N_2C_3H_3[B(C_6F_5)_3]_2]_2$ (**4**) (Tabelle 1). Produktanalysen, die

Tabelle 1: Polymerisation von 2-Methylpropen mit den Katalysatoren **1–4**.^[a]

Komplex	$c_{Kat.}$ [$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$]	Umsatz [%]	M_n [g mol^{-1}]	PDI ^[c]
1	0.5	90	1300	3.2
2	0.5	94	1400	3.1
3	0.5	96	1000	2.7
Mn-Komplex 4 ^[b]	0.5	76	2800	2.3

[a] Lösungsmittel CH_2Cl_2 , $[IB]_0 = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ h}$. [b] $t = 16 \text{ h}$.^[4] [c] Polydispersitätsindex.

nach kürzeren Reaktionszeiten als bei den Mn-Katalysatoren üblich vorgenommen wurden, belegen, dass die Mo-Katalysatoren, im Besonderen **3**, schon nach 30 min beeindruckende Umsätze erreichen, wohingegen die Mn-Verbindungen mindestens 10 h Reaktionszeit benötigten, um zu befriedigenden Polymerausbeuten zu gelangen (Abbildung 2). Der

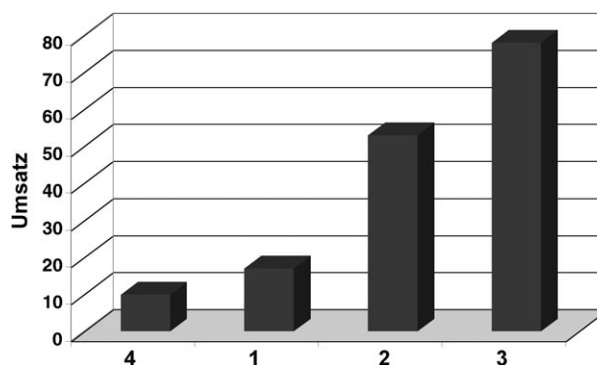


Abbildung 2. Umsetzung von 2-Methylpropen in Gegenwart von **1–3** oder dem Mn-Komplex **4** als Katalysatoren in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Die Katalysatorkonzentration beträgt $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, die Reaktionszeit 30 min.

Grund für diese bemerkenswert höhere Aktivität der Mo-Katalysatoren dürfte zumindest teilweise in der höheren Lewis-Acidität des Mo^{III} -Ions zu suchen sein.^[7e] Da vom industriellen Standpunkt gesehen CH_2Cl_2 kein erstrebenswertes Lösungsmittel ist, wurde mit CH_2Cl_2/n -Hexan- und CH_2Cl_2 /Toluol-Gemischen experimentiert. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der Katalysestudien in 1:1-Gemischen von CH_2Cl_2 und *n*-Hexan zusammen. Eine Erhöhung des *n*-Hexan-Anteils führt zu einem geringeren Umsatz, und in reinem *n*-Hexan findet keine katalytische Reaktion mehr statt.

Bessere Ergebnisse werden in Toluol erhalten, und insbesondere mit dem Katalysator **3** ist die Aktivität in reinem Toluol ermutigend. Umsätze von 67 % ($M_n = 600 \text{ g mol}^{-1}$,

Tabelle 2: Polymerisation von 2-Methylpropen in CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1:1) mit den Katalysatoren 1–3.^[a]

Komplex	Umsatz [%]	<i>M_n</i> [g mol ⁻¹]	PDI	<i>exo</i> -Endgruppen [%]
1	84	800	2.13	65
2	31	1600	2.38	84
3	82	600	1.83	62

[a] [IB]₀ = 1.78 mol L⁻¹, *c*_{Kat.} = 0.5 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, *T* = 30 °C, *t* = 2 h.

PDI = 1.5, *exo*-Endgruppenanteil 90 %) werden bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ erzielt. Mit einer Katalysatorkonzentration von 0.125 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ fällt der Umsatz unter gleichen Bedingungen auf 54 %, *M_n*, PDI und *exo*-Endgruppenanteil bleiben aber in der gleichen Größenordnung. Ersetzt man die Acetonitril- durch Benzonitril-Liganden, so zeigen sich deutlich Vorteile, und zwar eine bessere Löslichkeit, bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ nahezu vollständiger Umsatz bereits innerhalb 15 min und ein mittleres Molekulargewicht des Polymerprodukts von 1300 g mol⁻¹.

Zusammenfassend erwiesen sich Verbindungen des Typs [MoCl(NCCH₃)₃][A]₂ (wobei A ein nichtkoordinierendes Anion ist) als außerordentlich aktive Katalysatoren für die Synthese hochreaktiver Polyisobutene bei Raumtemperatur. Die Mo^{III}-Komplexe weisen alle Vorteile der zuvor beschriebenen Mn^{II}-Katalysatoren im Vergleich zu den derzeit eingesetzten Industriekatalysatoren auf. Darüber hinaus sind die Mo^{III}-Katalysatoren in niedrigeren Konzentrationen aktiver als die Mn^{II}-Verbindungen und können in chlorfreien Lösungsmitteln wie Toluol angewendet werden.

Experimentelles

1: Eine Lösung von [Ag(NCCH₃)₄][B(C₆F₅)₄] (344.0 mg, 0.36 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (10.0 mL) wurde unter Argon mit [Mo₂(NCCH₃)₄Cl₄] (45.0 mg, 0.009 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 12 h im Dunkeln gerührt, anschließend wurde ausgefallenes AgCl abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 1.0 mL im Ölpumpenvakuum eingeeengt und auf -35 °C gekühlt. 0.35 g (75 %) 1 wurden in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten. $\tilde{\nu}$ = 2288, 2321 cm⁻¹ (ν_{CN}). C, H, N-Analyse ber. (%) für C₅₈H₁₅MoB₂ClF₄₀N₅ (1694.751): C 41.10, H 0.89, N 4.13; gef.: C 41.06, H 0.84, N 4.32.

Röntgenstrukturanalyse von 1: Die Datensammlung wurde nach Sammlung eines Teildatensatzes abgebrochen. Die darauf basierende Lösung ergab eine Fehlordnung des Dikations zwischen dem Chloro- und einem Acetonitril-Liganden. Weiterhin wurden im Kristall Lösungsmittelmoleküle gefunden, die sich nicht sinnvoll modellieren ließen. 2[(C₂₄BF₂₀)⁻], [(C₁₀H₁₅ClMoN₅)²⁺]_n(CH₂Cl₂), grünes Fragment (0.15 × 0.48 × 0.64 mm³), monoklin, *P*₂/c (Nr. 14), *a* = 13.1364(1), *b* = 35.2848(5), *c* = 16.7086(3) Å, β = 109.7620(15)°, *V* = 7288.6(2) Å³, *Z* = 4. Erste Übersichtsaufnahmen und die Datensammlung wurden mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Als Messeinheit kam ein κ-CCD-Detektor (Nonius Mach3) am Fenster einer Drehanode (Nonius FR591) und ein Kühlsystem Oxford Cryosystems zum Einsatz. Die Datensammlung erfolgte bei 123 K. Die Verfeinerungen bei voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden bei *R*1 = 0.0690 [6814 Intensitäten, *I*_o > 2σ(*I*_o)] bzw. *wR*2 = 0.2117 [8313 Intensitäten, alle Daten] abgebrochen.

Polymerisation von Isobuten: Aus Effizienzgründen wurde die Homopolymerisation von 2-Methylpropen in Druckröhrchen in einem Handschuhkasten durchgeführt. Maximal acht Röhrchen wurden zeitgleich präpariert. Jedes Röhrchen wurde mit nahezu wasserfreiem Dichlormethan (Wassergehalt ca. 1.7 ppm) (20 mL) bei -25 °C befüllt, und der Katalysator (0.5 × 10⁻⁴ mol L⁻¹) wurde hinzugefügt. In jedem Röhrchen wurde ein Magnetrührfisch platziert. Unterschiedliche Mengen an 2-Methylpropen, die zuvor in separate Stahlröhrchen kondensiert worden waren, wurden hinzugefügt. Die Druckröhrchen wurden versiegelt und schnell aus dem Handschuhkasten entfernt. Die Polymerisation wurde in einem thermostatisierten Wasserbad unter Rühren bei der jeweils gewünschten Temperatur (z. B. 30 °C) durchgeführt. Die Polymerisation wurde durch Hinzufügen von Methanol (5 mL) abgebrochen. 0.2 g 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol) wurden zur Verhinderung von Oxidation zugegeben. Die Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum abgezogen, und das zurückbleibende Polymer wurde im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

GPC-Messungen wurden mit einem Agilent Technologies Series 1100, ausgestattet mit einer Lichrolog-PS-40-Säule und UV-Detektor, durchgeführt (Lösungsmittel Chloroform). Endgruppenanalysen wurden mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie analog wie in Lit. [6] durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Bruker Avance 500 bei 500.13 MHz (¹H) oder 125.23 MHz (¹³C) aufgenommen. CDCl₃ diente als Lösungsmittel, Lock und interner Standard (δ(¹H) = 7.26 pm, δ(¹³C) = 77.00 pm).

Eingegangen am 19. Februar 2007,
veränderte Fassung am 21. März 2007
Online veröffentlicht am 20. Juni 2007

Stichwörter: Homogene Katalyse · Homopolymerisation · Molybdän · Polyisobutene · Schwach koordinierende Anionen

- [1] H. Güterbock, *Polyisobutylene und Mischpolymerisate*, Springer, Berlin, 1959, S. 77.
- [2] P. Börzel, K. Bronstert, F. Hovemann (BASF AG), DE 2702604, 1978 [*Chem. Abstr.* 1978, 89, 130182].
- [3] H. P. Rath, H. Mach (BASF AG), WO 99/46355, 1999 [*Chem. Abstr.* 1999, 131, 202066].
- [4] M. Vierle, Y. Zhang, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1345; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1307.
- [5] M. Bohnenpoll, J. Ismeier, O. Nuyken, M. Vierle, D. K. Schön, F. E. Kühn (Bayer AG), EP 1344785, 2003 [*Chem. Abstr.* 2003, 139, 246330].
- [6] M. Vierle, Y. Zhang, K. Köhler, C. Häßner, A. M. Santos, E. Herdtweck, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 6323.
- [7] a) H. P. Rath, H. M. Walter, O. Nuyken, F. E. Kühn, Y. Zhang, H. Y. Yeong, B. Voit, R. K. Narayanan (BASF AG), WO 2007/020248 A1, 2007; b) H. P. Rath, H. M. Walter, O. Nuyken, F. E. Kühn, Y. Zhang, H. Y. Yeong (BASF AG), WO 2007/020246 A1, 2007; c) H. M. Walter, M. Herrlich-Loos, F. E. Kühn, Y. Zhang, B. Voit, R. K. Narayanan (BASF AG), WO 2007/020247 A2, 2007; d) H. M. Walter, P. Hanefeld, F. E. Kühn, A. Sakthivel, A. Hijazi, B. Voit, R. K. Narayanan (BASF AG), DE 10 2005 038 284 A1, 2005; e) O. Nuyken, M. Vierle, F. E. Kühn, Y. Zhang, *Macromol. Symp.* 2006, 236, 69.
- [8] J. V. Brencic, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 7.
- [9] a) B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1932; b) M. Nieger, A. Hokky, D. Guda, 2004, unveröffentlichte Ergebnisse.