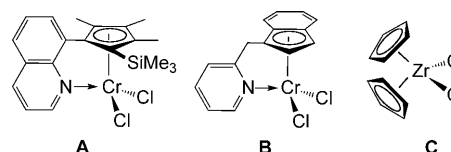


# Hydridoborane als Regler für „Single-site“-Organochromkatalysatoren: von nieder- zu ultrahochmolekularem Polyethylen\*\*

Stefan Mark, Alexander Kurek, Rolf Mülhaupt, Rong Xu, Günter Klatt, Horst Köppel und Markus Enders\*

Molekulare „Single-site“-Katalysatoren ermöglichen die Synthese von maßgeschneiderten Polyolefinen mit einer großen Bandbreite spezifischer Eigenschaften. Zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen haben Organochromkomplexe vorteilhafte Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Abhängig vom verwendeten katalytischen System können niedermolekulare bis ultrahochmolekulare Polyethylene (UHMW-PE) mit engen Molekulargewichtsverteilungen gebildet werden. Bei Verwendung eines einzelnen katalytischen Systems kann das Molekulargewicht durch eine Reihe von Kettentransferreagentien reduziert werden.<sup>[2,3]</sup> Wir berichten hier über Hydridoborane als Regler, die in Kombination mit „Single-site“-Cyclopentadienylchromkomplexen<sup>[4]</sup> die exakte Erhöhung des Molekulargewichts bis in den UHMW-PE-Bereich ermöglichen. Diese Beobachtung bildet einen Gegensatz zum Verhalten von Boranen als Kettentransferreagentien bei Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisationen.<sup>[5]</sup>

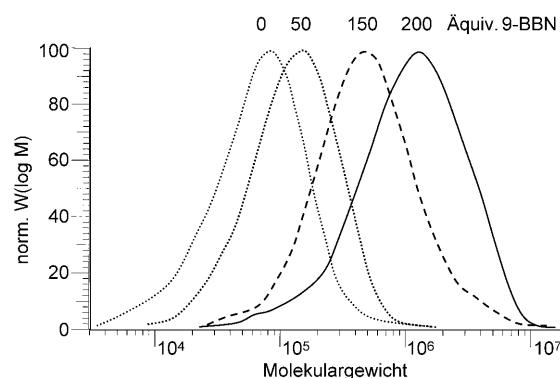
Der Einfluss von verschiedenen Reglern auf die Ethylenpolymerisation mit **A** oder **B** als Katalysatorvorstufen und Methylaluminoxan (MAO) als Aktivator wurde untersucht und mit dem entsprechenden Verhalten von Zirkonocendi-chlorid (**C**) verglichen.<sup>[6,7]</sup> 200–300 Äquivalente des jeweiligen Reglers wurden eingesetzt, und diese Menge führte nicht zu einer deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität (siehe Tabelle 1). Dies zeigt, dass die gewählten Regler die leichte Koordination des eintretenden Ethylenmonomers am Chromzentrum zulassen.



Wie erwartet führen Organoaluminiumverbindungen zu niedrigerem Molekulargewicht (MW) durch Kettentransfer von Cr zu Al. Während Trimethylaluminium ( $\text{AlMe}_3$ ) nur einen geringen Effekt hat (Nr. 2 und 8, Tabelle 1), führt Triethylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ) zu einer starken Abnahme der PE-Kettenlänge. Eine ähnliche Beobachtung zur Ketten-transfereffizienz wurde kürzlich bei der katalytischen Carb-aluminierung unter Verwendung von Komplex **A** gemacht.<sup>[8]</sup>

Phenylsilan hat keinen signifikanten Effekt (Nr. 4 und 10, Tabelle 1), Borane üben dagegen einen deutlichen Einfluss aus. Während Trialkylborane wie erwartet zu kleinerem MW führen, ergibt das Additiv 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) Polyethylen bis zum ultrahochmolekularen Bereich (Nr. 6 und 12, Tabelle 1). Durch Verwendung verschiedener Mengen an 9-BBN konnten wir die Steigerung des MW steuern (Abbildung 1). Dagegen führen verschiedene Mengen an Alkylaluminiumverbindungen zu entsprechend niedrigerem Molekulargewicht. Somit konnten wir durch Änderung der Art und Menge des Reglers das MW über einen weiten Bereich von 50 000 bis 5 000 000  $\text{g mol}^{-1}$  einstellen, ohne die Reaktionsbedingungen oder das katalytische System zu verändern.

Die Rolle von 9-BBN verglichen mit etablierten Ketten-transferreagentien wurde durch eine Reihe von Kontrollexperimenten untersucht. *B*-Benzyl-9-BBN führt zu kleinerem MW. Da andere Trialkylborane in ähnlicher Weise reagieren,



**Abbildung 1.** GPC-Kurven von Polyethylenen, hergestellt mit **A**/MAO und unterschiedlichen Mengen an 9-BBN zur Kontrolle des MW.<sup>[9]</sup>

[\*] Dr. S. Mark, Prof. Dr. M. Enders  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-541-616-247  
E-Mail: markus.enders@uni-hd.de

Dr. R. Xu, Dr. G. Klatt, Prof. Dr. H. Köppel  
Physikalisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Dr. A. Kurek, Prof. Dr. R. Mülhaupt  
Freiburger Materialforschungszentrum und  
Institut für Makromolekulare Chemie der  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 623), der Basell Polyolefine GmbH und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt Nr. 03X2006) gefördert. Die Autoren danken der Firma Basell Polyolefine GmbH, im Besonderen Dr. Marc Oliver Kristen und Dr. Shahram Mihan, für die Bereitstellung des Chromkomplexes **B** und für die gute Kooperation.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003918> zu finden.

**Tabelle 1:** Ethylenpolymerisation mit den Katalysatorvorstufen **A**, **B** und **C** und verschiedenen Reglern.<sup>[a]</sup>

Nr.	Pro-katalysator	$c_{\text{kat}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	Regler	Regler/ Cr	Aktivität [ $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$M_w^{[b]}$ [ $10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ]	PE [g]	$t_{\text{polym.}}$ [min]	$M_w/M_n^{[b]}$	Kristallinität <sup>[c]</sup> [%]	$T_m^{[c]}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1	<b>A</b>	4.42	–	–	3243	5.3	2.9	12	3.1	65	135.4
2	<b>A</b>	5.82	$\text{AlMe}_3$	290:1	2200	3.2	4.3	20	3.4	74	133.3
3	<b>A</b>	5.36	$\text{AlEt}_3$	200:1	3298	0.5	5.9	20	3.2	80	130.5
4	<b>A</b>	5.36	$\text{PhSiH}_3$	200:1	2972	4.7	4.0	15	3.1	63	134.0
5	<b>A</b>	6.05	$\text{BEt}_3$	250:1	3529	3.1	7.1	20	3.7	68	134.0
6	<b>A</b>	4.66	9-BBN	200:1	2908	31.4	2.7	12	5.1	53	133.9
7	<b>B</b>	6.99	–	–	3017	13.1	4.2	12	2.9	53	132.4
8	<b>B</b>	6.07	$\text{AlMe}_3$	280:1	3553	12.8	4.3	12	2.5	57	133.9
9	<b>B</b>	6.38	$\text{AlEt}_3$	200:1	3439	0.9	4.4	12	2.4	81	131.9
10	<b>B</b>	6.38	$\text{PhSiH}_3$	200:1	2850	13.5	3.6	12	3.0	56	133.7
11	<b>B</b>	8.51	$\text{BEt}_3$	200:1	2731	4.2	7.8	20	3.0	60	132.9
12	<b>B</b>	6.38	9-BBN	200:1	2834	48.9	6.0	20	3.5	51	134.7
13	<b>C</b>	10.30	–	–	2332	6.0	4.8	12	2.4	57	132.3
14	<b>C</b>	10.30	9-BBN	200:1	1181	4.3	3.4	17	3.7	67	133.6

[a] Bedingungen: Cokatalysator PMAO, Al/Cr 1000:1, RT, 150 mL Toluol, 1 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ . [b] Bestimmt durch GPC. [c] Bestimmt durch DSC.

ist die B-H-Funktion essenziell. Deshalb wurden andere Hydridborane ( $\text{BH}_3$  und  $\text{Et}_2\text{BH}$ ) und ebenso Hydridoalane (Diisobutylaluminiumhydrid) getestet, aber diese führen zu einer starken Abnahme der katalytischen Aktivität. Mit Catecholboran geht die Katalyseaktivität komplett verloren, was vermutlich an der Sauerstoff-Funktion liegt.<sup>[10]</sup>

Sterisch gehinderte Phenole können jedoch einen völlig anderen Effekt auf die Polymerisation haben. Busico et al.<sup>[11]</sup> verwendeten 2,6-Di-*tert*-butylphenol, um freies  $\text{AlMe}_3$  zu binden, das in MAO-<sup>[12]</sup> und auch in geringerem Ausmaß im PMAO-Lösungen<sup>[13]</sup> vorhanden ist. Aufgrund der großen Alkylgruppen bindet dieses Phenol nicht an das Metallzentrum des Katalysators, sondern es reagiert mit  $\text{AlMe}_3$ . In Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylphenol zeigte unser katalytisches System eine konstant hohe Aktivität und ergab ein Produkt mit ultrahohem MW. Dies weist darauf hin, dass die dominierende Kettenabbruchreaktion der Kettentransfer zu Aluminium ist. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen von Theopold, der die geringe Tendenz zur  $\beta$ -Hydrideliminierung für Chrom(III)-Systeme beschrieben hat.<sup>[14]</sup>

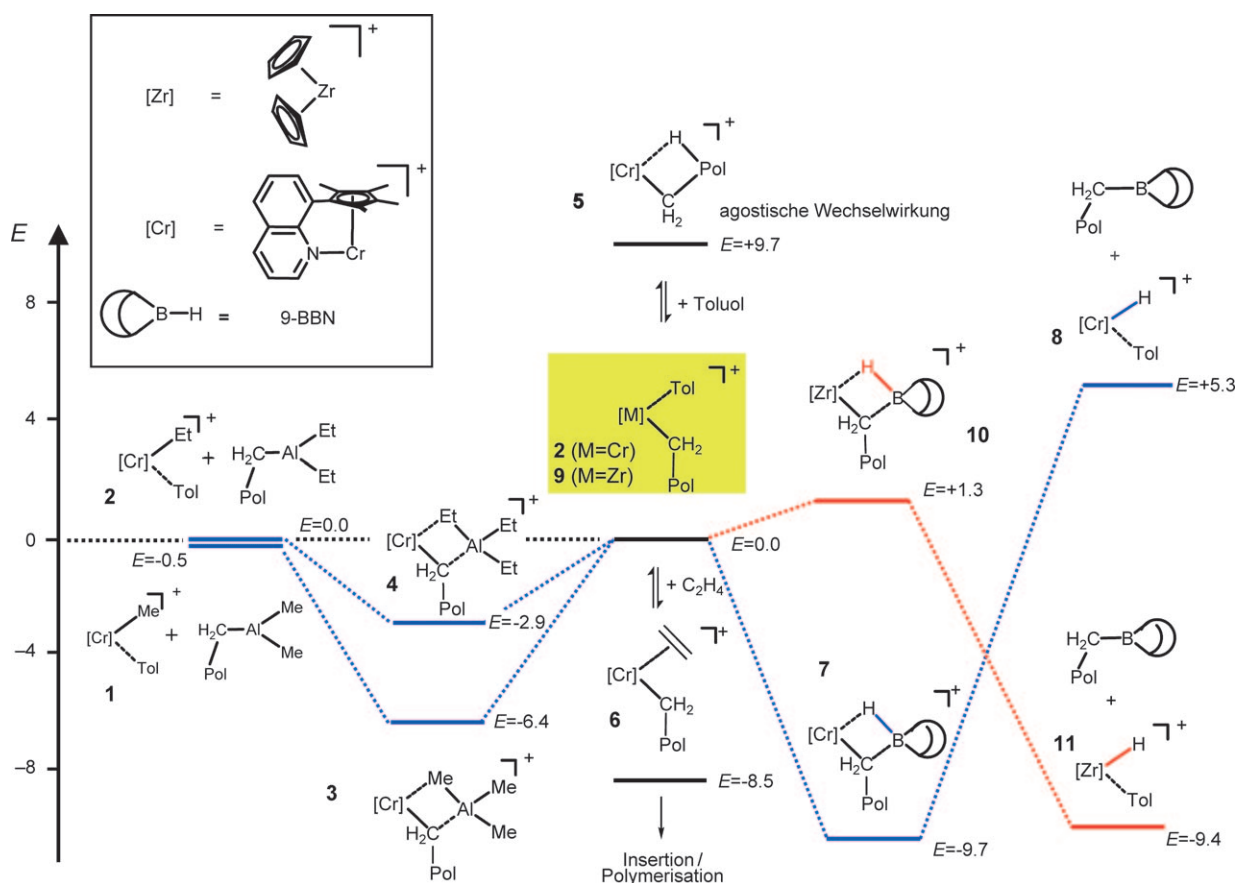
Obwohl beide Additive zu UHMW-PE führen, sind die Mechanismen deutlich unterschiedlich. Das sterisch gehinderte Phenol reagiert schnell mit Resten von  $\text{AlMe}_3$  und verhindert somit den Kettentransfer. Dagegen reagiert 9-BBN nur langsam mit MAO oder  $\text{AlMe}_3$  (siehe die Hintergrundinformationen). Das Gleiche gilt für die Hydroborierung von Ethylen. Darüber hinaus wird in Gegenwart von Trialkylboranen als Additive ( $\text{BEt}_3$ , *B*-Benzyl-9-BBN) ein unverändertes oder verringertes MW beobachtet. Deshalb ist 9-BBN und kein Folge- oder Nebenprodukt für den beobachteten Effekt unmittelbar nach dessen Zugabe verantwortlich. Durch Zugabe von 9-BBN zu einem späteren Zeitpunkt (z.B. 2 oder 4 min nach Beginn, Abbildung S1) können bimodale MW-Verteilungen mit  $M_w$ -Maxima um  $10^5$  bzw.  $10^6$  erhalten werden.

Diese experimentellen Befunde können durch Wechselwirkung des Hydridborans mit dem Lewis-aciden Chromzentrum in Konkurrenz zu Al-R-Cr-Wechselwirkungen erklärt werden. Die besondere Eigenschaft der untersuchten Chromkatalysatoren ist, dass das Boran-Katalysator-Addukt nicht zu einem Kettentransfer unter Bildung einer Chrom-

Hydrid-Spezies führt. Diese Interpretation wurde durch DFT-Rechnungen gestützt (Schema 1).

Die Grundlage unserer Interpretation des 9-BBN-Effekts sind konkurrierende Gleichgewichte verschiedener Addukte des koordinativ ungesättigten Katalysators mit 9-BBN, Alkylaluminiumverbindungen, Lösungsmittelmolekülen oder Ethylen. Experimentelle und theoretische Ergebnisse in der Cyclopentadienylchrom-katalysierten Olefinpolymerisation sind in Übereinstimmung mit aktiven Spezies, die koordinativ ungesättigt und kationisch sind.<sup>[1,4]</sup> Die Energiehyperfläche der Olefininsertion wird durch Wechselwirkungen des aktiven Katalysators mit zusätzlichen koordinierenden Molekülen beeinflusst. Bei Zirkonium- und Titan-Katalysatoren führte die Berechnung kationischer Komplexe ohne externe Wechselwirkungen (z.B. mit Gegenionen oder Lösungsmittelmolekülen) zu unrealistischen Vorstellungen von der Energiefläche.<sup>[15]</sup> In Abwesenheit von Ethylen, Boran oder Alkylaluminiumverbindungen wird der Cyclopentadienylchromkomplex durch das Lösungsmittel Toluol stabilisiert, sodass die Wechselwirkung mit dem Gegenion ( $\text{MeMAO}^-$ ) nur elektrostatischer Natur und ähnlich für alle untersuchten kationischen Spezies ist. Wir haben Zwischenverbindungen und Übergangszustände identifiziert, die zur Abbruchreaktion mit  $\text{AlMe}_3$  gehören ( $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ ; Schema 1 und S1). Die beiden Übergangszustände haben niedrige relative Energien mit maximal  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[15b,16]</sup> Dies berechtigt zu der Annahme schneller Gleichgewichte zwischen den genannten Katalysator-Addukten. Der Kettentransfer zu Aluminium ist nahezu isoenergetisch, sodass die Menge an Alkylaluminiumverbindung die Wahrscheinlichkeit des Kettentransfers bestimmt. Der Kettentransfer zu  $\text{AlEt}_3$  ist verglichen mit dem  $\text{AlMe}_3$ -Kettenabbruch durch geringere Energiebarrieren mit zwei Übergangszuständen charakterisiert (Schema S2). Dies ist der Grund für deren unterschiedliche Effizienz beim Kettentransfer.

Ein Kettentransfer zu Bor ist energetisch ungünstig; daher ist 9-BBN kaum in der Lage, die wachsende Polymerkette abzureißen, aber es fungiert als Platzhalter für Ethylen und verhindert somit den Kettenabbruch durch Alkylaluminiumverbindungen. Letztlich führt dies zu PE mit ultrahohem Molekulargewicht.



**Schema 1.** Berechnete Energien zum vorgeschlagenen Einfluss von Al-R und B-H auf den Kettenabbruch während der Ethylenpolymerisation. Methode: DFT B3LYP/6-311g\*. Die dargestellten Profile sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. Relative Energien in kJ mol<sup>-1</sup>. Dimerisierungsenergien für AlR<sub>3</sub> und R<sub>2</sub>BH wurden berücksichtigt. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>· wurde als Modell für die Polylmerkette verwendet. CH<sub>2</sub>-Pol = wachsende Polylmerkette.

Interessanterweise ist der Kettentransfer zu Bor für die hier untersuchten Chromkomplexe energetisch ungünstig, aber nicht für Zirconocene. Wir haben die entsprechenden Energien für den Kettentransfer bei Zirconocen berechnet, und die DFT-Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der lange bekannten Kettentransferaktivität von Hydridoborane in Metallocen-katalysierten Polymerisationen.<sup>[2,5]</sup> Folglich führt die Zugabe von 9-BBN zur Abnahme des Molekulargewichts (Nr. 13 und 14, Tabelle 1).

Der hier beschriebene Effekt von 9-BBN ermöglicht die gezielte homogenkatalytische Bildung von Polyethylen mit exakt einstellbarem mittleren Molekulargewicht. Unsere mechanistischen Untersuchungen erklären frühere experimentelle Befunde zur Bildung von UHMW-PE mit immobilisierten Organochromkatalysatoren.<sup>[17]</sup>

Eingegangen am 28. Juni 2010,  
veränderte Fassung am 23. Juli 2010  
Online veröffentlicht am 7. Oktober 2010

**Stichwörter:** Chrom · Dichtefunktionalrechnungen · Olefinpolymerisationen · Regler · Ultrahochmolekulares Polyethylen

- [1] a) B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5902–5903; b) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15–24; c) V. R. Jensen, K. Angermund, P. W. Jolly, K. J. Borve, *Organometallics* **2000**, *19*, 403–410; d) M. A. Esteruelas, A. M. López, L. Méndez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2003**, *22*, 395–406; e) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–318; f) G. Mani, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2313–2316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2263–2266; g) C. W. Hoganson, D. J. Doren, K. H. Theopold, *Macromolecules* **2004**, *37*, 566–572; h) I. Vidyaratne, J. Scott, S. Gambarotta, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, *26*, 3201–3211; i) R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927–1928; j) D. J. Jones, V. C. Gibson, S. M. Green, P. J. Maddox, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11037–11046; k) E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2009**, *28*, 2401–2409; l) S. S. Rozenel, W. A. Chomitz, J. Arnold, *Organometallics* **2009**, *28*, 6243–6253; m) K. M. Smith, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 955–963; n) R. D. Köhn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 251–253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 245–247.
- [2] S. B. Amin, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2034–2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2006–2025.
- [3] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773.
- [4] Ausgewählte Cyclopentadienylchrom-Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen: a) A. Döhring, J. Gohre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388–402; b) M. Enders, S. Mihan, D. Lilge, G. Schweier, EP

- 1204685 B1, **1999**; c) J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Chem. Commun.* **2000**, 1209–1210; d) M. Enders, P. Fernández, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, 20, 5005–5007; e) K. Ogata, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, 40, 2759–2771; f) H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, J. Huang, *Organometallics* **2004**, 23, 5681–5688; g) M. Enders, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 38–47; h) T. Xu, Y. Mu, W. Gao, J. Ni, L. Ye, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2236–2237; i) Y.-B. Huang, W.-B. Yu, G.-X. Jin, *Organometallics* **2009**, 28, 4170–4147; j) S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 3232–3239.
- [5] a) Y. Lu, Y. Hu, Z. M. Wang, E. Manias, T. C. Chung, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, 40, 3416–3425; b) T. C. Chung, G. Xu, Y. Lu, Y. Hu, *Macromolecules* **2001**, 34, 8040–8050; c) G. Xu, T. C. Chung, *Macromolecules* **1999**, 32, 8689–8692; d) G. Xu, T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6763–6764; e) W. Lin, J. Dong, T. C. M. Chung, *Macromolecules* **2008**, 41, 8452–8457.
- [6] P. Fernández, H. Pritzkow, J. J. Carbo, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, 26, 4402–4412.
- [7] a) S. Derlin, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2008**, 41, 6280–6288; b) S. Mihan, I. Nifant'ev, WO 2004056482 (A1), **2004**; c) S. Mihan, I. Nifant'ev, DE 10261109 (A1), **2004**; d) C. Wang, WO 0192346 (A2), **2001**.
- [8] S. Mark, N. Gaidzik, S. Doye, M. Enders, *Dalton Trans.* **2009**, 4875–4877.
- [9] Der GPC-Graph der Polymerisation ohne 9-BBN in Abbildung 1 zeigt ein reduziertes MW verglichen mit Nr. 1 in Tabelle 1. Dieser Unterschied ist auf die höhere Reaktionstemperatur (40 °C) zurückzuführen, die standardmäßig bei allen Polymerisationsversuchen mit der Chemspeed-Einheit eingestellt wurde. Siehe die Hintergrundinformationen zur Temperaturabhängigkeit des MW.
- [10] 4 Äquivalente THF sind ausreichend, um den katalytischen Prozess vollständig zu unterdrücken.
- [11] V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, N. Friederichs, S. Ronca, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12402–12403.
- [12] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391–1434.
- [13] a) PMAO (bzw. PMAO-IP für „polymeric MAO-improved properties“) ist eine nicht-hydrolytisch hergestellte Variante von MAO der Firma Akzo Nobel. b) S. W. Palmaka, J. S. Rogers, G. M. Smith, US Patent 5,831,109, **1998**.
- [14] K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 263–270.
- [15] a) I. E. Nifant'ev, L. Y. Ustynyuk, D. N. Laikov, *Organometallics* **2001**, 20, 5375–5393; b) Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, 23, 104–116.
- [16] F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1071–1083.
- [17] M. Enders, J. Hack, G. Ludwig, S. Mihan, U. Rief, R. Rudolph, U. Handrich, P. Lange, D. Lilge, M. Schneider, G. Schweier, US 6,919,412 B1, **2002**.