

# Dualität im Katalysatordesign: Kopplung von sterischer und stereoelektronischer Kontrolle der Polyolefin-Mikrostruktur\*\*

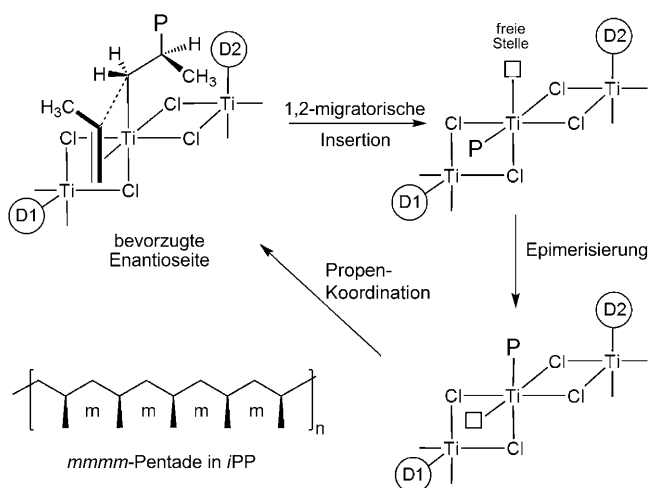
Lawrence R. Sita\*

Katalysatordesign · Koordinationsmodi · Polymerisation · Polyolefine · Stereoselektivität

Mit einer weltweiten Produktion von jährlich über 140 Millionen Tonnen – und einem prognostizierten Anstieg auf 200 Millionen Tonnen bis 2020 – werden wir in absehbarer Zukunft auf Plastikgüter auf der Basis von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) angewiesen bleiben.<sup>[1]</sup> Das anhaltende Wachstum und die unablässige Nachfrage nach neuen Sorten von PE- und PP-Materialien, die durch die übergangsmetallkatalysierte Koordinationspolymerisation von Ethen- und Propenmonomeren hergestellt werden (auch in Kombination mit langkettigeren  $\alpha$ -Olefinen als Comonomeren), wird durch die stetig steigenden gesellschaftlichen und technologischen Ansprüche einer rasch expandierenden Weltbevölkerung getrieben. In Anbetracht der relativ geringen Zahl an verfügbaren Quellen kommerziell rentabler Monomere erfordert die Entwicklung neuartiger PE- und PP-Materialien die Einführung neuer Klassen von Übergangsmetallkatalysatoren, die wiederum selbst das Produkt neuer Design- und Erfindungsstrategien sein werden.<sup>[2]</sup> Allerdings ist der gezielte Entwurf eines neuen Koordinationspolymerisationskatalysators, der ein PE- oder PP-Material mit überlegenen physikalischen und technologischen Eigenschaften im Vergleich zu den verfügbaren Polymeren liefert, eine außerordentlich schwierige Aufgabe – und tatsächlich sind Beispiele solcher Entwicklungen selten. In dieser Hinsicht ist die kürzliche Studie von Kol und Mitarbeitern bedeutsam,<sup>[3]</sup> in der der Entwurf einer neuen Klasse von Übergangsmetallkatalysatoren beschrieben wurde, bei denen eine Kombination von sterischer und stereoelektronischer Differenzierung genutzt wird, um einen der höchsten Grade an Kontrolle über die stereochemische Mikrostruktur von PP zu erzielen, der jemals beobachtet wurde. Die zukünftige Übertragung und Implementierung dieser neuen Strategie zum Entwurf von Katalysatoren für die stereochemische Kontrolle der Polymerstruktur könnte das Spektrum an Polyolefinprodukten

erweitern und Zugang zu neue technischen Anwendungen eröffnen.

Das kommerziell wichtigste PP besitzt eine isotaktische stereochemische Mikrostruktur, in der alle Methylgruppen die gleiche relative Konfiguration haben (Schema 1). Diese stereoreguläre Anordnung im isotaktischen PP (*i*PP) erzeugt ein hoch kristallines, steifes thermoplastisches Material mit einer Schmelztemperatur, die für die Fertigung z. B. von Mikrowellengeschirr oder Sterilisationsgefäßen geeignet ist.



**Schema 1.** Modifizierter Cossee-Arman-Mechanismus für die Bildung von isotaktischem Polypropylen. Das Auftreten einer stereoregulären Polymerisation hängt von der Existenz einer einzelnen Propenkoordinationsstelle für ein  $C_1$ -symmetrisches aktives Zentrum und dessen Epimerisierung ab (wenn D1 und D2 verschieden sind). *m* bezeichnet eine *meso*-Dyade, P ist die wachsende Polymerkette; D1 und D2 sind Donormoleküle, wie sie in der jüngsten Generation von heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatorformulierungen zum Einsatz kommen.

Ungeachtet mechanistischer Unterschiede, nach denen verschiedene Klassen von Koordinationspolymerisationskatalysatoren arbeiten können, besteht der einzige Weg für die Bildung einer isotaktischen Mikrostruktur in einem Kettenwachstumsprozess, bei dem die Propenmonomere mit der jeweils gleichen prochiralen Enantioseite an das aktive Übergangsmetallzentrum binden, bevor sie in die Metall-

[\*] Prof. L. R. Sita  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland  
College Park, MD 20742 (USA)  
Fax: (+1) 301-314-9121  
E-Mail: lsita@umd.edu

[\*\*] Die Forschungen des Autors werden von der NSF (0848293) unterstützt.

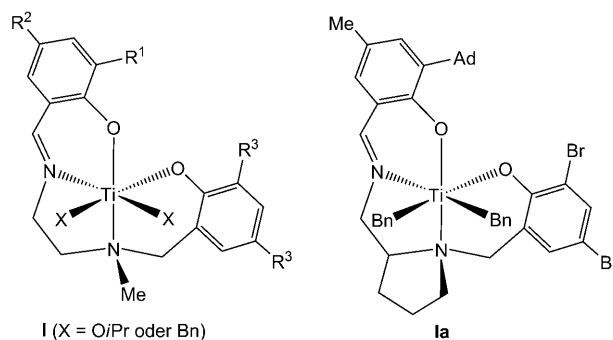
Kohlenstoff-Bindung der wachsenden Polymerkette eingeschoben werden. Stereofehler innerhalb der isotaktischen Mikrostruktur können durch Koordination und Bindung der „falschen“ Enantioseite auftreten, und im Fall von *i*PP führt eine Häufung dieser Stereofehler zu einem Absinken der Schmelztemperatur ( $T_m$ ) des endgültigen Produkts. Ein physikalisches Maß für die Stereoregularität von *i*PP kann mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie auf dem Analyseniveau der Stereopentaden erhalten werden, wobei ein höherer %*mmmm*-Wert einen höheren Grad an Isotaktizität anzeigt (siehe Schema 1).<sup>[2,4]</sup> Verfügbare Handelsorten von *i*PP haben einen  $T_m$ -Wert von 165 °C, was mit einem vorhandenen, wenn auch sehr niedrigen Grad an Stereofehlern verbunden ist (z.B. %*mmmm*  $\approx$  99 %). Höhere  $T_m$ -Werte sind theoretisch möglich, falls Katalysatoren in einer Weise verbessert werden können, dass sich der Grad an isotaktischer Stereoregularität weiter steigern lässt.

Mit Blick auf die Verwendung unterschiedlicher Katalysatorentwürfe zum Erreichen einer isotaktischen Mikrostruktur wird spekuliert, dass die *i*PP-Bildung mit der jüngsten Generation der Ziegler-Natta-Katalysatoren nach dem in Schema 1 gezeigten modifizierten Cossee-Arlman-Mechanismus abläuft (D1 und D2 sind Donormoleküle, die der Katalysatorformulierung zu dem Zweck zugesetzt werden, die Iselektivität zu erhöhen).<sup>[5]</sup> Sofern D1 und D2 verschieden sind, stellt die intrinsisch chirale,  $C_1$ -symmetrische Ligandengeometrie am aktiven Übergangsmetallzentrum eine stereodifferenzierende freie Koordinationsstelle bereit, an die das Monomer mit einer seiner Enantioseiten bevorzugt koordiniert, bevor es dann zur migratorischen 1,2-Insertion kommt.<sup>[5b,c]</sup> Damit aber eine isotaktische Propagation über diese Koordinationsstelle aufrechterhalten bleibt, muss die wachsende Polymerkette durch Epimerisierung der Koordinationsstelle in ihre ursprüngliche Position zurückkehren, bevor das nächste Monomer koordiniert.<sup>[5b,c,6]</sup> Eine Quelle für Stereofehler ergibt sich, wenn die Epimerisierung in Relation zur Monomerkoordination nicht genügend schnell ist.

Die heterogene Beschaffenheit der Ziegler-Natta-Katalysatoren war lange Zeit hinderlich für strukturelle und mechanistische Untersuchungen zum Ursprung der Stereokontrolle. Mit der Entwicklung von gut charakterisierten, löslichen Übergangsmetallkomplexen, die durch Aktivierung mit einem Cokatalysator als aktive Spezies für die Koordinationspolymerisation von Propen fungieren können, wurden jedoch Systeme verfügbar, an denen die Zusammenhänge zwischen  $C_1$ -Symmetrie und isotaktischer Mikrostruktur für die Propagation an einer monomerspezifischen Koordinationsstelle mit anschließender schneller Epimerisierung erforscht und etabliert werden konnten.<sup>[2,6]</sup> Bisherige Strategien für die Erzielung von hohen isotaktischen Stereoregularitäten beruhten auf der gezielten Einführung von nichtbindenden sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Ligandensphäre des aktiven Übergangsmetallzentrums, um auf diese Weise eine hoch stereodifferenzierende Umgebung für die spezifische Koordination von Enantioseiten zu erzeugen und die Propagation an einer spezifischen Koordinationsstelle zu erzwingen, indem die Geschwindigkeit der Epimerisierung der Polymerketten nach der migratorischen Insertion gesteigert wird.

Auf der einen Seite hat sich die Designstrategie der „sterischen Kontrolle“ lange Zeit bewährt, da man relativ leicht ein Gefühl dafür entwickelt, wie man durch Erhöhen des sterischen Anspruchs ein Molekülfragment in eine andere, erwünschte räumliche Position bringen kann. Auf der anderen Seite resultiert das Modifizieren sterischer Wechselwirkungen oftmals in sehr aufwändig entworfenen Ligandengerüsten von zunehmend komplexer Struktur, die präparativ herausfordernd sind. Darüber hinaus besteht das Risiko einer „sterischen Überladung“ des Metallzentrums, was andere Parameter wie z.B. die Katalysatoraktivität beeinträchtigen kann.

Der neuartige Ansatz zum Katalysatordesign, den Kol und Mitarbeiter nutzten, besteht darin, die sterische Kontrolle, die durch die Substituenten am Liganden erzeugt wird (um eine enantiofaciale Selektivität für die Monomerkoordination herzustellen), mit einer stereoelektronischen Kontrolle über die Epimerisierung der Koordinationsstelle zu überlagern, die durch intrinsische Unterschiede in der Stärke und Beschaffenheit der bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Übergangsmetall und dem Ligandengerüst bereitgestellt wird. Hierbei wurde ein vierzähliger Salalen-Ligand eingesetzt, der in einer Serie von [(Salalen) $\text{TiX}_2$ ]-Komplexen **I** ( $\text{X} = \text{OiPr}$  oder  $\text{Bn}$ ; Scheme 2) bevorzugt eine



**Scheme 2.** Salalen-Titan-Komplexe als Präkatalysatoren für die hoch stereoselektive Herstellung von *i*PP durch Koordinationspolymerisation von Propen. Ad = Adamantyl, Bn = Benzyl.

*fac-mer*-Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum einnimmt. Nach Aktivierung mit entweder einer stöchiometrischen Menge des Borans  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  oder einem Überschuss von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator wirken die Komplexe als Katalysatoren für die Koordinationspolymerisation von Olefinen. Die separaten Rollen der nichtbindenden sterischen Wechselwirkungen und der stereoelektronischen Faktoren des Salalen-Ligandengerüsts für die Kontrolle der Stereoregularität in der *i*PP-Bildung wurden für eine Familie von verwandten Derivaten durch Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Ligandenstruktur und PP-Mikrostruktur etabliert und optimiert. Eine weitere Erhöhung der Epimerisierungsgeschwindigkeit durch den Einsatz von MAO als Cokatalysator führte zu einem höheren Grad an Isotaktizität. Diese Bemühungen mündeten in der Entwicklung des Salalen-Präkatalysators **Ia**, der in Kombination mit MAO einen extrem hohen Grad an Stereoregularität des *i*PP-

Produkts lieferte (%*mmmm* > 99.6%). Dieser Grad an Stereoregularität äußert sich in einem  $T_m$ -Wert von 169.9°C, was die höchste je verzeichnete Schmelztemperatur für durch heterogene oder homogene Koordinationspolymerisationskatalysatoren hergestelltes *i*PP ist. Bedeutsam ist, dass der hohe Grad an Stereokontrolle nicht mit einer Verringerung der Katalysatoraktivität einhergeht, die für das **1a**/MAO-System 10000 g *i*PP pro mmol Katalysator pro Stunde beträgt.

Wie bei jeder neuen Designstrategie wird nachzuweisen sein, inwiefern die Kopplung zwischen sterischer Kontrolle und stereoelektronischer Differenzierung eine universelle Herangehensweise darstellt. Anders als bei der Ausnutzung von sterischer Kontrolle zur Feinabstimmung der Katalysatoreigenschaften durch geringfügiges Verändern nichtbindender Wechselwirkungen ist momentan nicht offensichtlich, wie ein ähnlicher Grad an Finesse allein auf der Basis von stereoelektronischen Unterschieden in Metall-Ligand-Wechselwirkungen erreicht werden kann. Auf der anderen Seite liegt die Eleganz dieses Ansatzes darin, dass nicht etwa ein Kontrollmechanismus zugunsten des anderen aufgegeben wurde, sondern dass vielmehr die Synergie, die bei der Kopplung beider Ansätze resultiert, genutzt wurde. Diese „Zweigleisigkeit“ sollte Forscher in die Lage versetzen, die strukturelle Bandbreite verfügbarer Koordinationspolymerisationskatalysatoren und damit auch das Spektrum an Polyolefinmaterialien und -produkten zu erweitern.

Eingegangen am 17. März 2011

Online veröffentlicht am 24. Juni 2011

- [1] a) A. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, Basel, **2000**; b) *Polypropylene Handbook*, 2. Aufl. (Hrsg.: N. Pasquini), Carl Hanser, München, **2005**; c) H. Knuuttila, A. Lehtinen, A. Nummela-Pakarinen, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *169*, 13–27; d) J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073–4147; e) V. Busico, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26–29; f) V. Busico, *Dalton Trans.* **2009**, 8794–8802; g) P. D. Hustad, *Science* **2009**, *325*, 704–707.
- [2] 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) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; c) „Frontiers of Metal-Catalyzed Polymerization“ (Hrsg.: J. A. Gladysz, Sonderheft: *Chem. Rev.* **2000**, *100*; d) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315; e) *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts* (Hrsg.: L. S. Baugh, J. M. Canich), CRC, New York, **2008**; f) L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2500–2508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464–2472.
- [3] K. Press, A. Cohen, I. Goldberg, V. Venditto, M. Mazzeo, M. Kol, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3591–3594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3529–3532.
- [4] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443–533.
- [5] a) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99–104; b) V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, A. L. Segre, J. C. Chadwick, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4786–4790; c) V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, G. Talarico, M. Vacatello, J. C. Chadwick, A. L. Segre, O. Sudmeijer, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4173–4182.
- [6] a) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48–9*, 253–295; b) Y. Obora, C. L. Stern, T. J. Marks, P. N. Nickias, *Organometallics* **1997**, *16*, 2503–2505; c) S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, *25*, 3576–3592; d) A. Razavi, U. Thewalt, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 155–169.