

Alkylidenverbrückte, symmetrische, zweikernige Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Propylenpolymerisation

Matthias Deppner, Ralf Burger, Marc Weiser, Helmut G. Alt *

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland Eingegangen am

Eingegangen am 27 Mai 2004; revidierter am 6 Oktober 2004; akzeptiert am 6 Oktober 2004
vorhandenes on-line 18 April 2005

Zusammenfassung

Die Synthese von symmetrischen, alkylidenverbrückten Zirconocenzweikernkomplexen wird beschrieben. Der Einfluss von Strukturparametern und unterschiedlicher Cokatalysatoren (MAO, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran) auf die homogene Propylenpolymerisation wird untersucht. Die dinuklearen Katalysatoren zeigen bei Aktivierung mit MAO die höchsten Aktivitäten, mit Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat den höchsten Grad an Isotaktizität. Gegenüber einem einkernigen Referenzkatalysator erzielte der mit MAO aktivierte dinukleare Komplex eine höhere Propylenpolymerisationsaktivität und das erhaltene Polymer weist eine höhere Molmasse als das des Einkernkomplexes auf.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Abstract

The synthesis is described of symmetric alkylidene bridged dinuclear zirconocene complexes. The influence of structural parameters and different cocatalysts such as methylaluminoxane (MAO), triphenyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate- or tris(pentafluorophenyl)borane has been investigated for homogeneous propylene polymerization. The dinuclear catalysts show highest polymerization activities by activation with MAO. Activation with triphenyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate results in polypropylenes with the highest degree of isotacticity. Compared to the mononuclear reference catalyst the dinuclear MAO activated complex achieved higher propylene polymerization activity and the polypropylene obtained from the dinuclear complex has a higher molecular weight than that one that was produced with the mononuclear complex.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Schlüsselwörter: Dinuclear metallocene complexes; Propylene polymerization; Catalysis; Polymer properties

1. Einführung

Difunktionelle Ligandvorstufen eröffnen den Zugang zu zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, die stabil gegenüber dem Zerfall in einkernige Fragmente sind [1]. Geeignete Liganden sind beispielsweise der Fulvalen-Ligand, $C_{10}H_8^{2-}$, oder verbrückte Dicyclopenta-

dienylliganden vom Typ $[X(C_5H_4)_2]^{2-}$ (X = Brücke). Sowohl zweikernige Fulvalenkomplexe mit frühen [2–9] als auch mit späten [10–13] Übergangsmetallen sind bekannt. Der Abstand der Metallzentren ist bei diesem Ligandensystem allerdings nur in einem begrenzten Rahmen variabel (2.8–3.6 Å) [1]. Dagegen ermöglichen es verbrückte Biscyclopentadienylliganden durch Veränderung der Brückenlänge oder der Art der Brücke die räumliche Trennung der beiden Metallzentren in einem weiten Bereich zu beeinflussen [1]. Noh konnte zeigen, dass die Ethylenpolymerisationseigenschaften

* Corresponding author. Tel.: +49 921552555; fax: +49 921552044.
E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt).

zweikerniger polysiloxanverbrückter Metallocenkatalysatoren von der Länge der Brücke abhängig sind [14–20]. Die Brückenlänge ist also ebenso wie die Art des Zentralmetalls [21–23] oder die Art und Position der Substituenten am Liganden [24,25] ein entscheidender Parameter in der metallocenkatalysierten Polymerisation von Olefinen [26]. Die geeignete Wahl des Ligandsystems ermöglicht es also nicht nur hohe Katalysatoraktivitäten zu erzielen, sondern auch die Eigenschaften der Polymere, wie etwa das Molekulargewicht oder die Stereochemie, zu beeinflussen [27–31]. So wurden von Spaleck dinukleare Metallocenkatalysatoren zur Darstellung von isotaktischem Polypropylen [32] beschrieben. Umfangreiche Untersuchungen über die Polymerisationseigenschaften unverbrückter Metallocenkatalysatoren und den Einfluss des Gegenions auf die Aktivität und Stereoselektivität der Katalysatorsysteme in der Propylenpolymerisation wurden von Waymouth angestellt [33–36].

Im Folgenden wird über die Synthese und Charakterisierung symmetrischer, alkylidenverbrückter, zweikerniger Komplexe berichtet und der Einfluss verschiedener Cokatalysatorsysteme auf die Polymerisationseigenschaften dinuklearer Metallocenkatalysatoren diskutiert. Ausgewählte Komplexe wurden nach der Aktivierung mit MAO, Triphenylcarbeniumtetraakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran zur homogenen Propylenpolymerisation eingesetzt und mit einem einkernigen Referenzkomplex verglichen. Der Einfluss der unterschiedlichen Cokatalysatorsysteme auf die Taktizität, der mit Hilfe der symmetrischen, zweikernigen Komplexe erhaltenen Polypropylene, wurde untersucht.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von 1,10-Di(1-indenyl)decan (1)

Monoalkylaryl- bzw. monoalkylsubstituierte Indenderivate [37,38] werden durch "direkte Alkylierung" [39] von Indenyllithium [40] synthetisiert. In Diethylether findet eine Substitution in Position 1 bzw. 3 des Indenylfünfringsystems statt und man erhält in 1-Position substituierte Indenderivate in guten Ausbeuten. Analog ist die Darstellung von, α,ω -Di(1-indenyl)-

alkanderivaten möglich, wobei längere Reaktionszeiten von bis zu einer Woche beobachtet werden (s. Abb. 1).

Dieser Syntheseweg stellt gegenüber bisher bekannten mehrstufigen Synthesen [41] von länger-kettigen α,ω -Di(1-indenyl)alkanderivaten über Bis-(methansulfonate) eine deutliche Vereinfachung dar.

2.2. Synthese des tributylstannylsubstituierten Indenderivats 2

Die Synthese von 1-Tributylstannylinden [42] bzw. substituierten Tributylstannylindenderivaten erfolgt durch Reaktion von Indenyllithium bzw. lithiierten Indenderivaten mit Tributylzinnchlorid. Als Lösungsmittel ist das polare Solvens Diethylether zu bevorzugen. Es hat gegenüber den unpolaren Lösungsmitteln Hexan [43,44] oder Xylol [45] den Vorteil, dass die Umsetzungen in kurzer Zeit bei Raumtemperatur ablaufen und die Ausbeuten nahezu quantitativ sind (s. Abb. 2).

2.3. Synthese des Halbsandwichkomplexes 3 vom Typ ($\text{Ind}^\# \text{ZrCl}_3$)₂

Die Synthese von Indenylmetalltrichloridkomplexen [46,47] des Titans, Zirkoniums und Hafniums kann nicht durch Reaktion von Indenyllithium mit einem Äquivalent Metalltetrachlorid erfolgen, da dabei stets auch die entsprechenden Bis(indenyl)metall-dichloridkomplexe [48] gebildet werden. Stattdessen ermöglicht die Umsetzung des tributylstannylsubstituierten Indenderivats 2 mit Zirkoniumtetrachlorid in Toluol bei Raumtemperatur die Darstellung des dinuklearen Halbsandwichkomplexes 3 (s. Abb. 3).

2.4. Synthese der symmetrischen zweikernigen Bisindenylkomplexe 4–7

Die Synthese von alkylidenverbrückten, zweikernigen Bisindenylkomplexen durch Umsetzung der zweifach deprotonierten Bisindenylligandvorstufen mit zwei Äquivalenten eines Metallocenhalbsandwichkomplexes gelingt nicht. Das gebildete Reaktionsprodukt enthält zum großen Teil die unumgesetzte Ligandvorstufe.

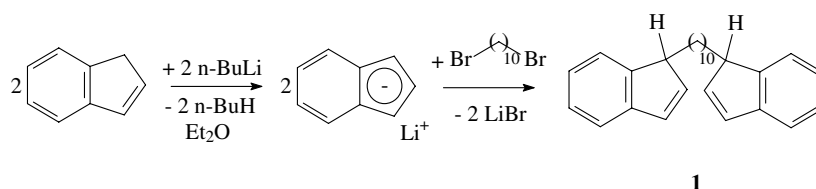


Abb. 1. Darstellung von 1,10-Di(1-indenyl)decan (1).

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1324150>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1324150>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)