ETH zürich

ETH Library

Untersuchungen über die Beschaffenheit der katalytischen Zentren von homogenen und heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren

Doctoral Thesis

Author(s):
Achenbach, Eduardo

Publication date:
1986

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000363152

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH Nr. 7970

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BESCHAFFENHEIT DER KATALYTISCHEN ZENTREN VON HOMOGENEN UND HETEROGENEN ZIEGLER-NATTA KATALYSATOREN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

Eduardo von Achenbach

Dipl. chem. ETH

geboren am 3. August 1956

in Montevideo, URUGUAY

Angenommen auf Antrag von

Referent: Prof. Dr. P. Pino

Korreferent: Prof. Dr. P. L. Luisi

Zürich 1986

10. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, detallierte Kenntnisse über die Beschaffenheit der katalytischen Zentren der praktisch wichtigen $MgCl_2$ -Trägerkatalysatoren und des löslichen, stereospezifischen Katalysators, bestehend aus rac. 1,2-Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)Zirkondichlorid und polymerem Methylaluminoxan, zu bekommen.

Die durchgeführten Untersuchungen brachten die folgenden Ergebnisse:

1) (R,S)-3,7-Dimethyl-1-octen wurde mit optisch aktiven Lewis Basen modifizierten $MgCl_2$-Trägerkatalysatoren bei verschiedenen LB*/(Al+Ti)-Molverhältnissen stereoelektiv polymerisiert. Durch die, im Vergleich zu 4-Methyl-1-hexen, unterschiedliche Chiralität der stereoregularen Polymere, und durch den starken Abfall bei hohen (r)-Verhältnissen des polymerisierten Monomers zu stereregularem Polymer, wurde der Hinweis bestätigt, dass dieses α-Olefin zum grössten Teil an chirale Zentren, die ein Molekül Lewis Base enthalten (C'LB*), stereoelektiv polymerisiert wird.

2) Propylen und (R,S)-4-Methyl-1-hexen wurden mit dem löslichen katalytischen System, bestehend aus rac. 1,2-Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)Zirkondichlorid und Methylaluminoxan hoch stereospezifisch und im Fall des racemischen α-Olefin hoch stereoselektiv polymerisiert. (R,S)-3,7-Dimethyl-1-octen, (R,S)-3-Methyl-1-penten sowie Styrol konnten dagegen nicht polymerisiert werden. Es konnte somit bestätigt werden, dass verschiedene α-Olefine vorwiegend an Zentren mit verschiedenen Strukturen polymerisiert werden und , dass die grossen Unterschiede in den Polymerisationsgeschwindigkeiten der verschiedenen α-Olefine

nicht nur mit ihrer Reaktivität, sondern auch mit der unterschiedlichen Anzahl und Reaktivität der verschiedenen Zentren verknüpft sind. Die Anwendbarkeit der früher vorgeschlagenen stereochemischen Modelle der katalytischen Zentren von basenmodifizierten $MgCl_2/TiCl_4/AlR_3$-Katalysatoren konnte damit bestätigt werden.

3) 2-Phenyl-1-buten und 2-Äthyl-1-hexen wurden mit (-)-p-menthylanisat-modifizierten $MgCl_2$-Trägerkatalysatoren asymmetrisch hydriert. Die Übereinstimmung der bevorzugt reagierten Enantioseite bei der asymmetrischen Hydrierung dieser Vinylidenolefine mit der bevorzugt polymerisierten Diastereoseite bei der Polymerisation von (R,S)-3,7-Dimethyl-1-octen, verbunden mit dem Abfall der optischen Reinheit an 2-Phenylbutan bei hohen (r)-Verhältnissen (0.50-0.90) deuten darauf hin, dass wahrscheinlich beideuntersuchten Vinylidenolefine an denselben chiralen, nicht racemischen Zentren, die ein Molekül Lewis Base komplexiert haben, asymmetrisch hydriert werden.

4) Cis- und trans-1,3-Pentadien wurden mit (-)-p-menthylanisatmodifizierten $MgCl_2$-Trägerkatalysatoren zu optisch aktive Poly-(1,3-pentadiene) mit trans-1,4-Struktur polymerisiert. Das bestätigt die Existenz von chiralen, nicht racemischen Zentren in den untersuchten Systemen. Die optische Drehung der isotaktischen Fraktion zeigt, dass vorwiegend die Enantioseite mit der selben absoluten Konfiguration wie die Diastereoseite von 4-Methyl-1-hexen reagiert. Diese Tatsache kann als Hinweis angenommen werden, dass 1,3-Pentadien und 4-Methyl-1-hexen an den selben Zentren polymerisiert werden.

11. ABSTRACT

The stereoelective polymerization of (R,S)-3,7-Dimethyl-1-octene, the asymmetric polymerization of 1,3-Pentadiene and the asymmetric hydrogenation of some vinylidenic olefins were studied in order to investigate the effect of the optically active Lewis bases on the structure and properties of the catalytic centers of the supported catalysts $MgCl_2$/$TiCl_4$/$Al(i\text{-}Bu)_3$. Propylene and (R,S)-4-Methyl-1-hexene were polymerized with the soluble, stereospecific rac. 1,2-Ethylene-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) Zirconedichlorid/Methlaluminoxane catalyst in order to prove the applicability of the proposed stereochemical model of the catalytic centers in the $MgCl_2$/$TiCl_4$/AlR_3 lewis base modified catalyst.

The catalyst productivity, diastereomeric composition of the polymers and optical activity of the products proved to be useful tools for the investigation of the structure of the catalytic centers. Through the determination of the prevailing reacting enantio- or diastereoface a hint of the type of predominantly involved catalytic centers was obtained.

It appears that (I) 3,7-Dimethyl-1-octene polymerize stereoelectivelly on principally one type of chiral, non racemic catalytic centers (C'LB*), (II) that the investigated vinylidenic olefins are asymmetrically hydrogenated on this same type of chiral, non racemic catalytic centers (C'LB*) and (III), that 1,3-Pentadiene polymerize asymmetrically on principally a different type of chiral, non racemic catalytic center. Finally, it can be said, that α-Olefins with different structures are mainly polymerized on different types of catalytic centers

and that the differences in the polymerization rate of the α-Olefins not only depends on their reactivity but also depends on the different number and types of catalytic centers.