**Dr. habil. Janet Blümel**
Anorg.-chem. Institut der TU München
85747 Garching
Tel.: (089)2891-3108; FAX: -3762
e-mail: J.Bluemel@lrz.tu-muenchen.de

Garching, 06.03.97

# FORKAT-Projekt A5

## Katalysator-Träger-Wechselwirkungen: Struktur und Wirkungsweise des Union Carbide-Katalysators (Chromocen/Silica)

### I.Einleitung

Die zufällige Entdeckung der Hochdruck-Polymerisation von Ethylen durch Sauerstoff als Initiator in den Laboratorien der ICI 1933 führte zu einem großen wirtschaftlichen Erfolg, an den auch andere Unternehmen anzuknüpfen versuchten [1]. Dies gelang erst mit der Einführung der koordinativen Polymerisation durch Ziegler mit heterogenen Ti/Al-Katalysatorsystemen und zeitgleich durch die Phillips-Petroleum-Corporation mit dem heterogenen $CrO_3/SiO_2$-Katalysatorsystem [2], das durch Wasserstoff aktiviert werden muß. Neben der Entwicklung von aktiveren homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde ein weiterer Katalysator für die Niederdruck-Polymerisation auf Chrombasis entwickelt, der Union Carbide (UC)-Katalysator [3]. Dieser kann durch einfache Reaktion von Chromocen ($Cp_2Cr$) mit Kieselgel ($SiO_2$) (Abb. 1), gewonnen werden:

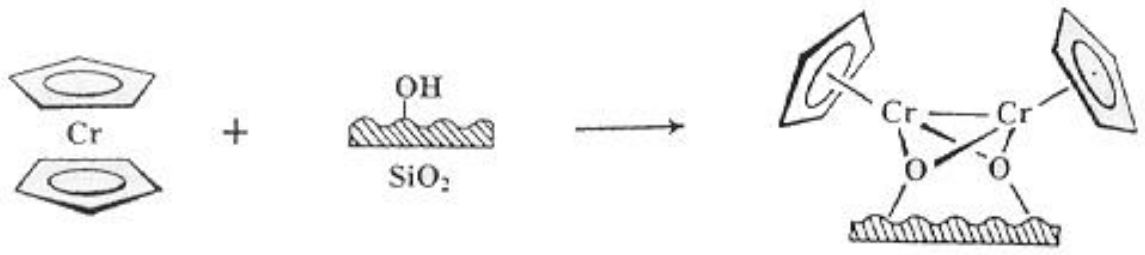


Abb. 1: Ein möglicher Reaktionsweg bei der Fixierung von $Cp_2Cr$ auf $SiO_2$ (s. u.).

Der UC-Katalysator ermöglicht die Niederdruck-Polymerisation von Olefinen bei niedrigen Temperaturen, ohne Verwendung eines Cokatalysators oder einer weiteren Aktivierungsbehandlung [4]. Die Empfindlichkeit des Katalysator-Systems gegenüber $H_2$-Transfer auf die Polymerkette ermöglicht die Darstellung von Polyethylen, das, verglichen mit anderen

kommerziellen Polyethylenen, eine eng begrenzte Molekulargewichtsverteilung aufweist. Der Anwendungsbereich des UC-Katalysators ist nicht auf Olefine wie Ethylen oder Propylen beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf längerkettige, substituierte und cyclische Olefine [5]. Insbesondere bezüglich der Struktur der oberflächengebundenen Chromspezies herrschte jedoch lange Unklarheit. Sie wurde im Rahmen dieses Projekts mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie systematisch untersucht. Hierbei dienten $Cp_2Cr$, $Cp^*_2Cr$ und $Cp_2Cr\text{-}d_{10}$ als Ausgangsmaterialien und zweikernige Chromkomplexe als Modellverbindungen. Die Oxidationsstufe der katalytisch aktiven Spezies sollte anhand von XPS-Messungen ermittelt werden.

## II. Ergebnisse

### *1. Festkörper-NMR-Spektroskopie paramagnetischer Stoffe*

Heutzutage stellt die Festkörper-NMR-Spektroskopie die aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung heterogener und immobilisierter Katalysatoren dar [6-9]. Da alle für den UC-Katalysator relevanten Chromspezies paramagnetisch sind, wurden sie bislang noch nicht NMR-spektroskopisch untersucht. Jedoch hat die paramagnetische Festkörper-NMR-Spektroskopie polykristalliner Verbindungen in der letzten Dekade große Fortschritte gemacht [10]. Wir konnten im Rahmen dieses Forschungsprojektes zeigen, daß paramagnetische Festkörper-NMR-Spektren der polykristallinen Ausgangsverbindungen $Cp_2Cr$, $Cp^*_2Cr$ und $Cp_2Cr\text{-}d_{10}$ einfach erhältlich sind, und die Meßbedingungen wurden optimiert [11, 12].

Aus phänomenologischer und analytischer Sicht hervorzuheben ist die Temperaturabhängigkeit der Chemischen Verschiebung $\delta$ ($^1H$, $^2H$, $^{13}C$) der Chromocensignale. Die Reibung des Trägergases an der Rotorwand bei der MAS-Messung nimmt mit der Rotationsgeschwindigkeit zu. Damit erwärmt sich auch die Probe umso stärker, je schneller der Rotor gedreht wird. Der exakte Zusammenhang zwischen Chemischer Verschiebung und Rotationsgeschwindigkeit ist in [12] für alle Ausgangsverbindungen gegeben. Als Beispiel möge hier Abbildung 2 dienen, aus der die generelle Beobachtung hervorgeht, daß der Wert von $\delta$ mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit, und damit Temperatur, abnimmt.

Bei zweikernigen Chromspezies tritt jedoch antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen auf [13]. Hiermit werden die Signalverschiebungen

temperaturunabhängig. Eine einfache Unterscheidung der Signale ein- und mehrkerniger Spezies ist also durch bloße Änderung der Rotationsgeschwindigkeit möglich (s. u.).

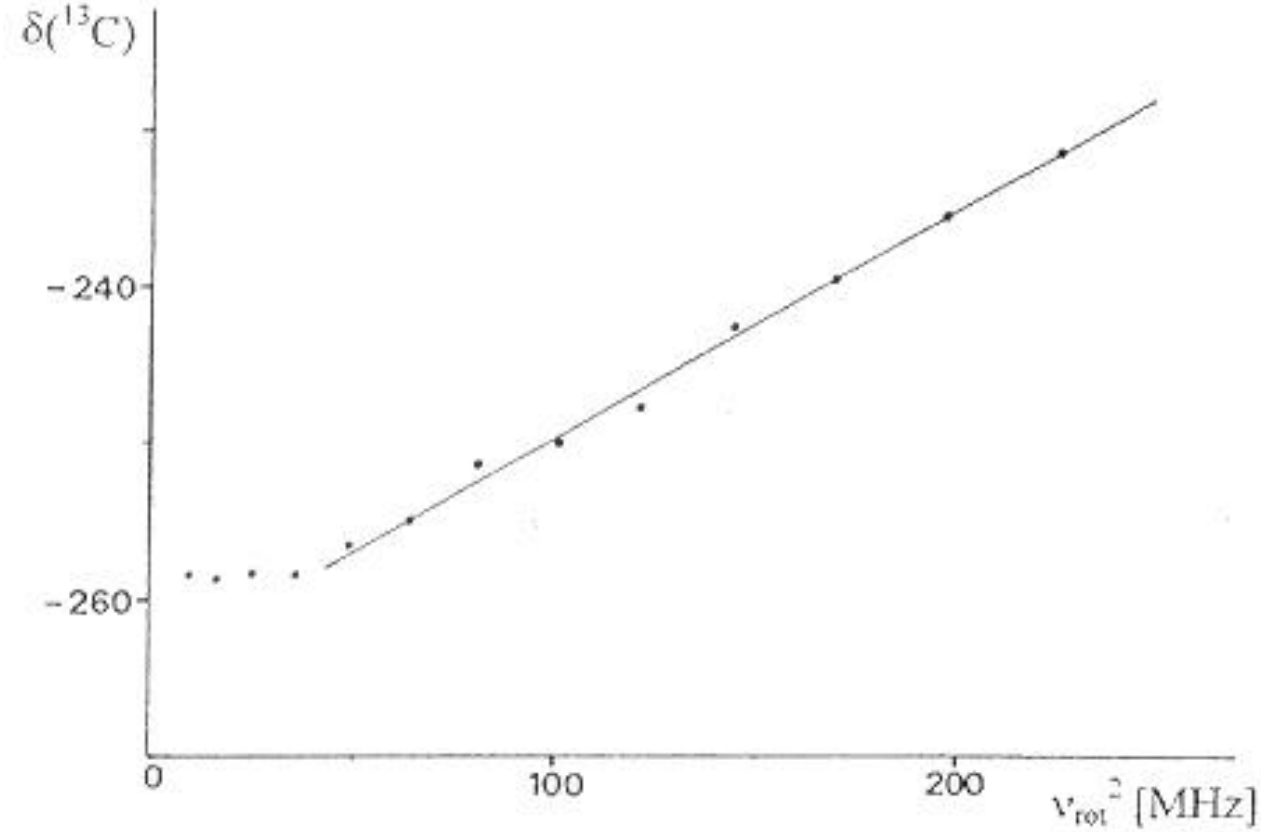


Abb. 2: Korrelation zwischen $\delta(^{13}C)$ von $Cp_2Cr$ und Rotationsgeschwindigkeit $\nu_{rot}^2$.

Im Falle des $Cp^*_2Cr$ konnte anhand eines doppelten Signalsatzes bei den paramagnetischen Festkörper-NMR-Spektren (Abb. 3) gezeigt werden, daß zwei kristallographisch und magnetisch nicht äquivalente Moleküle in der Elementarzelle vorliegen müssen [12]. Eine Kristallstrukturanalyse untermauerte dies [12].

Ein weiterer wichtiger Effekt konnte am Beispiel der Chromocene aufgefunden werden: Bei $^1H$-High-Power-Entkopplung werden die Resonanzen nicht-quartärer Kohlenstoffatome verbreitert. Wie in Abbildung 3 gezeigt, kann dieser Effekt auch selektiv gestaltet werden. Zurückzuführen ist dieses Phänomen auf die Protonen-übermittelte Wechselwirkung zwischen Entkopplungsfrequenz und der Frequenz der Cp-Ring-Rotation, die auch im Festkörper vorliegt [12]. Am größten ist die Signalverbreiterung, wenn beide Frequenzen in etwa übereinstimmen. Die schnelle Rotation der Methylgruppen um ihre dreizählige Achse spielt hierbei also keine Rolle. Dieser Signalverbreiterungs-Effekt im Falle nicht-quartärer

C-Atome kann als weiteres aussagekräftiges Kriterium der Signalzuordnung ausgenutzt werden; nicht nur bei UC-relevanten Modellverbindungen (s. u.), sondern auch bei organischen Radikalen, die im Festkörper Twist-Bewegungen geeigneter Frequenz ausführen [14].

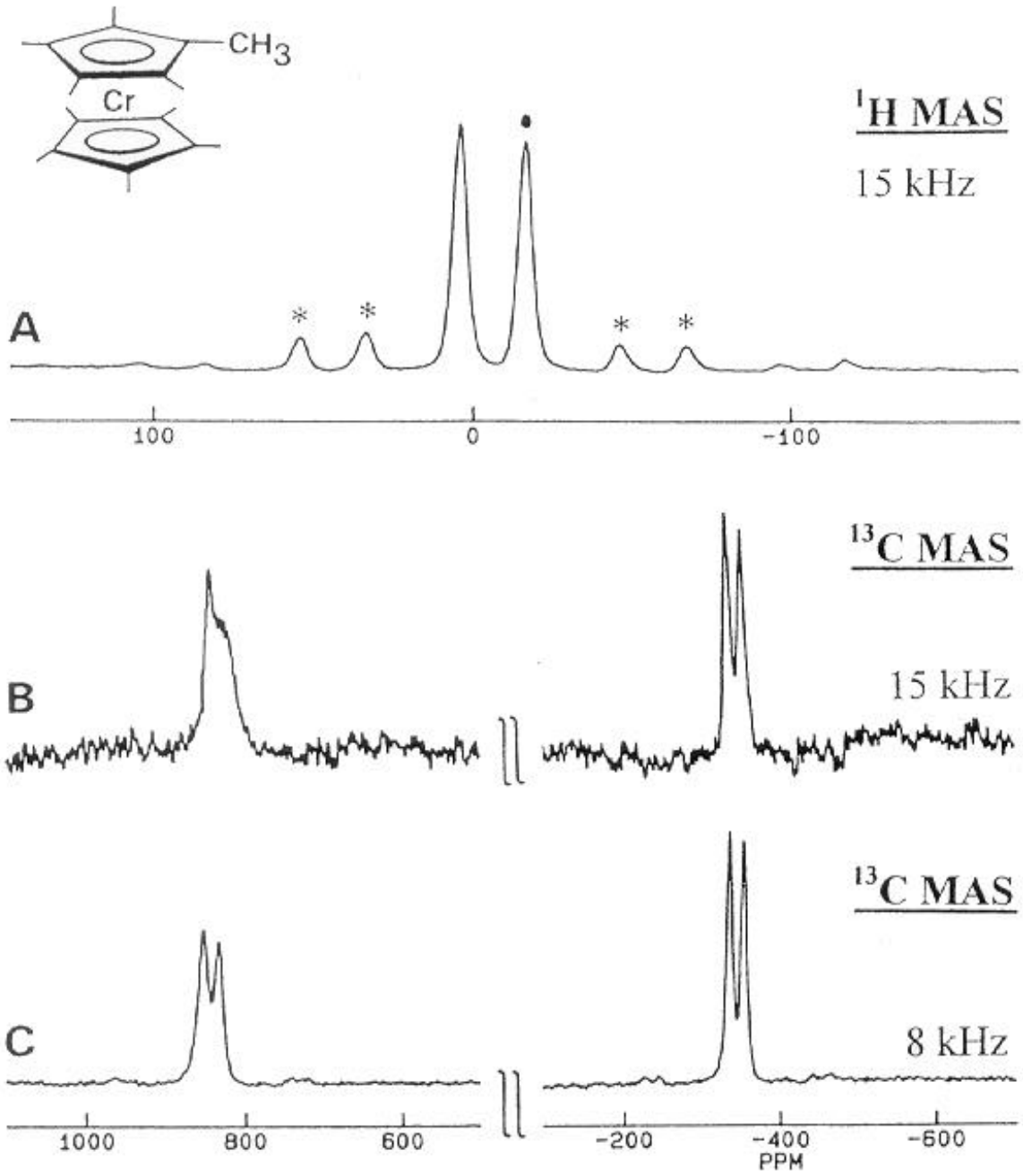


Abb. 3: (A) $^{1}$H- und (C) $^{13}$C-Festkörper-NMR-Spektren von Cp*$_2$Cr. (B) $^{13}$C-Spektrum bei selektiver Entkopplung der in (A) mit Punkt gekennzeichneten $^{1}$H-Resonanz.

## ***2. Chrom(II)-Modellverbindungen***

Zur Erforschung des UC-Katalysators sollte zunächst die NMR-Datenbasis erweitert, und gleichzeitig die Fülle der theoretisch möglichen Strukturen eingegrenzt werden. Dies erfolgte durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen mit einfachen Silanolen und Alkoholen. Im Falle des $Cp_2Cr$ resultierten für eine Reihe von verschiedenen Resten R selektiv jeweils die in Abbildung 4 gezeigten zweikernigen Chromkomplexe [13, 15].

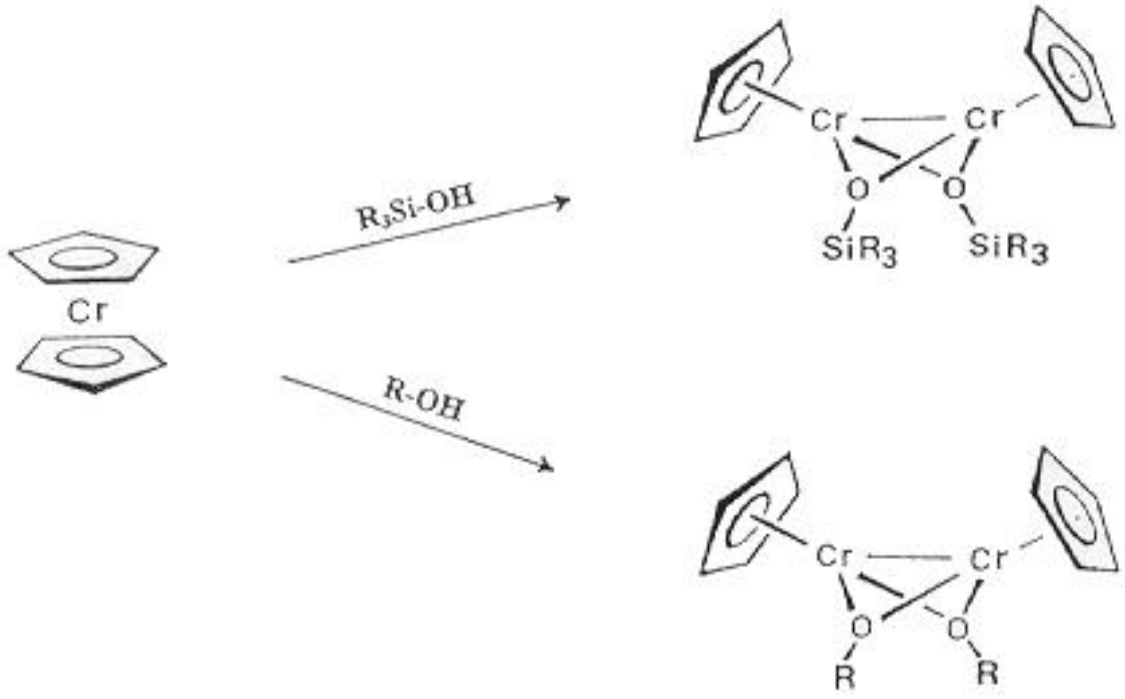


Abb. 4: Umsetzung von $Cp_2Cr$ mit Silanolen und Alkoholen, wobei R = Alkyl- oder Arylrest.

Die gewonnenen Zweikerner lassen sich ebenso mittels paramagnetischer Festkörper-NMR-Spektroskopie vermessen, wie z. B. in Abbildung 5 dargestellt [13]. Hierbei zeigt sich, daß die $^1$H-Resonanzen der Cp-Ringe in einem engen, charakteristischen Verschiebungsbereich von 36 bis 46 ppm liegen [15].

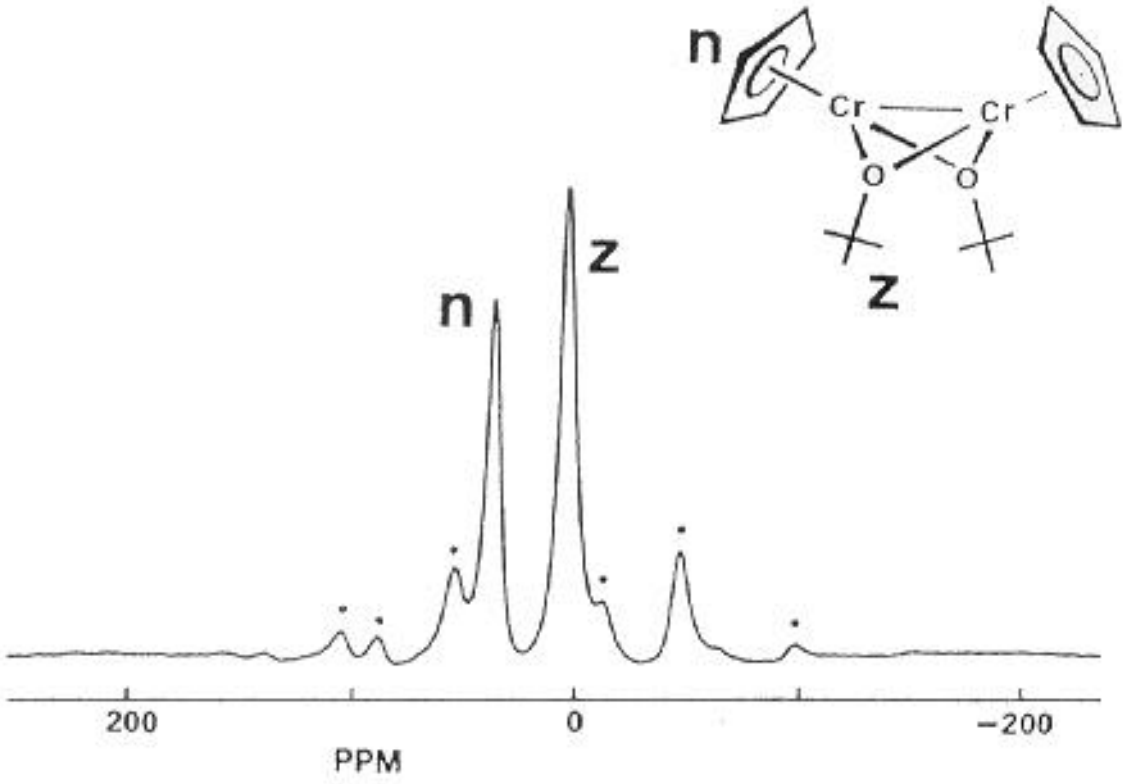


Abb. 5: $^{1}$H-Festkörper-NMR-Spektrum eines zweikernigen Chromkomplexes [13].
Die Punkte kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

Decamethylchromocen hingegen reagiert zwar mit der Kieselgeloberfläche, nicht aber mit Silanolen und Alkoholen. Der einfachste Weg zu geeigneten Modellverbindungen ist durch die in Abbildung 6 gezeigte Umleitung gekennzeichnet [15].

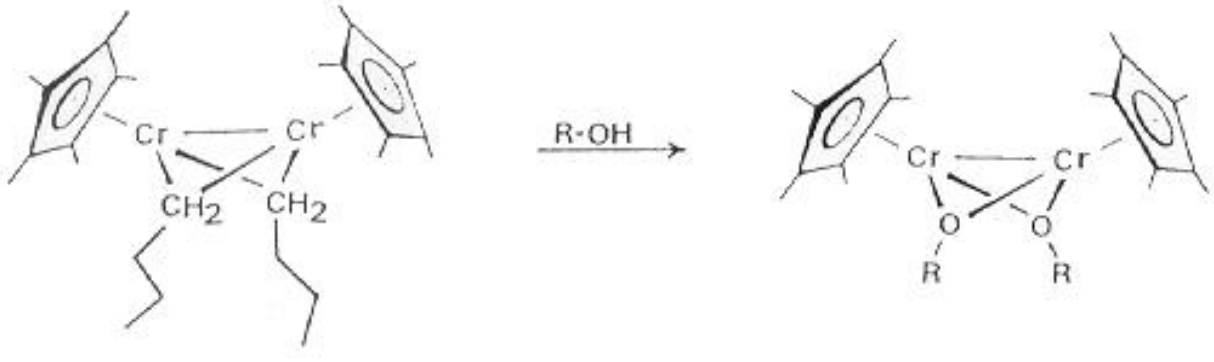


Abb. 6: Darstellung von Cp*Cr-Modellkomplexen ausgehend von der $^{n}$Butyl-Verbindung [16].

## *3. Chrom(III)-Modellverbindungen*

Ein wichtiges Charakteristikum eines heterogenen Katalysators ist die Oxidationsstufe der aktiven Spezies. Jüngste Arbeiten auf dem Gebiet der homogenen Katalyse lassen vermuten, daß der beim UC-Katalysator aktive Chromkomplex in der Oxidationsstufe (+III) vorliegt [17, 18]. Deshalb wurden im Rahmen dieses Projektes auch geeignete Cr(III)-Zweikerner als Modellverbindungen gemäß Abb. 7 synthetisiert und charakterisiert [15].

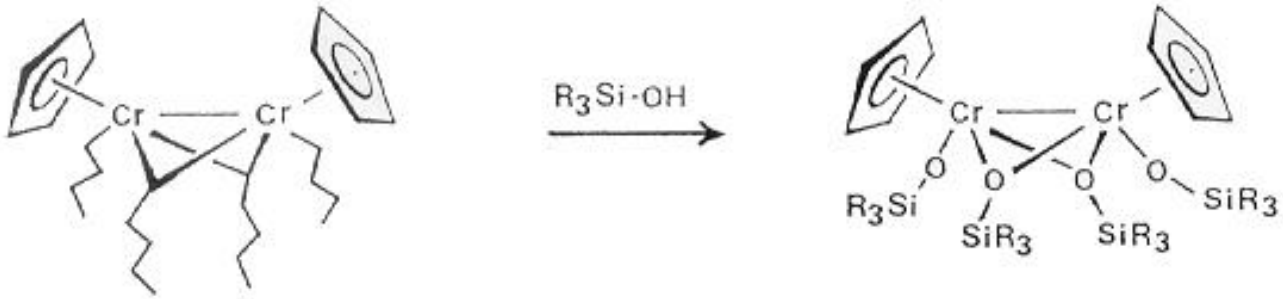


Abb. 7: Synthese zweikerniger Chrom(III)-Komplexe. R = Aryl-, oder Alkylrest.

## *4. Der Union Carbide-Katalysator*

Bei der Festkörper-NMR-spektroskopischen Studie der Reaktion von $Cp_2Cr$ mit $SiO_2$ zeigte sich rasch, daß die Bedingungen, unter denen diese durchgeführt wird, von entscheidender Bedeutung sind. Einflußgrößen wie Solvens, Belegungs- und Trocknungsgrad des $SiO_2$, sowie Reaktionsdauer und -temperatur bestimmen das Produkt [19]. Zwei Beispiele sollen hier herausgegriffen werden:

**a)** Wird $Cp_2Cr$ in Pentan gelöst und zu einer Suspension von $SiO_2$ in Pentan gegeben, so wird nach der Aufarbeitung des Katalysators das in Abbildung 8 gezeigte $^1$H-Festkörper-NMR-Spektrum erhalten.

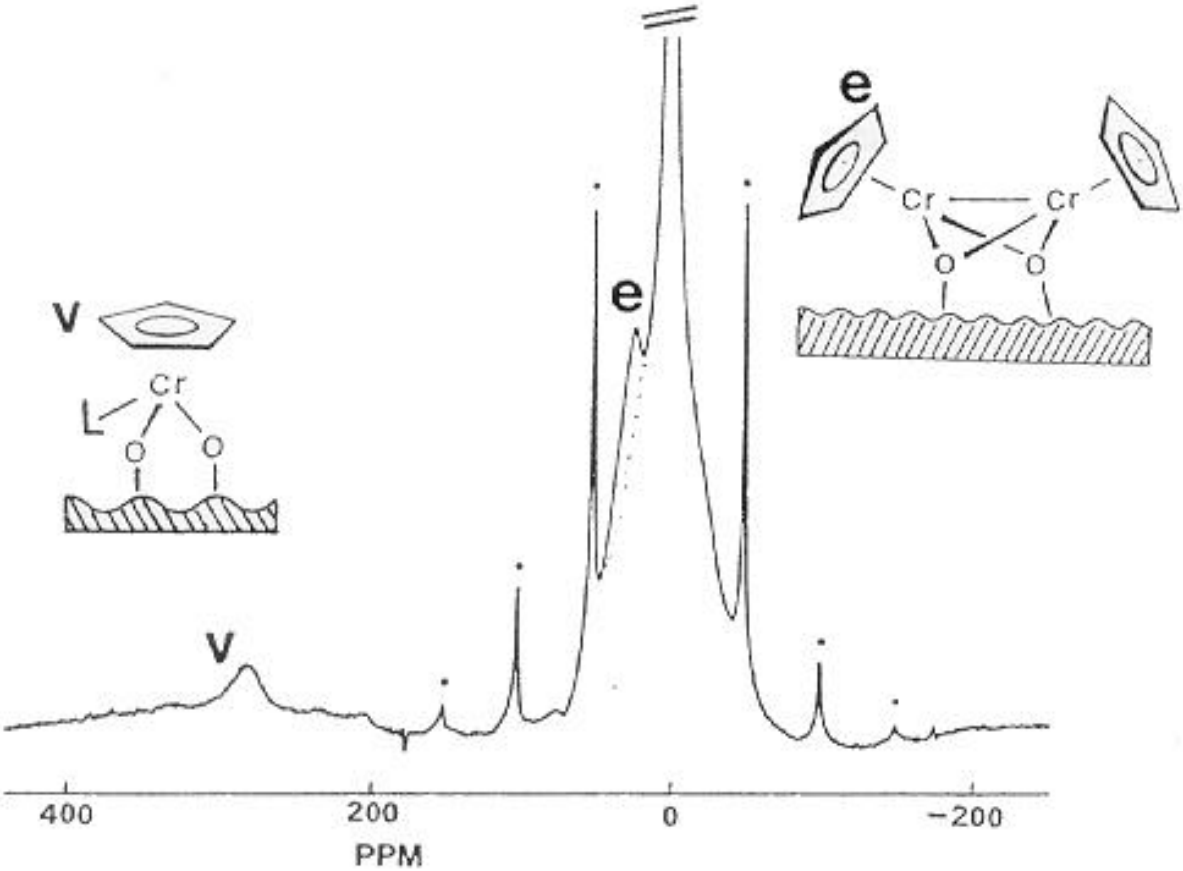


Abb. 8: $^1$H-MAS-NMR-Spektrum des UC-Katalysators bei Präparation in Pentan.

Neben dem von Silanolgruppen des $SiO_2$ herrührenden Backgroundsignal im diamagnetischen Verschiebungsbereich sind zwei paramagnetische Signale bei 282 und 25 ppm vorhanden. Durch Vergleich mit Modellverbindungen, sowie durch temperatur-

abhängige Messungen folgt, daß das Signal bei 282 ppm einem einkernigen Cr(III)-Halbsandwichkomplex zuzuordnen ist; die Resonanz bei 25 ppm entspricht einem Cr(II)-Zweikerner.

**b)** Wird die Reaktion von $Cp_2Cr$ mit $SiO_2$ durch einfaches Verreiben beider Komponenten im trockenen Zustand herbeigeführt, so kann sie zeitabhängig verfolgt werden (Abb. 9), und es resultieren mehrere Oberflächenspezies.

Im Primärschritt wird $Cp_2Cr$ an der Oberfläche adsorbiert, was sich durch das Signal bei ca. 300 ppm manifestiert. Dies kann durch das $^{13}C$-MAS-Spektrum unabhängig bestätigt werden. Im Verlauf einiger Stunden geht das adsorbierte Chromocen in chemisch gebundene Spezies über: Bei 282 ppm zeigt sich wiederum das Signal des bereits bekannten Cr(III)-Halbsandwichkomplexes, bei ca. 150 ppm wächst die Resonanz eines dimeren Cr(III)-Komplexes. Nahe des diamagnetischen Bereiches findet sich wiederum das Signal bei 25 ppm, das einem Cr(II)-Zweikerner entspricht. Noch nicht vollständig geklärt ist die Natur der Spezies, die zur Resonanz bei ca. 15 ppm gehört. Sie wird vorläufig adsorbiertem Cyclopentadien, das bei der Reaktion von $Cp_2Cr$ mit Silanolgruppen der Oberfläche frei wird, zugeordnet, denn parallele Versuche zur Adsorption von Olefinen und Cp an Kieselgel-Oberflächen haben gezeigt, daß hierbei zum Teil beträchtliche Tieffeldverschiebungen der $^{1}H$-Signale auftreten können [20]. Während sich Neuentstehung und Desorption von Cp in etwa die Waage halten, nimmt das Signal der Oberflächen-Silanolgruppen bei ca. 4 ppm im Verlauf der Reaktion an Intensität ab.

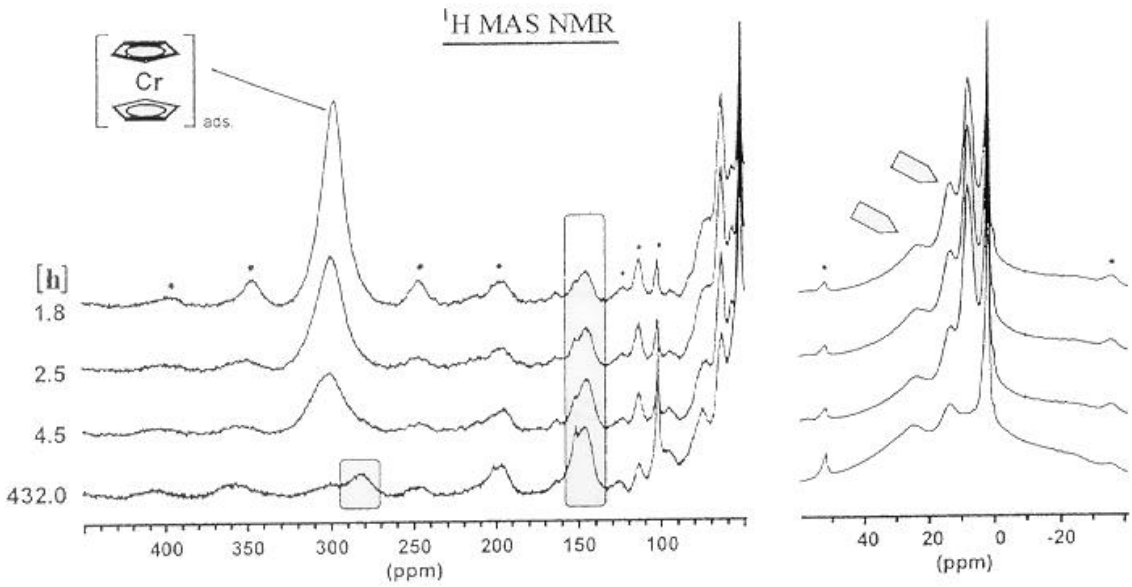


Abb. 9: Zeitabhängiger Verlauf der Reaktion von $Cp_2Cr$ mit $SiO_2$ ohne Solvens. Rotationsseitenbanden sind mit Punkten gekennzeichnet.

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß es ***den*** UC-Katalysator nicht gibt, vielmehr ändert sich je nach Variation der Einflußgrößen die Produktverteilung. Beispielsweise erhöht sich der Anteil zweikerniger Spezies bei Vergrößerung des Belegungsgrades. Aber auch bei niedrigem Belegungsgrad gehen im Lauf von Tagen die anfangs dominanten einkernigen Spezies in zweikernige über. Dies weist darauf hin, daß die chemisch gebundenen Komplexe auf der Oberfläche dennoch mobil sind. Diese Mobilität hängt wiederum vom Solvens ab, das bei der Umsetzung von $Cp_2Cr$ mit $SiO_2$ verwendet wurde. Je polarer das Lösungsmittel, desto stärker wird es an der (polaren) Oberfläche adsorbiert, und desto mehr wird die Wanderung der Chromspezies behindert [19].

## ***5. XPS-Messungen am UC-Katalysator***

In Kollaboration mit Herrn Dipl.-Chem. U. Schubert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Knözinger wurden XP-Spektren sowohl verschiedener Chargen des UC-Katalysators, als auch einer Modellverbindung aufgenommen. Die $Cr_{2p}$- Signale bieten sich aus analytischer Sicht für die Bestimmung des Oxidationszustandes der Chromspezies an. Abbildung 10 gibt ein charakteristisches Spektrum eines Katalysators wider.

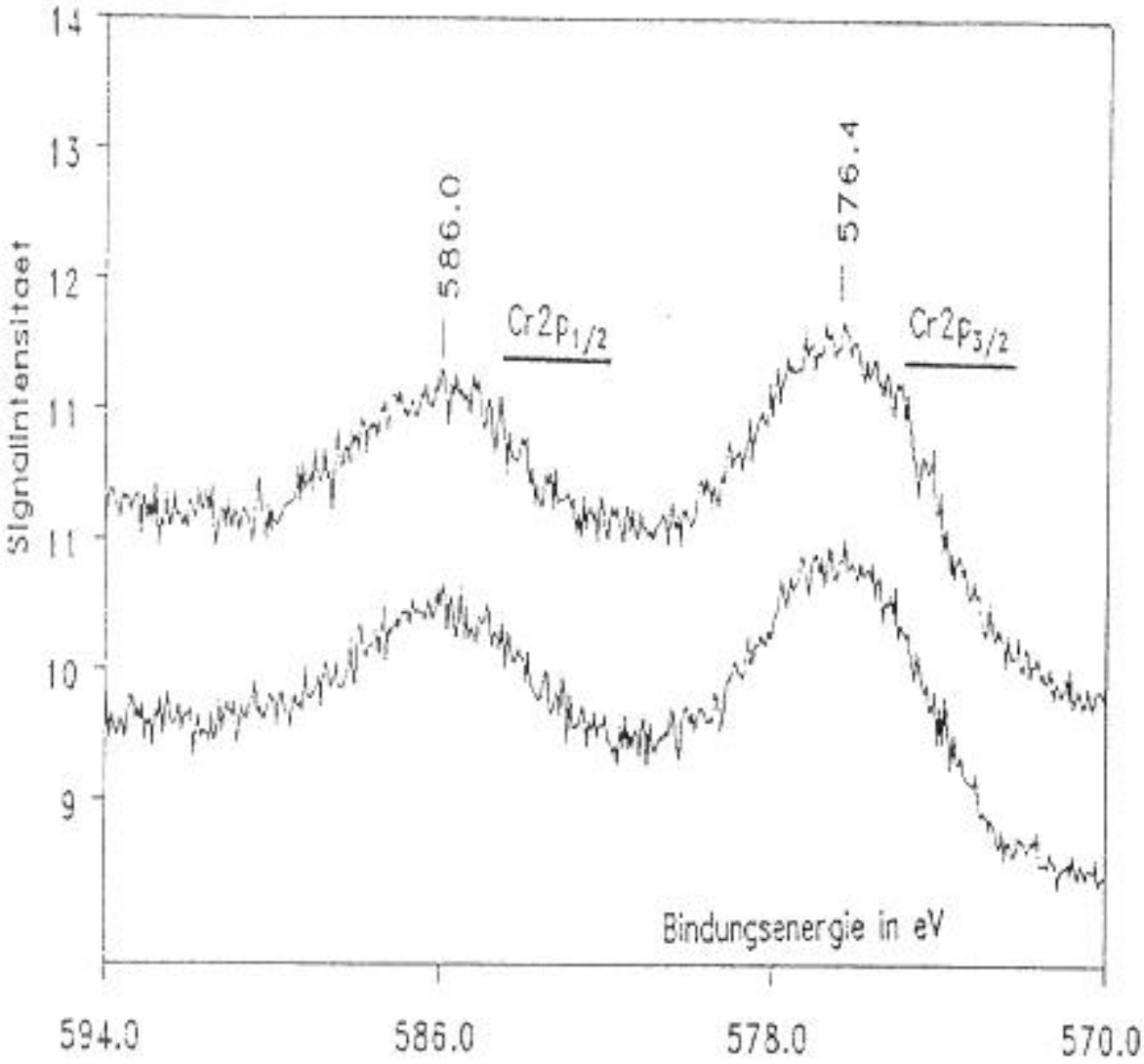


Abb. 10: (A) XP-Spektrum eines UC-Katalysators, der durch Umsetzung von $Cp_2Cr$ mit $SiO_2$ in Pentan dargestellt wurde (vgl. auch obiges $^1$H-Spektrum). (B) Dieselbe Probe nach Zudosierung von $O_2$.

Leider zeigte sich bei den Messungen, daß zwischen Cr(II) und Cr(III) nicht unterschieden werden kann. Zwar ändert sich bei $O_2$-Einwirkung auf den UC-Katalysator die Farbe, und alle paramagnetischen NMR-Signale verschwinden, jedoch wird im XP-Spektrum keine Änderung sichtbar (s. Abb. 10). Dieselbe Beobachtung wurde anhand der Modellverbindung $[CpCr(\mu_2\text{-}O^tBu)]_2$ gemacht. Diese Methode eignet sich also leider nicht für weitere Studien zur Oxidationsstufe von Chromspezies bei UC-Katalysator-Chargen.

## III. Zusammenfassung und Ausblick

Seit dem 1. FORKAT Statusseminar konnten die letzten Rätsel der paramagnetischen Festkörper-NMR-Spektroskopie gelöst werden. Nicht nur $^{1}$H-, sondern auch $^{13}$C-Spektren können nun im Routinebetrieb vermessen werden. Einkernige können von zweikernigen Chromspezies unterschieden werden, und die Signale quartärer C-Atome von denjenigen nicht-quartärer. Es wurden ca. 20 neue zweikernige Cr(II)- und Cr(III)-Komplexe als Modellverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der UC-Katalysator nicht ein einheitliches Material darstellt, sondern daß er im Regelfall aus mehreren oberflächengebundenen Chromspezies besteht. Ihre Anteile ändern sich je nach den Synthesebedingungen, und auch "Alterungsprozesse" treten auf. Leider erwies sich XPS hier als wenig aussagekräftige Methode. Im nächsten Schritt sollen nun verschiedene UC-Katalysator-Chargen mit jeweils einer Chromspezies als Hauptanteil auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Ethylenpolymerisation hin untersucht werden. Die eigentlich katalytisch aktive Spezies sollte sich so ermitteln lassen.

## LITERATUR


[1] H. Domininghaus, "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 4. Auf., VDI-Verlag, Düsseldorf 1992, Kap. 2.

[2] A. Clark, *Catal. Rev.* **3** (1969) 145.

[3] F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. Dow, R. N. Johnson, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci. A-1*, **10** (1972) 2621.

[4] F. J. Karol, G. L. Brown, J. M. Davison, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* **11** (1973) 413.

[5] H. L. Krauss, U. Westphal, *Z. Naturforsch.* **33b** (1978) 1278.

[6] A. T. Bell, A. Pines, "NMR Techniques in Catalysis", Marcel Dekker, New York, 1994.

[7] K. D. Behringer, J. Blümel, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1814.

[8] K. D. Behringer, J. Blümel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 653.

[9] J. Blümel, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5050.

[10] K. Liu, D. Ryan, K. Nakanishi, A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6897.

[11] Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT, 1. Statusbericht (1995) 33.

[12] J. Blümel, M. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, *Organometallics* **15** (1996) 3474.

[13] M. Schnellbach, F. H. Köhler, J. Blümel, *J. Organomet. Chem*. **520** (1996) 227.

[14] J. Blümel, *Magn. Reson. Chem*., in Vorbereitung.

[15] M. Schnellbach, J. Blümel, *Organometallics*, in Vorbereitung.

[16] R. A. Heintz, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc*. **116** (1994) 11387.

[17] Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **15** (1996) 5284.

[18] P. A. White, J. Calabrese, K. H. Theopold, *Organometallics* **15** (1996) 5473.

[19] M. Schnellbach, J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc*., in Vorbereitung.

[20] J. Blümel, *Magn. Reson. Chem*., eingereicht.