

**Seltenerdkomplexe als Einkomponenten-
Initiatoren für die Polymerisation polarer
und unpolarer Monomere**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor
der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Klaus Beckerle
geboren in Worms

Mainz 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1998 bis Juni 2003 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung : Freitag, 15.8.2003

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die in der einen oder anderen Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Betreuer,

gilt dieser Dank an erster Stelle und in besonderem Maße für die großzügige Unterstützung, ungezählte wertvolle Hilfestellungen und die Möglichkeit, immer wieder eigene Ideen einzubringen.

Herrn Dr. K. C. H., Herrn S. A., Herrn P. V. und Herrn Dr. A. A. T. sei hier herzlich für die äußerst großzügig zur Verfügung gestellten Initiator Komplexe gedankt.

Den beteiligten Herren von der BASF-AG in Ludwigshafen gilt mein Dank für die Unterstützung im Rahmen der gemeinsamen Forschungsprojekte.

Dank gebührt auch den Angestellten der Analytischen Abteilungen und der Werkstätten des Fachbereiches Chemie der Universität Mainz.

Sven, Nino und Christine, die als fortgeschrittene Praktikanten im Arbeitskreis mitgearbeitet haben, danke ich für eine Reihe von ihnen durchgeführter Experimente, die in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind, und einige sehr unterhaltsame Wochen.

Denjenigen Mitgliedern anderer Arbeitskreise, die für mich Messungen durchgeführt und mich bei der Interpretation der Ergebnisse unterstützt haben, sei hier noch einmal gedankt. Besonders herzlich möchte ich mich bei Norbert bedanken, der jederzeit bereit war, sich mit meinen Polymeren zu beschäftigen.

Kai, Paco, Peter, Stefan (Zork), Stefan, Frank, Klaus, Valentine, Wigand, Paul und allen anderen ehemaligen oder aktuellen Mitgliedern des AK möchte ich für die fachlichen Diskussionen, die Hilfsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre und nicht zuletzt die ungezählten schönen und gemütlichen Stunden, im Arbeitskreis und privat, danken.

I.	Einleitung	1
1.	Seltenerdmetallkomplexe	1
2.	Ligandensysteme	3
3.	Seltene Erden in der homogenen Polymerisationskatalyse	5
4.	Zielsetzung	6
5.	Literatur	6
II.	Kontrollierte Polymerisation von Styrol	9
1.	Allgemeines	9
2.	Polymerisation mit Yttrium-Halbsandwich-Hydrido-Komplexen	9
2.1	Polymerisation in Substanz	12
2.2	Polymerisation in Lösung	16
2.3	Temperaturabhängigkeit der Polymerisation	18
2.4	Zeitabhängigkeit der Polymerisation	21
2.4.1	Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$	21
2.4.2	Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_2Et)(THF)(\mu-H)]_2$	24
2.5	Taktizität der Polymere	26
2.6	Thermische Eigenschaften der Polymere	30
2.7	Aktivierung der Komplexe	31
2.7.1	Aktivierung mit 1-Olefinen	31
2.7.2	Polymerisation bei THF-Überschuß	38
2.7.3	Austausch der koordinierten Base	38
2.7.4	Umsetzung mit 2-Thia-5-hexen	39
2.8	Mechanismus der Polymerisation	41
2.9	Polymerisationsversuch mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4CH_2SiMe_2NCMe_3)(\mu-H)(THF)]_2$	48
2.10	Polymerisation mit THF-freien Komplexen ($[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(\mu-CH_2-(CH_2)_n-CH_3)]_2$)	49
3.	Polymerisationen mit Halbsandwich-Hydrido-Komplexen anderer Seltenerdmetalle	50
4.	Experimenteller Teil	53
4.1	Allgemeines	53
4.2	Lösungsmittel und Reagenzien	54
4.3	Analytik und Charakterisierung	54

4.3.1	NMR-Spektroskopie	54
4.3.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	55
4.3.3	Differentialkalorimetrie (DSC)	55
4.3.4	MALDI-TOF-Spektroskopie	56
4.4	Arbeitsvorschriften	56
4.4.1	Styrolhomopolymerisation mit Olefininsertionsprodukten	56
4.4.2	Aktivierung mit 2-Thia-5-hexen	58
4.4.3	Styrolhomopolymerisation mit THF-freien Olefininsertionsprodukten	59
5.	Literatur	59
III.	Copolymerisation von Styrol mit polaren Monomeren	62
1.	Allgemeines	62
2.	Blockpolymerisation von Styrol mit <i>tert</i> -Butylacrylat	63
2.1	Initiatoren mit Yttrium als Zentralatom	63
2.1.1	Polymerisation von <i>tert</i> -Butylacrylat	63
2.1.2	Blockcopolymerisation	65
2.1.3	Variation des Styrolblocks	70
2.1.4	Variation der Temperatur	74
2.1.5	Variation der Acrylatmenge	77
2.1.6	Verdünnung	79
2.1.7	Unlösliche Anteile	81
2.1.8	Verseifungsversuche	83
2.1.9	Mikroskopie an Blockcopolymeren	87
2.1.10	Thermisches Verhalten der Polymerblends	92
2.2	Blockcopolymerisation mit Erbium- und Terbiumkomplexen	93
3.	Blockcopolymerisation mit Methylacrylat	94
4.	Methylmethacrylat als Comonomer	96
4.1	Homopolymerisation von Methylmethacrylat	96
4.2	Blockpolymerisation mit Methylmethacrylat	98
5.	Blockcopolymerisation mit Acrylnitril	101
6.	Blockpolymerisation mit ϵ -Caprolacton	103
7.	Copolymerisationsversuche mit Isobuten	106
8.	Polymerisationsversuche mit Propylenoxid	108
9.	Experimenteller Teil	108

9.1	Allgemeine Arbeitstechnik	108
9.2	Analytik und Charakterisierung	108
9.2.1	NMR-Spektroskopie	108
9.2.2	Gaschromatographie	109
9.2.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	109
9.2.4	Differentialkalorimetrie (DSC)	109
9.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	109
9.2.6	Atomic Force Microscopy (AFM)	109
9.2.7	MALDI-TOF-Spektroskopie	110
9.3	Arbeitsvorschriften	110
9.3.1	Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten	110
9.3.2	Blockcopolymerisationen	110
9.3.3	Verseifung von Blockpolymeren	110
9.3.4	Versuche zur Polymerisation von Isobuten	111
9.3.5	Copolymerisation von Styrol und Isobuten	111
9.3.6	Polymerisation von ϵ -Caprolacton	112
9.3.7	Polymerisationsversuche mit Propylenoxid	112
10.	Literatur	112
IV.	Ringöffnende Polymerisation von Lactonen und Lactid	115
1.	Allgemeines	115
2.	Poly-3-hydroxybutyrat	116
3.	Synthese der Initiator Komplexe	119
3.1	Komplexe mit Binaphthyl Liganden	119
3.2	Komplexe mit dem Jacobsen Liganden	124
3.3	Komplexe mit Cp-Amido-Liganden	125
4.	Polymerisationen	129
4.1	Vorläuferkomplexe	129
4.2	Cp- und Indenyl-Amido-Komplexe	130
4.3	Standardtests	140
4.4	Komplexe mit Binaphthyl Liganden	142
4.5	Komplexe mit dem "Jacobsen"-Liganden (SALCYCLOH)	143
4.6	Helical chirale Komplexe	144
4.7	Polymerisation von Lactid	145
4.8	Copolymerisation von Lactid mit Lactonen	147

5.	Experimenteller Teil	154
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik	154
5.2	Analytik und Charakterisierung	154
5.2.1	NMR-Spektroskopie	154
5.2.2	Gaschromatographie	154
5.2.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	154
5.2.4	Differentialkalorimetrie (DSC)	154
5.2.5	Elementaranalysen	154
5.3	Arbeitsvorschriften	154
5.3.2	Polymerisation von <i>L</i> -Lactid	155
5.3.3	Copolymerisation von <i>rac</i> - β -Butyrolacton mit <i>L</i> -Lactid	155
5.3.4	Copolymerisation von <i>rac</i> - β -Butyrolacton mit ϵ -Caprolacton	155
5.3.5	Synthesen der Initiator Komplexe	156
5.3.5.1	[Lu(η^5 : η^1 -C ₉ H ₆ SiMe ₂ NCMe ₃)(CH ₂ SiMe ₃)(THF)]	156
5.3.5.2	<i>R</i> -(SALBuEtBINAP)Y(N(SiHMe ₂) ₂)(THF)	156
5.3.5.3	(<i>R,R</i>)-(SALCYCLOH)Y(N(SiHMe ₂) ₂)(THF)	157
5.3.5.4	Umsetzung von <i>R</i> (-)-2,2'-Bis-(6- <i>tert</i> -butyl-4-ethylsalicylideniminato)-1,1'-binaphthyl mit Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	158
5.3.5.5	Umsetzung von (<i>R,R</i>)-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexan-diamin mit Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) ₂	159
6.	Literatur	159
V.	Zusammenfassung	162

Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
b	Breit (spektroskopische Daten)
<i>b</i>	Block
ber	berechnet
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
D	Polydispersität
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry
ee	Enantiomeric excess
exp	experimentell
gef	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
ⁿ <i>J</i>	Kopplungskonstante (<i>n</i> = Zahl der die Kopplung vermittelnden Bindungen)
[I]	Initiatorkonzentration
<i>k</i> _{start} , <i>k</i> _{prop}	Geschwindigkeitskonstante der Start- bzw. der Kettenwachstumsreaktion
L, Lig	Ligand
Ln	Seltenerdmetall
LM	Lösungsmittel
M	Metall
m	Multiplett
[M], [M ₀], [M _t]	Monomerkonzentration, Monomerkonzentration zum Startzeitpunkt, Monomerkonzentration zum Zeitpunkt <i>t</i>
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass
MS	Spectrometry
Me	Methyl
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts

M _p	Peakmolekulargewicht
ppm	parts per million
^t Pe	<i>Tert</i> -Pentyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
PεCL	Poly(ε-caprolacton)
PDI	Polydispersitätsindex
PHB	Poly(hydroxybutyrat)
PS	Poly(styrol)
PAN	Poly(acrylnitril)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
Tab	Tabelle
tbmp	2,2'-Methylenbis(4-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenolato)
T _g	Glastemperatur
T _m	Schmelztemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
th oder theo	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett(es Licht)

I. Einleitung

Polymere sind vielfältige Werkstoffe, die in den vergangenen Jahrzehnten eine enorme technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben. Von preiswerten „commodity plastics“, die für alltägliche Anwendungen wie Verpackungen verwendet werden, über hochwertige Materialien für Fahrzeugbau und Datenträger, bis hin zu nur in kleinen Mengen hergestellten Spezialkunststoffen für z. B. medizinische Anwendungen, wurde seit den bahnbrechenden Arbeiten STAUDINGERS [1] eine breite Palette von Polymeren erforscht. Besondere Aufmerksamkeit gilt im Rahmen der Polymerforschung der Kontrollierbarkeit der Polymerisationsreaktion. Waren die ersten Kunststoffe noch Harze und Produkte radikalischer Polymerisationen, deren Eigenschaften nur schwer einzustellen waren, wurde im Lauf der Zeit eine Fülle von Methoden entwickelt, die die Steuerung der Reaktion und damit der Produkteigenschaften ermöglichen. Zu diesen Methoden gehören Emulsions- und ionische Polymerisationen ebenso wie polymeranaloge Umsetzungen. Die Forschungen von ZIEGLER und NATTA an Katalysatorsystemen auf der Basis von Metallkomplexen ermöglichten den Zugang zu Niederdruckpolyethylen und isotaktischem Polypropen [2]. Diese Methode zur Herstellung von Polymeren, die Polyinsertion, ermöglicht auch die Steuerung der Taktizität der Produkte und bietet die Möglichkeit, vor allem nach Einführung der Metallocen-katalysatoren aus bekannten Monomeren neuartige Materialien zu erzeugen, wie z. B. isotaktisches Polystyrol und syndiotaktisches Polypropen. Mit geeigneten Katalysatoren können aus einfachen Monomeren durch Steuerung der Mikrostruktur Polymere mit interessanten neuen Eigenschaften, wie die Stereoblockpolymere aus syndiotaktischem und isotaktischem Segmenten, erhalten werden [3]. Diese Entwicklungen führen zu einem starken industriellen Engagement in der Katalysatorforschung, zeigen aber auch, dass das Forschungsgebiet ein hohes wissenschaftliches Potential hat.

1. Seltenerdmetallkomplexe

Metallkomplexe bieten eine Vielzahl von Möglichkeiten, die gewünschte Reaktivität einzustellen. Durch geeignete Wahl des Metalls und der Liganden können Parameter wie die Größe des Reaktionsraumes und die Polarität der M-L-Bindung in einem weiten Bereich variiert werden.

Die Erforschung der Organometallchemie der Lanthanoiden wird durch einige Probleme erschwert. Einerseits sind diese Verbindungen extrem empfindlich gegenüber geringen

Spuren von Wasser und Sauerstoff, was eine ausgereifte experimentelle Technik notwendig macht [4], andererseits führt die Fähigkeit der Lanthanoidmetalle zur Ausbildung von Komplexen mit hoher Koordinationszahl zur Bildung von Clustern und polymeren Strukturen. Diese erschweren aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit sowohl die Analytik als auch weitere Umsetzungen. Die Lösung dieses Problems war die Entwicklung sterisch anspruchsvoller Ligandensysteme, die die Darstellung und Isolierung monomerer Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen möglich machten [5].

Diesen Problemen steht eine Reihe von Vorteilen gegenüber, die die Lanthanoide zu interessanten Zentralatomen für Katalysatoren machen. Zu diesen Eigenschaften gehören die große Elektrophilie und damit verbunden die Oxophilie und eine ausgeprägte Lewis-Basizität sowie die Redoxstabilität. Neben den Lanthanoiden (La-Lu) werden noch die Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems (Scandium und Yttrium) zu den sogenannten „Seltene Erden“ gezählt (Abb. 1.1).

Gr. 3														
Sc (21)														
Y (39)	<i>4f-Elemente</i>													
La (57)	Ce (58)	Pr (59)	Nd (60)	Pm (61)	Sm (62)	Eu (63)	Gd (64)	Tb (65)	Dy (66)	Ho (67)	Er (68)	Tm (69)	Yb (70)	Lu (71)
<i>Lanthanoide</i>														

Abb. 1.1. Die Seltene Erden (Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente).

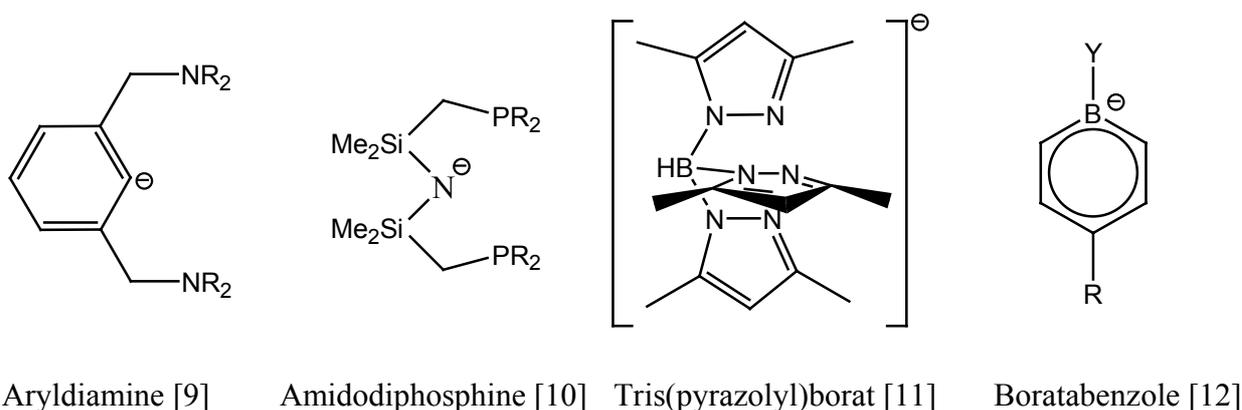
Zu den interessantesten Eigenschaften der Lanthanoiden gehört die sogenannte Lanthanoidenkontraktion, die Verringerung des Atom- bzw. Ionenradius mit steigender Ordnungszahl. Dieser Effekt geht auf die zunehmende Besetzung der 4f-Orbitale zurück. Als Konsequenz dieses Verhaltens kann, bei sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften, der Radius des Zentralatoms in relativ kleinen Stufen variiert werden [6]. Diese Variation ermöglicht graduelle Veränderungen in der Komplexgeometrie, der Koordinationszahl und dem für katalytische Prozesse zugänglichen Reaktionsraum.

2. Ligandensysteme

Nahezu alle bedeutenden großtechnischen Prozesse in der chemischen Industrie werden heute mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt [7]. Bei der Entwicklung geeigneter Katalysatoren für die Polymerisation spielen die Liganden eine entscheidende Rolle. Sie sind entscheidend für die Stabilität der Komplexe, regulieren die Größe des Reaktionsraumes und bestimmen die elektronischen Eigenschaften und damit die Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten. In den Liganden kann auch eine chirale Gruppe eingebaut werden, so dass die Übertragung sterischer Information bei enantioselektiven Reaktionen ermöglicht wird.

Auch die Löslichkeit der Katalysatorkomplexe in den für die Reaktion geeigneten Lösemitteln kann über die Beschaffenheit der Liganden beeinflusst werden.

Zu den am häufigsten verwendeten Liganden gehören der Cyclopentadienyl-Rest und seine Derivate (Cp). Nach der Entdeckung der hervorragenden Polymerisationseigenschaften von Zirkonium-Cp-Komplexen unter Verwendung von MAO durch SINN und KAMINSKY [8] wurde auf diesem Gebiet intensiv geforscht. Dabei wurden zahlreiche neue Ligandensysteme entwickelt. Einige dieser Systeme, die sogenannten „Cp-look-alikes“, sind im Hinblick auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften zu Cp analog. Das heißt, sie sind monoanionische 6-Elektronen-Donoren (Tafel 1.1).

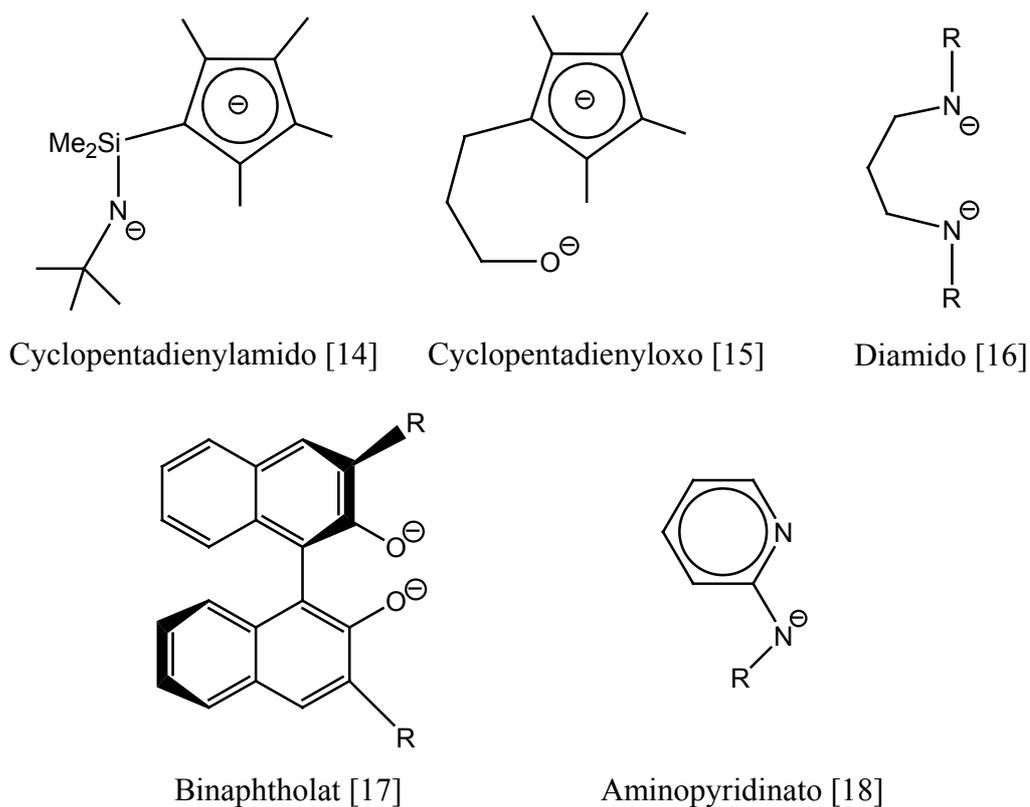


Tafel 1.1. Beispiele für „Cp-look-alikes“.

Neben dem Austausch von Cp-Liganden in einem Metallocen haben einige Modifikationen zu interessanten Entwicklungen geführt. Darunter ist die Verbrückung zweier auf Cp basierender Liganden zu einem Ligandensystem für *ansa*-Metallocene von besonderer Bedeutung. Sie wirkt sich auf die Komplexgeometrie aus. Zum einen erhält man, je nach

verwendeter Brücke, gespannte Systeme und kann so den Zugang des Monomers zum Metall regulieren. Darüber hinaus werden die Rotationsmöglichkeiten der Cp-Fragmente eingeschränkt. Diese Einschränkung hat in Einzelfällen enorme Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Polymere [13].

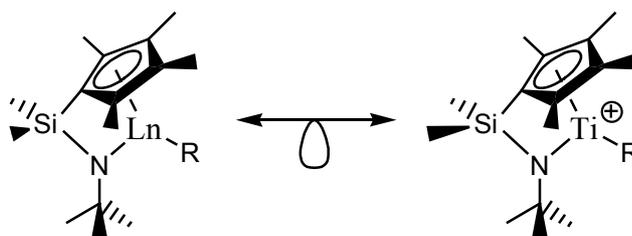
Die beiden Cp-Liganden in Metallocenen führen zu einer hohen sterischen und elektronischen Absättigung des Metallzentrums. Um eine effiziente Katalyse zu erreichen, ist es von Interesse, diese Absättigung zu vermindern. Derartige Veränderungen führen dazu, dass die Komplexe elektrophiler werden (Elektronendefizit) und dass die Anlagerung des Substrats erleichtert wird (leichtere Bildung eines Übergangszustandes in weniger stark abgeschirmten Komplexen). Eine Vielzahl von Liganden, die derartige Komplexe mit niedriger Elektronenzahl zu bilden vermögen ist heute bekannt (Tafel 1.2). Darunter ist auch der von BERCAW und SHAPIRO entwickelte verbrückte Cp-Amido-Ligand, der insgesamt 10 Elektronen liefert [14].



Tafel 1.2. Beispiele für Liganden zur Bildung elektronenarmer Komplexe.

3. Seltene Erden in der homogenen Polymerisationskatalyse

Cp-Amido-Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 haben sich als effiziente Katalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Ethen und höheren Olefinen erwiesen. Sie bedürfen dazu jedoch eines Cokatalysators zur Erzeugung des Monokations. Derartige Systeme haben zwei Nachteile. Zum einen macht der Cokatalysator Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion komplizierter als sie bei einem Ein-Komponenten-System wären. Neben diesem, vornehmlich wissenschaftlichen, Aspekt ist die Industrie an einfach zu handhabenden Polymerisationskatalysatoren und –initiatoren interessiert, die die zusätzlichen Komplikationen, die durch Cokatalysatoren entstehen, vermeiden. Daher sind Seltenerdkomplexe, die in ihrer neutralen Form mit den Kationen der Gruppe 4 isoelektronisch sind (Schema 1.1), aussichtsreiche Kandidaten als Ein-Komponenten-Katalysatoren.



Schema 1.1. Isolobalität neutrale Seltenerdkomplexe mit analogen Gruppe 4-Kationen.

Die Polymerisationseigenschaften von Seltenerdkomplexen werden seit den späten siebziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts untersucht. Die erste erfolgreiche Polymerisation gelang BALLARD mit Ethen [19]. Seit dieser Zeit wurden einige Verbindungen mit hoher Aktivität in der Ethylenpolymerisation entdeckt [20]. Im Jahr 1992 konnte YASUDA erstmals Methylmethacrylat lebend polymerisieren [21]. Damit war nachgewiesen, dass Seltenerdverbindungen trotz der Oxophilie der Metalle in der Lage sind, sauerstoffhaltige Monomere zu polymerisieren. Im gleichen Jahr konnte McLAIN zeigen, dass auch die lebende Ringöffnungspolymerisation von Lactonen und Lactiden möglich ist [22].

4. Zielsetzung

Ziel der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen war es, genauere Informationen über die Polymerisationseigenschaften von Seltenerdkomplexen zu erhalten. Vorgegangene Versuche legten nahe, dass Seltenerdhydride vom Typ $[\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{R})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ nach Aktivierung in der Lage sind, Styrol kontrolliert zu polymerisieren [23]. Damit waren Fragen nach der Optimierung der Aktivierung und der Abhängigkeit der Polymerisationseigenschaften vom Zentralatom sowie dem Verlauf der Polymerisation zu klären.

Eine weitere Fragestellung beschäftigte sich mit der Möglichkeit, Blockpolymere mit einem Styrolblock und einem Block eines polaren Monomers, bevorzugt eines Acrylats oder Methacrylats, zu erzeugen. Derartige Polymere konnten bisher nicht über eine Ziegler-Natta-Polymerisation erhalten werden.

Darüber hinaus war ein drittes Ziel der Arbeit, zu untersuchen, ob die verwendeten Seltenerdkomplexe in der Lage sind, Lactone kontrolliert zu polymerisieren. Dabei war besonders die Erzeugung von Polybutyrolacton mit hoher Iso- oder Syndiotaktizität aus dem racemischen Gemisch der Monomere interessant. Im Blickpunkt dieser Untersuchungen standen neben den bereits erwähnten Hydriden auch Komplexe mit chiralen Schiff-Base-Liganden.

5. Literatur

- [1] a) Elias, H.-G. *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthese, Stoffe, Technologie*, 4. Aufl., Hüthig und Wepf **1981**. b) Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser **1993**.
- [2] a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541. b) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mozzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [3] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, 267, 217.
- [4] Schumann, H. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, 27, 393.
- [5] a) Bercaw, J. E.; Marvich, R. H.; Bell, L. G.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1219. b) Lappert, M. F.; Pearce, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126. c) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Singh, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007. d) Marks, T. J.; Ernst, R. D. in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E. W.;

- Stone, F. G. A.; Wilkinson, G.; Eds. Pergamon Press **1995**, 4, 11. e) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865.
- [6] Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [7] Moulijn, J. A.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Van Santen, R. A. *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier **1993**.
- [8] Sinn, h.; Kaminsky, W.; Volmer, H.-J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- [9] Donkervoort, J. G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Deelman, B.-J.; Kooijman, H.; Veldmann, N.; Spek, A. L.; Van Koten, G. *Organometallics* **1997**, 16, 4175.
- [10] Fryzuk, M. D.; Haddad, T. S.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1992**, 11, 2967.
- [11] a) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943. b) Mashima, K.; Oshiki, T.; Tani, K. *Organometallics* **1997**, 16, 2760.
- [12] Ashe III, A. J.; Al-Ahmad, S.; Kampf, J. W.; Young Jr., V. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2014.
- [13] a) Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233. b) Kaminsky, W.; Külper, K.; Wild, F. R. W. P.; Brintzinger, H. H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507. c) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6256.
- [14] a) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, 9, 867. b) Okuda, J.; *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649. c) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.
- [15] a) Fandos, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, 10, 59. b) Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; Priermeier, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1946.
- [16] Warren, T. H.; Schrock, R. R.; Davis, W. M.; *Organometallics* **1996**, 15, 562.
- [17] a) Oliva, L.; Longo, P.; Pellicchia, C.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 51. b) Van der Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3008.
- [18] a) Kempe, R.; Arndt, P. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2644. b) Fuhrmann, H.; Brenner, S.; Arndt, P.; Kempe, R. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6742.
- [19] Ballard, D. G. H.; Coutis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 994.
- [20] Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091.
- [21] Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908.

-
- [22] a) McLain, S. J.; Drysdale, N. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33* (1), 174. b) McLain, S. J.; Ford, T. M.; Drysdale, N. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33* (1), 463.
- [23] a) Hultsch, K. C.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**. b) Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *Organometallics* **2000**, *19*, 228. c) Arndt, S.; Beckerle, K.; Hultsch, K. C.; Sinnema, P.-J.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *150*, 215.

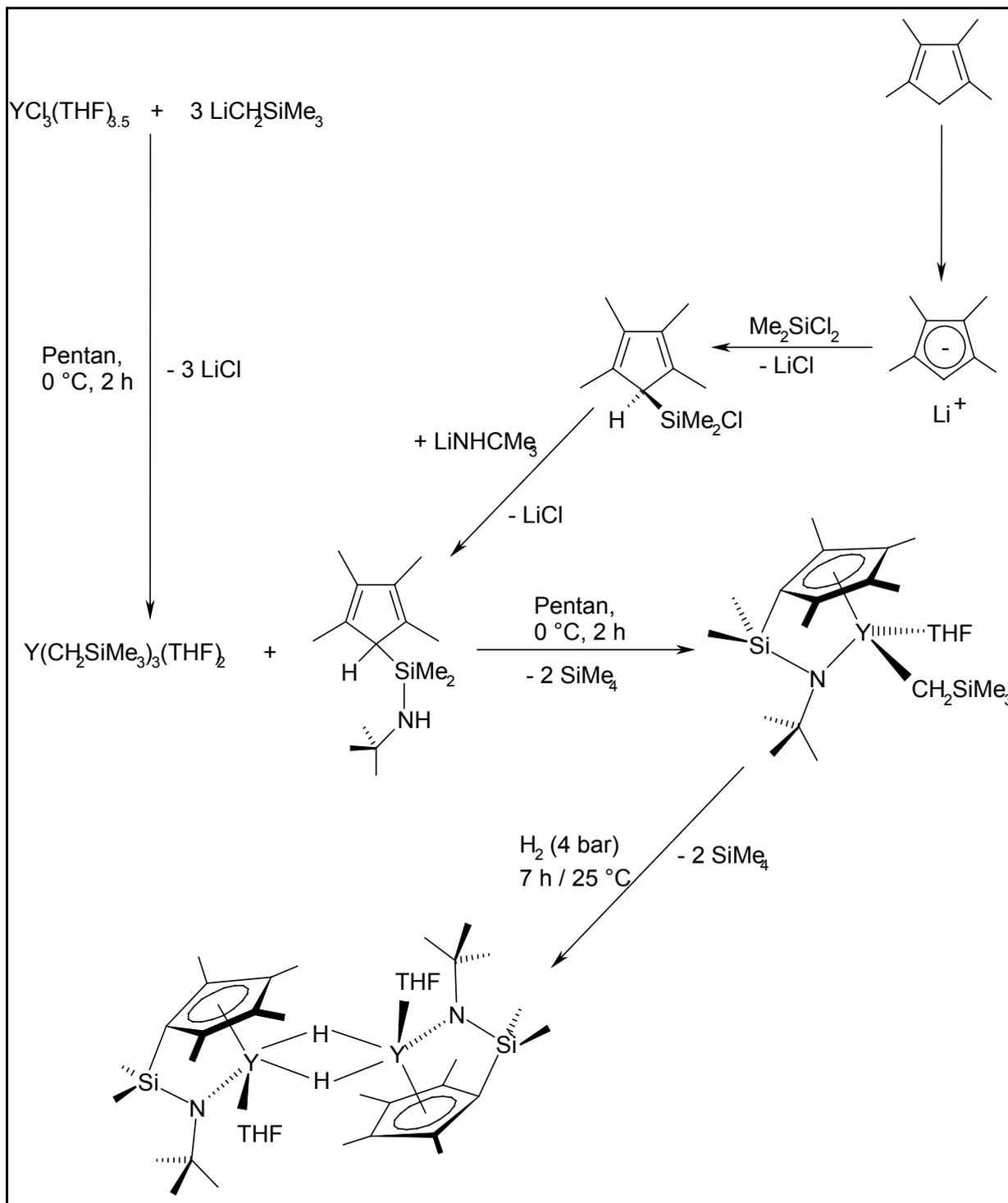
II. Kontrollierte Polymerisation von Styrol

1. Allgemeines

Komplexe der Seltenerdelemente haben sich als aktive homogene Katalysatoren für die Polymerisation erwiesen [1]. Für die Polymerisation von Styrol sind jedoch vergleichsweise wenige Systeme bekannt [2-4]. Dazu zählen binäre und ternäre aluminiumhaltige Systeme wie $\text{Nd}(\text{acac})/\text{AlR}_3$ [5], $\text{Sm}(\text{OiPr})_3/\text{AlR}_3$ [6] und $\text{Gd}(\text{OCOR})_3/\text{iBu}_3\text{Al}/\text{Et}_2\text{AlCl}$ [7]. Daneben konnte auch eine kationische Polymerisation mit einem derartigen System durchgeführt werden ($\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9(\text{AlCl}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})$) [8]. Auch eine Reihe von „single-component“-Katalysatoren ist bekannt geworden, zu denen homoleptische Verbindungen wie $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sm}$ [9] und Komplexe mit Cp-Liganden wie $[(t\text{BuCp})_2\text{NdMe}]_2$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2(\text{THF})]$ [10,11] zählen. Aus letzterer Gruppe sind im Zusammenhang mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymerisationsinitiatoren die Mono(cyclopentadienyl)komplexe hervorzuheben. Hier wurden Arbeiten über die Styrolpolymerisation mit $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(t\text{Bu})_3]^-$ als wahrscheinlich ionischem Polymerisationsstarter [12] sowie mit Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Ln}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})(\text{THF})_m\{\text{K}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_n\}]_x$ (X: Liganden vom Alkoholat-, Thiolat- oder Amidtyp) [13] veröffentlicht. Während die meisten dieser Systeme ataktisches Polystyrol lieferten, ergaben einige ein syndiotaktisch angereichertes Polystyrol [4]. Es liegen keine Berichte über die Bildung eines isotaktischen Polymers vor.

2. Polymerisation mit Yttrium-Halbsandwich-Hydrido-Komplexen

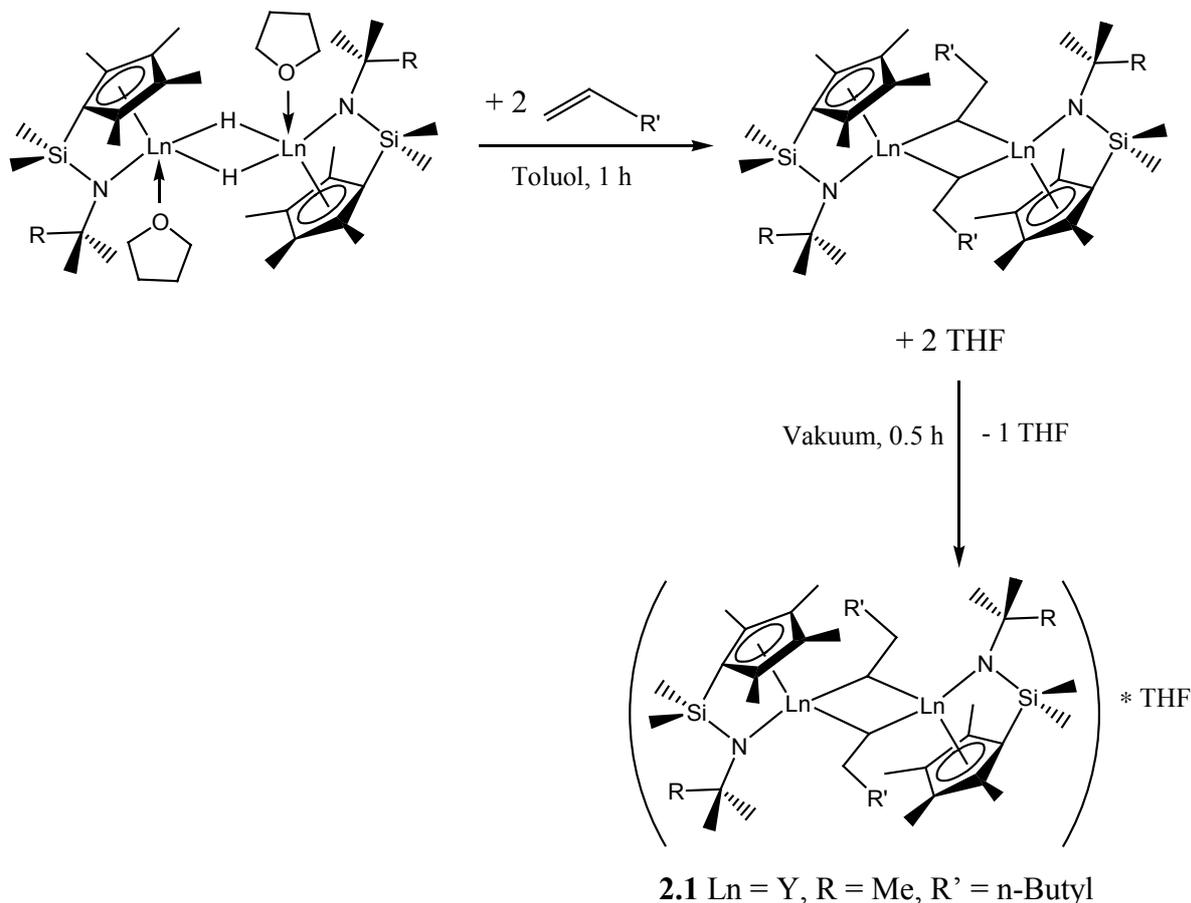
In den vergangenen Jahren wurde von mehreren Arbeitsgruppen gefunden, dass dimere Seltenerdkomplexe mit Cp-Amido-Liganden als Polymerisationskatalysatoren eingesetzt werden können [2,14-16]. Metallorganische Komplexe mit Liganden dieses Typs haben im Zuge der Erforschung der sogenannten Postmetallocene Bedeutung als Katalysatoren erlangt. In den vergangenen Jahren wurde von OKUDA et al. gefunden, dass derartige Seltenerdkomplexe (Schema 2.1.) ebenfalls in der Lage sind die Polymerisation von Styrol zu starten [17-19].



Schema 2.1. Synthese der eingesetzten Hydridkomplexe am Beispiel von $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$

Der Yttrium-Halbsandwich-Hydrido-Komplex $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$ ist in dieser Form nicht in der Lage, Styrol zu polymerisieren. Seine Umsetzung mit Styrol oder Styrolderivaten bleibt auf der Stufe eines sekundären Monoinsertionsproduktes

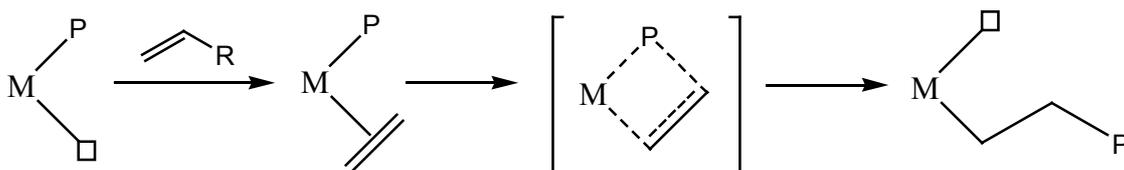
stehen [17]. Ähnliche Ergebnisse findet man auch für die Insertion von 1-Hexen (mit primärer Regiochemie), jedoch verliert das 1-Hexen-Monoinsetionsprodukt bei der Trocknung im Ölpumpenvakuum etwa die Hälfte des in der Lösung vorliegenden THFs (Schema 2.2.). Das restliche THF verbleibt im Festkörper. Die Art der Bindung des THFs ist dabei nicht bekannt, da das amorphe Produkt in dieser Form nicht charakterisiert werden kann.



Schema 2.2. Aktivierung der eingesetzten Hydridkomplexe.

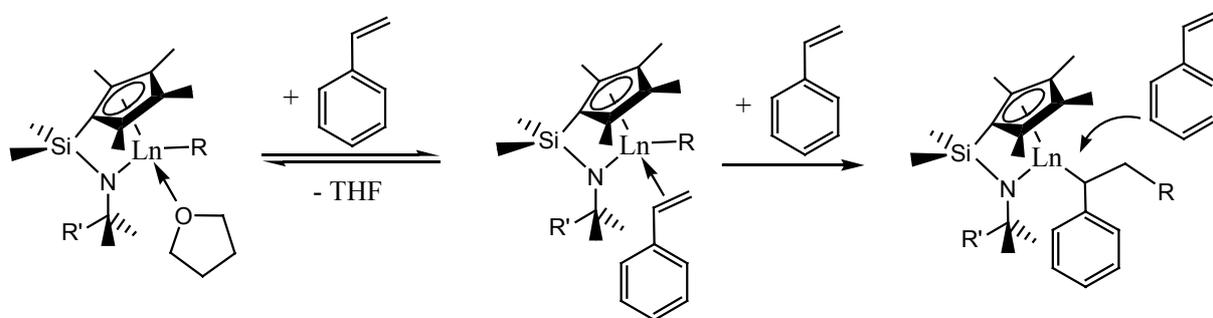
Dieses Produkt, das thermisch instabil und nicht lagerungsfähig ist, vermag nun als Einkomponentensystem die Polymerisation von Styrol bei Raumtemperatur zu starten. Die kräftige gelbe Farbe der Reaktionslösung deutet auf eine Charge-Transfer-Wechselwirkung des aromatischen Ringes des Styrols mit dem Metallzentrum hin. Das entstehende Polymer weist eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die auf eine kontrollierte Polymerisation hinweist. Derartige Polydispersitäten sind für Polyinsertionen bekannt und deuten darauf hin, dass die Polymerisation über einen Mechanismus verläuft, der im Wesentlichen auf dem „Cossee-Arlmann-Mechanismus“ [20] für die Polymerisation von Ethen, bzw. allgemein Olefinen, beruht. Hier wird das Monomer zunächst an einer freien Bindungsstelle eines

elektronisch nicht abgesättigten Metallzentrums komplexiert und anschließend in die Polymerkette insertiert (Schema 2.3.).



Schema 2.3. „Cossee-Arlmann-Mechanismus“

Dieses Modell lässt sich auf monomere Lanthanoid-Cp-Amido-Spezies übertragen (Schema 2.4.). Styrol verdrängt dabei koordiniertes THF, so dass aufgrund des Gleichgewichts zwischen Assoziation und Dissoziation des THF, das weit auf der Seite des koordinierten THFs liegt, nur eine langsame Polymerisation zu erwarten wäre. In diesem Fall wäre der Komplex mit koordiniertem THF als „schlafende“ Spezies anzusehen und die Polymerisation könnte am THF-freien Metallzentrum erfolgen (Schema 2.4). Sofern das in der Reaktion vorhandene THF stark am Metallzentrum koordiniert, sollten immer ca. 50 % der Metallzentren inaktiv sein. Durch Austausch des THF zwischen aktiven und inaktiven Zentren könnte die Initiatoreffizienz im zeitlichen Mittel auf 100 % steigen.



Schema 2.4. Polymerisationsmechanismus für eine monomere aktive Spezies

2.1 Polymerisation in Substanz

Gibt man zu dem im Vakuum von einem Teil des THFs befreiten 1-Hexen-Monoinsetionsprodukt von $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ (**2.1**) reines Styrol, beobachtet man sofort eine Gelbfärbung. Nach einigen Stunden wird die Reaktionslösung viskos und erstarrt schließlich ganz. Während die Polymerisation bei Raumtemperatur nur langsam abläuft, steigt die Umsatzgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen schnell an.

Dieser Anstieg geht mit einer beträchtlichen Steigerung der Initiatoreffizienz (Gleichung 2.1) einher, führt aber zum Verlust des kontrollierten Charakters der Polymerisation.

$$\frac{M_n(\text{theo})}{M_n(\text{exp})} = \frac{M(\text{Monomer}) \cdot ([M]/[I]) \cdot \text{Umsatz}}{M_n(\text{exp})} \quad (\text{Gleichung 2.1.})$$

Liegt der Polydispersitätsindex bei Raumtemperatur noch bei 1.17 und die Initiatoreffizienz bei 21 %, zeigen die Ergebnisse bei 75 °C eine breite Molekulargewichtsverteilung mit $D = 2.61$ und eine Initiatoreffizienz von 2.54. Bei dieser Temperatur spielen Kettenübertragungsreaktionen eine beträchtliche Rolle, und man kann nicht mehr von einer kontrollierten Polymerisation sprechen (Tab. 2.1.).

Tab. 2.1. Styrolpolymerisation mit (2.1) in Substanz

Ansatz	T (°C)	t (h)	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
1	25	66	19.4*	1.17	17.6	220	Substanz	0.21
2	50	24	22.5	1.68	100	210	Substanz	0.97
3	75	1	4.1	2.61	77.1	130	Substanz	2.54

Aktivierung mit 1-Hexen; Metallkonzentration: (32 ± 2) mmol/L für Ansatz 1 und 2, (64 ± 2) mmol/L für Ansatz 3.

Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere zeigen, dass bei der Polymerisation in Substanz mehrere Reaktionen in Konkurrenz zueinander ablaufen. Das gesamte Produkt von Ansatz 1 teilt sich in zwei deutlich voneinander verschiedene Fraktionen auf, deren kleinere ein hohes Molekulargewicht von 460 000 g/mol mit $D = 1.5$ erreicht, während die wesentlich größere Hauptfraktion eine enge Verteilung ($D = 1.17$) bei einem Molekulargewicht von 19 400 g/mol aufweist. Diese Hauptfraktion ist nicht monomodal verteilt, sondern zeigt je eine hoch- und eine niedermolekulare Schulter (Abb. 2.1.). Ein Teil dieser zusätzlichen Fraktionen lässt sich auf Verunreinigungen im Monomer zurückführen, da das getrocknete und umkondensierte Monomer beim Stehen bei Raumtemperatur unter Argon im Verlauf mehrerer Tage geringe Mengen Polymer bildet.

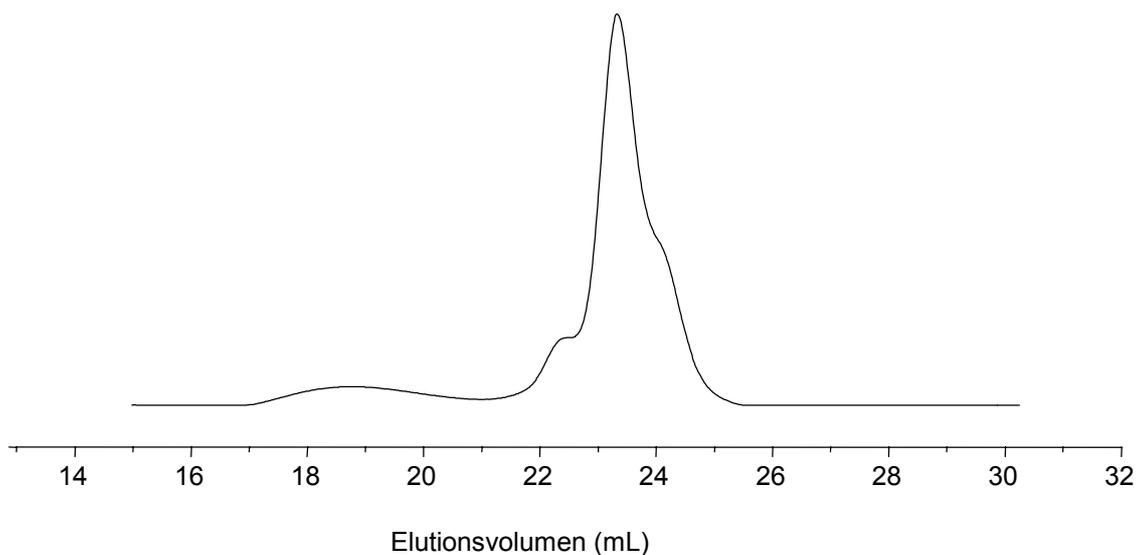
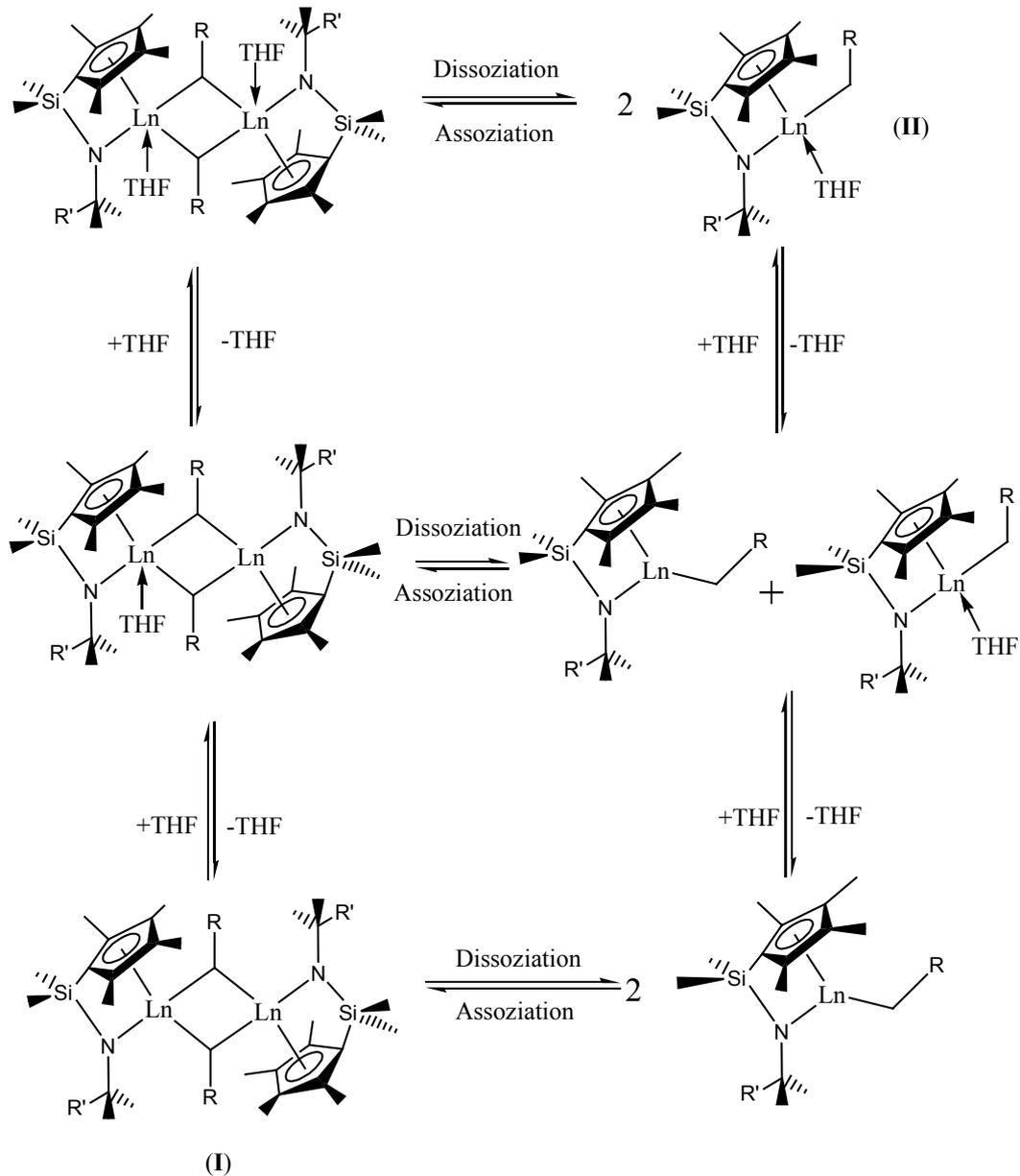


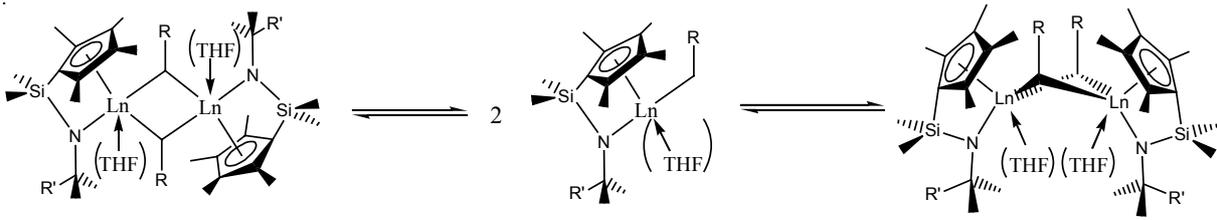
Abb. 2.1. GPC-Kurve des Polystyrols aus Ansatz 1.

Bei der Styrolhomopolymerisation treten die Schultern der Hauptfraktion wiederholt auf. Schon die Hydride mit je einem THF pro Metallatom können in Lösung eine Reihe von Assoziations- bzw. Dissoziationsgleichgewichten von Monomeren zu Dimeren und zwischen basefreien Komplexen und koordinierter Base zeigen. Diese Effekte spielen auch für die an THF verarmten Polymerisationsinitiatoren eine Rolle und führen zu mehreren polymerisationsaktiven Spezies. Schema 2.4. zeigt die möglichen Gleichgewichte von Dissoziations- und Assoziationsreaktionen der Monoinsetionsprodukte in Anwesenheit von THF in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Metallzentren ($\text{Ln}:\text{THF} = 1$) [21]. Von diesen Spezies werden NMR-spektroskopisch nur das basenfreie Dimere (**I**) und das Monomer mit koordiniertem THF (**II**) beobachtet [22]. Die verbleibenden Konstellationen müssen in die weiteren Überlegungen mit einbezogen werden, da sie zumindest als Übergangszustände auftreten können. Durch die Zugabe eines Überschusses an Styrol ist zudem eine Verschiebung der vorliegenden Gleichgewichte zu erwarten. Da das nach der Vakuumtrocknung verbleibende THF allerdings eine wesentliche Bedeutung für die Polymerisation hat (*vide infra*) müssen auch andere als die für das Monoinsetionsprodukt beobachteten Spezies in die weiteren Überlegungen mit einbezogen werden.



Schema 2.4. Monomer-Dimer-Gleichgewichte und Dissoziation des koordinierten THFs.

Neben diesen Dissoziationsgleichgewichten treten noch Gleichgewichte zwischen verschiedenen dimeren Spezies auf, wobei die Cyclopentadienylliganden bezüglich der Y_2C_2 -Gruppe *transoid* bzw. *cisoid* stehen können (Schema 2.5.). Da sowohl die Hydride als auch die dimeren Monoinserptionsprodukte im Festkörper *transoid* vorliegen, sollte diese Form auch in Lösung bevorzugt sein [16].



Schema 2.5. Umwandlung zwischen *cisoidem* und *transoidem* Dimer.

Besonders bei höheren Temperaturen können auch Zersetzungsprodukte der Komplexe als Polymerisationsinitiatoren in Betracht kommen.

2.2 Polymerisation in Lösung

Die Empfindlichkeit des Initiators $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ in Lösung erlaubt nur die Verwendung weitgehend inerte Lösungsmittel. Benzol und Toluol sind besonders geeignet, da sie auch gute Lösungsmittel für das entstehende Polymer sind und daher eine Reaktion bis zu hohen Umsätzen zulassen.

Vergleicht man die Resultate der Polymerisation bei Raumtemperatur bezüglich der Katalysatoreffizienz, erkennt man nur geringe Unterschiede zwischen den verwendeten Lösungsmitteln, aber eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration des Monomeren. Dieser Anstieg der Katalysatoreffizienz mit steigender Monomerkonzentration legt jedoch eine sehr hohe Effizienz für den Grenzfall der Polymerisation in Substanz nahe, die im entsprechenden Versuch (Ansatz 1, Tab. 2.1) jedoch nicht gefunden wird. Hier spielt offensichtlich die Gesamtkonzentration des Initiators eine Rolle, da die Katalysatorkonzentration in Lösung nur etwa ein Viertel derjenigen in der Substanzpolymerisation beträgt. Infolge der ausgeprägten Multimodalität der GPC-Kurven zu den Ansätzen 8 und 9 (Tab.2.2.) ist die Aussagekraft der Initiatoreffizienzen jedoch begrenzt, da sie aus dem Mittelwert des Molekulargewichts in diesem Falle dreier voneinander unabhängiger Verteilungen berechnet werden. Stellt man die GPC-Kurven näherungsweise als Überlagerung mehrerer gaussförmiger Verteilungen dar, kommt man zu einer Abschätzung der Anteile der einzelnen Polymerfraktionen (Tab.2.3.; Abb. 2.2.) [23].

Tab. 2.2. Styrolpolymerisation in Lösung

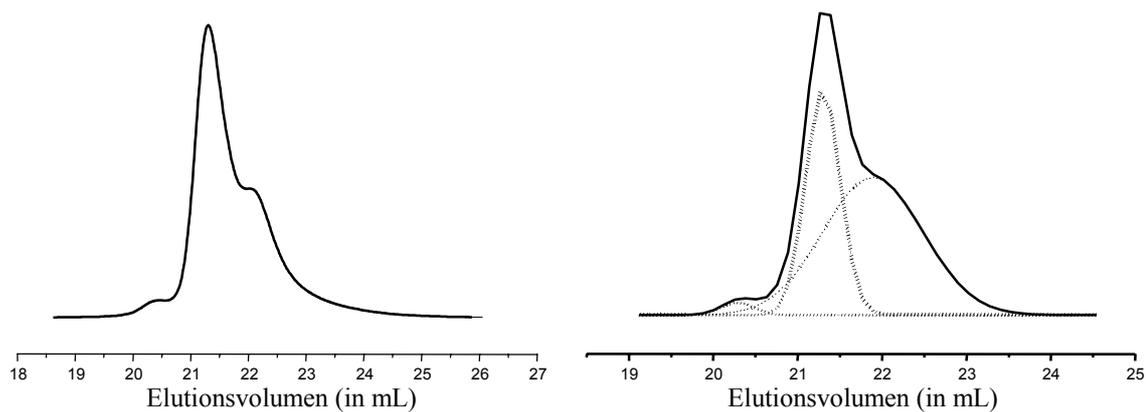
Ansatz	T (°C)	T (h)	M_n × 10⁻³ kg/mol⁻¹	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
KH1	25	24	24.1	1.10	100	50	Benzol	0.21
5	25	24	29.3	1.14	61.4	120	Benzol	0.26
8	25	24	11.7	1.15	18.3	130	Toluol	0.21
9	25	24	20.5	1.16	49.3	240	Toluol	0.60

Aktivierung mit 1-Hexen; Metallkonzentration: (19 ± 2) mmol/L für Ansatz „KH“, (16 ± 2) mmol/L für Ansatz 5 und 8, (12 ± 2) mmol/L für Ansatz 9.

Die Verteilungen der bei Raumtemperatur in Toluol erhaltenen Polymere sind trimodal. Eine Polymerisation bei Raumtemperatur mit doppelter Monomerkonzentration führt zu einem höheren Anteil der niedermolekularen Polymerfraktion, so dass man hier zwar eine hohe scheinbare Initiatoreffizienz findet, die aber durch die Verringerung des durchschnittlichen Molekulargewichts durch die niedermolekulare Fraktion bedingt wird. Alle drei Fraktionen, die für diese Näherung verwendet werden, zeigen enge Molekulargewichtsverteilungen. Diejenige mit dem geringsten Molekulargewicht weist dabei die breiteste Verteilung auf. Der Anteil der hochmolekularen Fraktion ist mit einem Anteil von weniger als 3 % praktisch vernachlässigbar.

Tab. 2.3. Näherung der GPC-Kurven durch Überlagerung mehrerer Fraktionen

Ansatz		Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Überlagerung	Messung
8	M _n × 10 ⁻³	31.0	15.2	8.1	11.7	11.7
	D	1.03	1.03	1.15	1.18	1.15
	Anteil (%)	2.5	61.8	35.7	100	100
9	M _n × 10 ⁻³	60.1	28.6	17.3	20.5	20.5
	D	1.02	1.02	1.19	1.19	1.16
	Anteil (%)	1.9	35.4	62.7	100	100



a) experimentelle Kurve aus Ansatz 8 (UV).

b) berechnete Kurven für 3 Fraktionen (gepunktet) und resultierende Gesamtkurve (durchgezogen).

Abb. 2.2. Simulation der GPC-Kurven aus mehreren Gaussverteilungen.

2.3 Temperaturabhängigkeit der Polymerisation

Die Umsetzung des aktivierten Komplexes mit Styrol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zeigt, dass die kontrollierte Polymerisation nur in einem engen Temperaturfenster erfolgt (Tab. 2.3.). Kühlt man die Reaktionsmischung auf Temperaturen um 0 °C ab, kommt die Reaktion praktisch zum Stillstand. Zwar zeigt das erhaltene Polymer die für eine kontrollierte Polymerisation typische enge Molekulargewichtverteilung, jedoch sind nach 24 Stunden erst 1.1 % des Monomers umgesetzt und die Katalysatoreffizienz ist auf 9 % gesunken. Bei höheren Temperaturen steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit rapide an, so dass man bei 50 °C nach 24 Stunden bereits über 90 % Umsatz erreicht (Abb. 2.4.).

Tab. 2.3. Temperaturabhängigkeit der Polymerisation

Ansatz	T (°C)	t (h)	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
4	4	24	1.6*	1.11	1.1	130	Benzol	0.09
5	25	24	29.3	1.14	61.4	120	Benzol	0.26
6	50	24	30.9	1.39	90.4	130	Benzol	0.40
7	75	24	8.0	1.91	100	130	Benzol	1.69

Tab. 2.3. (Fortsetzung)

Ansatz	T (°C)	t (h)	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
8	25	24	11.7	1.15	18.3	130	Toluol	0.21
9	25	24	20.5	1.16	49.3	240	Toluol	0.60
10	50	24	13.3	1,69	97.5	130	Toluol	0.99
11	50	24	23.1	1,79	100	250	Toluol	1.13

Aktivierung mit 1-Hexen; Metallkonzentration: (16 ± 2) mmol/L für Ansatz 8 und 10, (12 ± 2) mmol/L für Ansatz 9 und 11.

Diese Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird vom Verlust des kontrollierten Charakters der Polymerisation begleitet, erkennbar am deutlichen Anstieg des Polydispersitätsindex auf ca. $D = 1.4$ bei 50°C und auf über $D = 1.9$ bei 75°C (Abb. 2.5.). Die GPC-Kurven der erhaltenen Polymere zeigen, dass bei höheren Temperaturen ein Wechsel im Mechanismus bezüglich der aktiven Spezies stattfindet, da sowohl bei 4°C als auch bei 75°C monomodal verteilte Produkte gefunden werden, während bei 25 bzw. 50°C deutlich bi- bis trimodale Verteilungen vorliegen (Abb.2.3.). Für die bimodalen GPC-Kurven aus der Polymerisation in Benzol ergeben sich näherungsweise Anteile der hochmolekularen Fraktion von 42.3% bei 25°C bzw. 17.1% bei 50°C . Die für die niedermolekulare Fraktion verantwortliche aktive Spezies ist also bei höherer Temperatur deutlich bevorzugt. Diese Ergebnisse werden von denen der Polymerisationen in Substanz unterstützt, da auch hier die Verteilung des bei 50°C gewonnene Polymer ausgeprägt bimodal ist, während man bei 75°C eine breitere ($D = 2.61$) aber monomodale Verteilung findet.

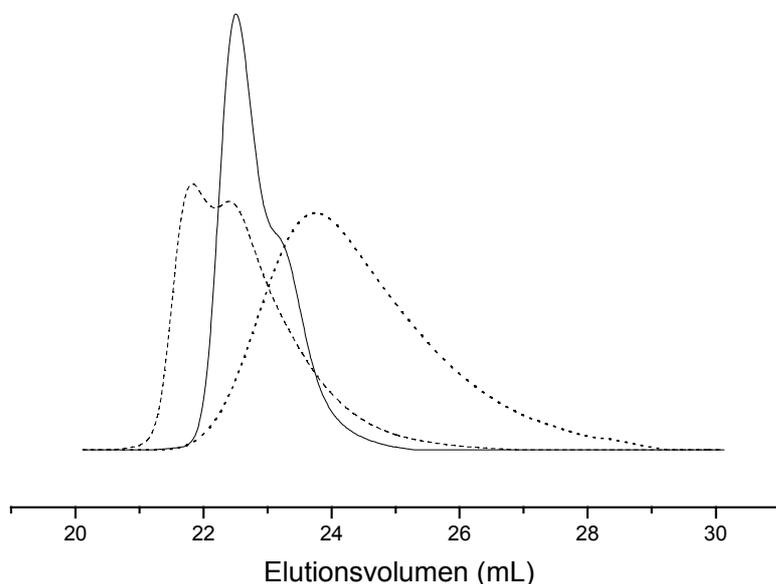


Abb. 2.3. GPC-Kurven bei verschiedenen Reaktions-temperaturen (UV-Signal)
(— $T = 25^\circ\text{C}$;
----- $T = 50^\circ\text{C}$;
..... $T = 75^\circ\text{C}$).

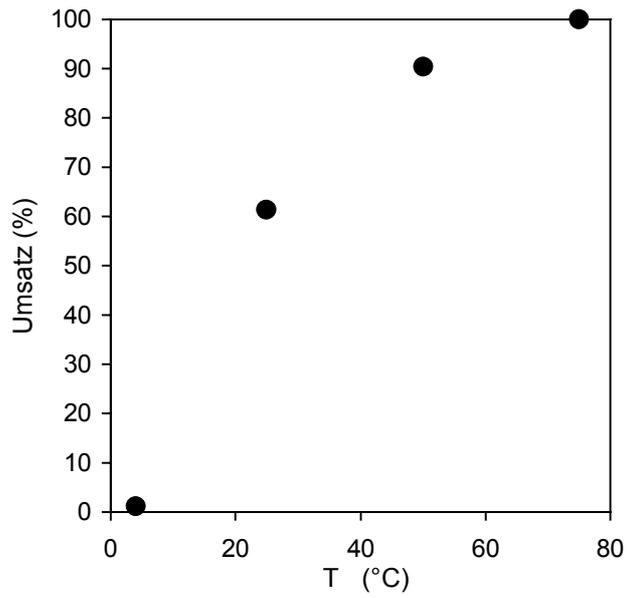


Abb. 2.4. Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur.

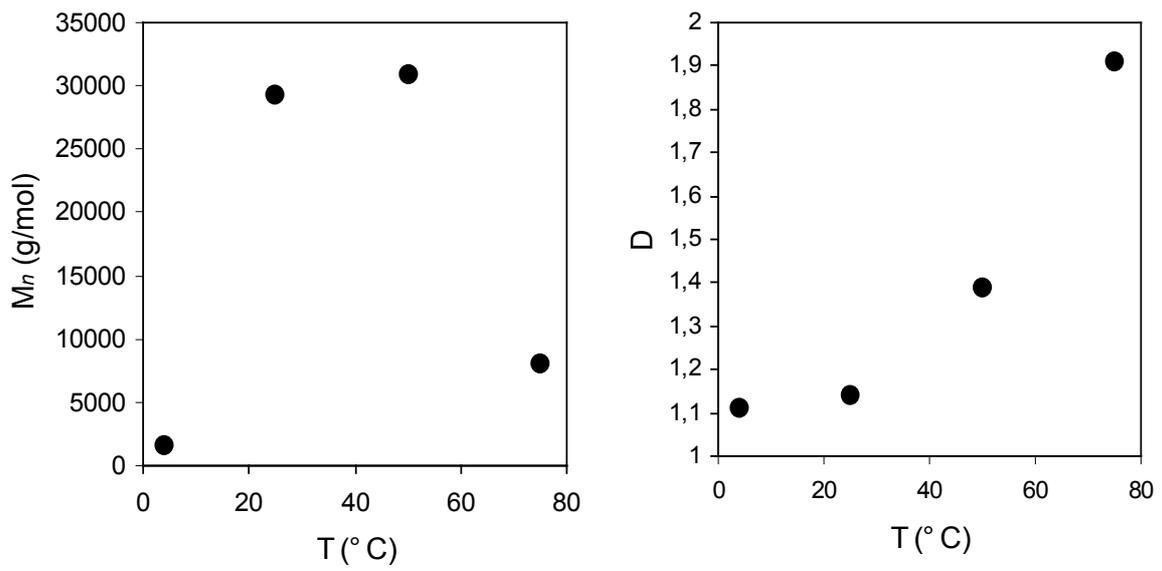
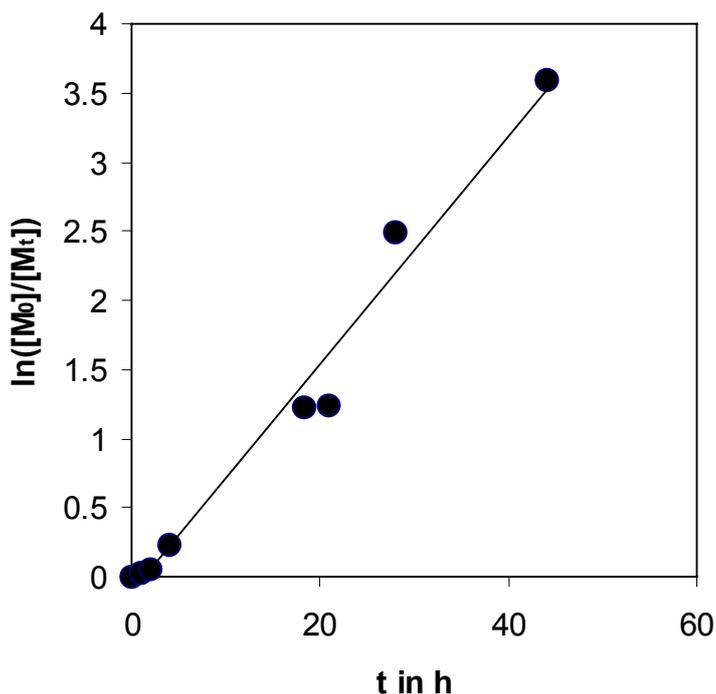


Abb. 2.5. Abhängigkeit des Molekulargewichts und der Polydispersität von der Temperatur.

2.4 Zeitabhängigkeit der Polymerisation

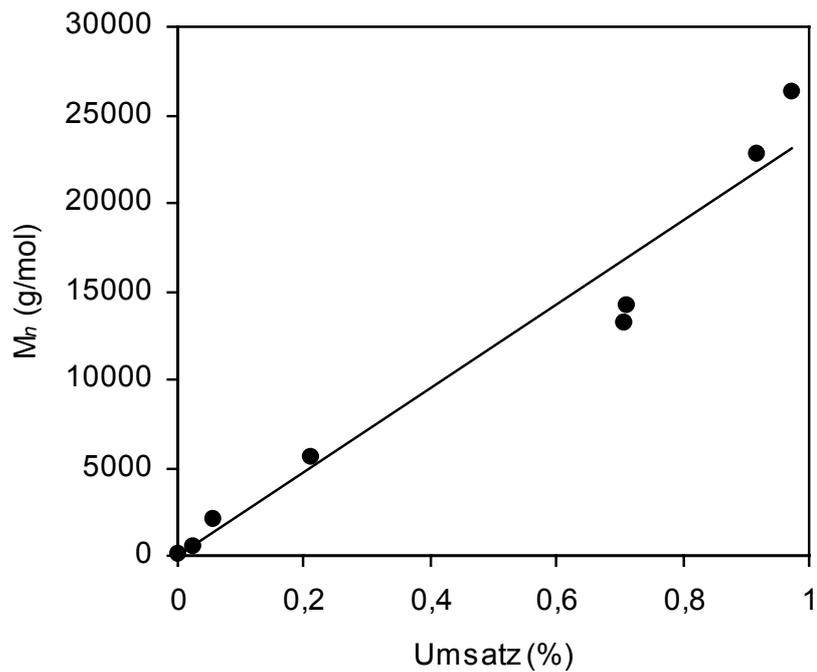
2.4.1 Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Styrol mit $[Y(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$ zeigt das typische Verhalten einer kontrollierten Polymerisation erster Ordnung bezüglich des Monomers [24]. Die langsame Reaktion ermöglicht eine Steuerung des Molekulargewichts über die Reaktionsparameter. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist in der Zeit-Umsatz-Kurve nur eine geringfügige Abweichung vom kontrollierten Verhalten für kurze Reaktionszeiten erkennbar. Diese wird durch die Induktionsperiode bedingt, während der die Erstinsertion von Styrol in die Yttrium-Alkyl-Bindung erfolgt ($k_{\text{start}} \cong k_{\text{prop}}$). Ein Monoinsertionsprodukt von Styrol in die Yttrium-Alkyl-Bindung lässt sich auch im NMR-Versuch nicht darstellen. Eine Vielzahl scharfer Signale über einigen sehr breiten, dem Polystyrol zuzuordnenden, zeigt, dass schon mit geringen Mengen Styrol Polymerisation erfolgt (*vide infra*).



$[M]/[Y] = 120$; $[Y] = 25$ mmol/l; RT; Aktivierung mit 1-Hexen; Toluol.

Abb. 2.5. Auftragung von $\ln([M_0]/[M_t])$ in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.



$[M]/[Y] = 120$; $[Y] = 25$ mmol/l; RT; Aktivierung mit 1-Hexen; Toluol.

Abb. 2.6. Auftragung des Molekulargewichts gegen den Umsatz.

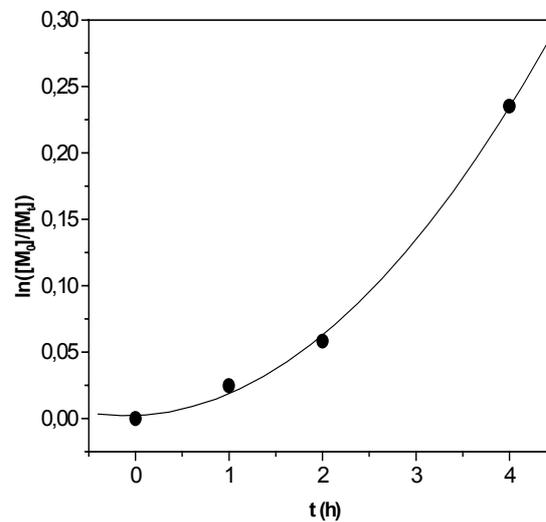
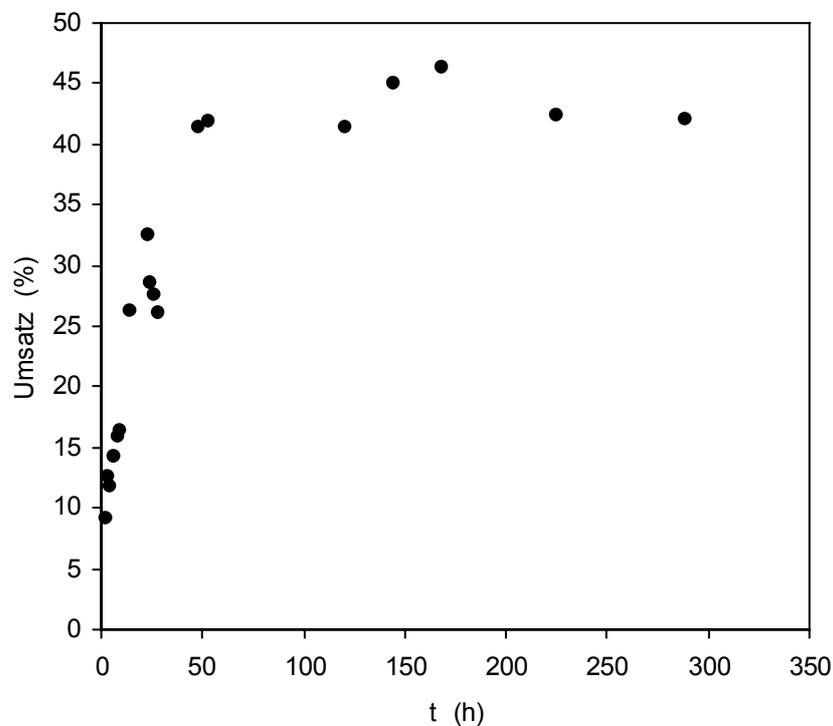


Abb. 2.7. Vergrößerung des Anfangsbereichs aus Abb. 2.5.

Im weiteren Verlauf der Polymerisation verhält sich der Umsatz gemäß den Erwartungen für ein gut kontrolliertes System. Bei langen Reaktionszeiten kommt das Kettenwachstum zum Stillstand; es wird keine weitere Erhöhung des Molekulargewichts beobachtet. Hier macht sich die thermische Instabilität des Initiators bemerkbar. Mit dem Abbruch der

Polymerisation geht eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung auf Polydispersitätsindexwerte von mehr als 1.8 einher. Diesen Zerfall des Katalysators zeigen auch NMR-Spektren des Hexenmonosertionsprodukts. Legt man zugrunde, dass sich die Menge des THFs in einer Probe des Initiators nicht ändert, kann das Signal der CH₂-O-Protonen des THFs als interner Standard herangezogen werden. Dabei zeigt sich, dass unter den Bedingungen der Aktivierung des Komplexes nicht alles Hydrid umgesetzt wird. Etwa 12.5 % des gesamten Hydridsignals bleiben nach der üblichen Vorbereitung erhalten. Darüber hinaus ist nach 24 h in Benzol die Intensität des Signals der am Yttrium gebundenen CH₂-Gruppe auf 70 % des Anfangswertes gesunken ist.



[M]/[Y] = 90; [Y] = 25 mmol/l; RT; Aktivierung mit 1-Hexen; Toluol
Katalysatoreffizienz (spektr.) : 0.42.

Abb. 2.8. Verhalten des Umsatzes bei langen Reaktionszeiten.

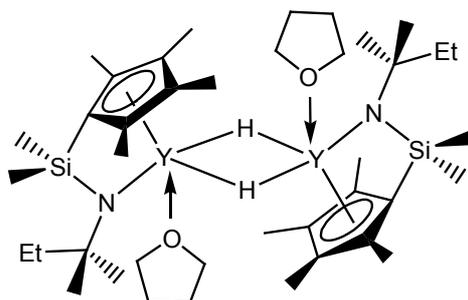
Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_p erfolgt nach der Formel für eine Kinetik pseudo-erster Ordnung unter der Annahme, dass sich die Konzentration der aktiven Zentren während der Reaktion nicht ändert (Gleichung 2.2.). Diese Bedingung ist, wie oben gezeigt für lange Reaktionszeiten nicht erfüllt, kann jedoch für die Anfangsphase der Polymerisation als näherungsweise gültig angesehen werden [25].

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{app} \cdot t = k_p \cdot [Y]_0 \cdot t \quad (\text{Gleichung 2.2.})$$

Für die Polymerisation ($[Y]_0 = 25 \text{ mmol/L}$; $[M]/[Y] = 120 \pm 2$; 1.5 mL Gesamtvolumen; Toluol) ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_p = (9.19 \pm 0.57) \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Die aus dem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Umsatz ermittelte Initiatoreffizienz lag hier am Ende der Reaktionszeit bei 50.1 %.

2.4.2 Polymerisation mit $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{Et})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ (2.2)

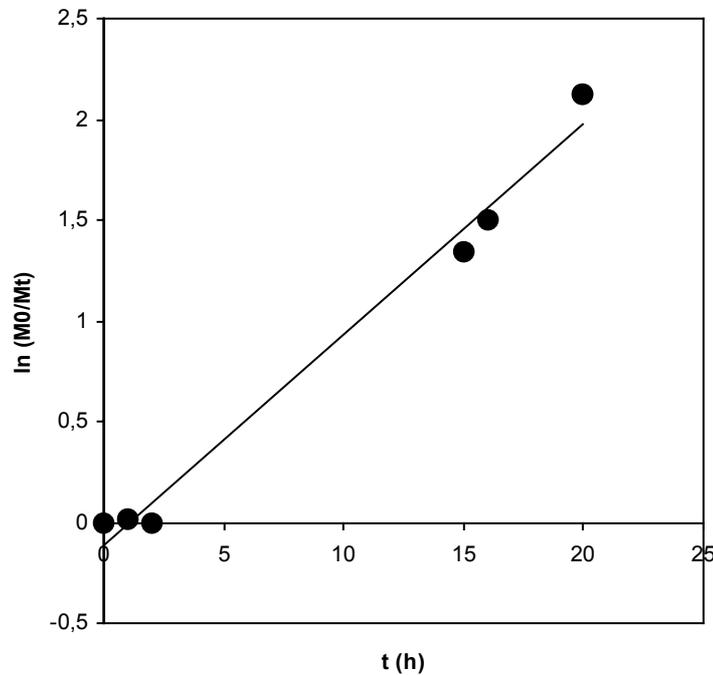
Analoge Umsatzmessungen mit **2.2** zeigen, dass die Veränderung des Substituenten am Stickstoff, trotz seiner eher peripheren Lage, einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation hat.



Formel 2.1. $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{Et})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ (2.2)

Während **2.1** bei Aktivierung mit 1-Okten nach 23 h ein Molekulargewicht von 21 300 g/mol liefert, kann bei der Polymerisation mit **2.2** unter vergleichbaren Bedingungen bereits nach 20 h mit 27 250 g/mol ein deutlich höheres Molekulargewicht erreicht werden. Der Umsatz liegt zu diesem Zeitpunkt bei 88.1 % (spektroskopisch; isolierte Ausbeute ca. 90 %). Es kommt dabei nicht zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung; das Endprodukt weist bei den bereits erwähnten 27 250 g/mol einen Polydispersitätsindex von nur 1.07 auf. In der Anfangsphase der Reaktion lässt sich wieder eine Induktionsphase erkennen, so dass auch hier die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums sowie des Kettenstarts ähnlich sind. Die Auftragungen von $\ln([M_0]/[M_t])$ und M_n gegen die Reaktionszeit zeigen erwartungsgemäß, dass eine kontrollierte Polymerisation pseudoerster Ordnung stattfindet, wobei die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der

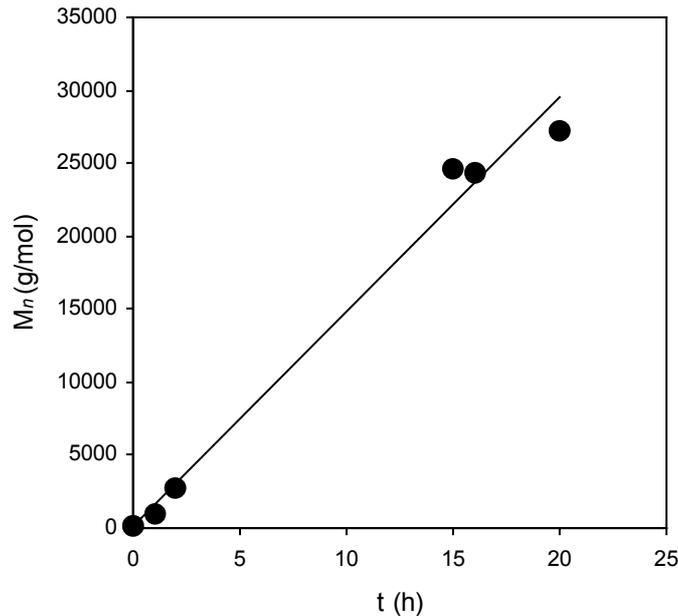
Polymerisation aufgrund des hohen Umsatzes problematisch ist. Allerdings zeigt der halblogarithmische Zeit-Umsatz-Plot bei Abbruch der Reaktion noch keine Abweichung von einer Geraden.



$[M]/[Y] = 150$; $[Y] = 16 \text{ mmol/l}$; RT; Aktivierung mit 1-Octen; Toluol.

Abb. 2.9. Verlauf der Polymerisation mit 2.2.

Aus diesen Daten erhält man eine apparente Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{app}} = (0.105 \pm 0.006) \text{ s}^{-1}$. Für die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ergibt sich ein Wert von $k_p = (1.82 \pm 0.11) \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Wenn man die Konzentration an Metallzentren für diese Berechnung zugrunde legt, findet man eine Initiatoreffizienz von 51 % für das Endprodukt.



[M]/[Y] = 150; [Y] = 16 mmol/l; RT; Aktivierung mit 1-Octen; Toluol.

Abb. 2.10. Anstieg des Molekulargewichts bei der Polymerisation mit **2.2**.

2.5 Taktizität der Polymere

Die physikalischen Eigenschaften von Polystyrol hängen wesentlich von seiner Mikrostruktur ab. Ataktisches Polystyrol hat keinen Schmelzpunkt, kristallisiert nicht und erweicht bei einer Glas temperatur von ca. 100 °C. Isotaktisches Polystyrol, ist durch Polymerisation mit Gemischen aus Lithiumalkylen und -alkoholaten zugänglich. Es weist eine Schmelztemperatur von 240 °C bei hohem kristallinen Anteil auf, kristallisiert allerdings nur sehr langsam [26,27]. Von technischer Bedeutung ist das syndiotaktische Polystyrol mit einer Schmelztemperatur von 273 °C, das mit Hilfe einer Reihe von Initiatoren auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen, insbesondere mit Titan-Halbsandwich-Komplexen, gewonnen werden kann [28-30].

Aus früheren Arbeiten [17] ist bekannt, dass die Polymerisation mit **2.1** eine Anreicherung syndiotaktischer Sequenzen in der Mikrostruktur des Produkts aufweist. Daher ist die Untersuchung der Polymere auf eine Kontrolle der Taktizität im Endprodukt von Interesse. Eine temperaturabhängige Einstellbarkeit der Mikrostruktur bei gleichzeitiger Kontrolle der Polymerisation würde auch eine Variation der physikalischen Eigenschaften des Polymers ermöglichen. Idealerweise sollte mit nur einem Initiatorsystem die Herstellung von sowohl

ataktischem als auch syndiotaktischem Polystyrol mit einstellbarem Molekulargewicht bei niedriger Polydispersität möglich sein. Bisher bekannte Initiator- bzw. Katalysatorsysteme auf Basis von Seltenerdverbindungen ermöglichen die Herstellung einer Reihe von Polymeren mit Mikrostrukturen, die vom rein ataktischem Produkt über eine syndiotaktische Anreicherung bis zu rein isotaktischem Polystyrol nahezu die ganze Bandbreite der theoretisch möglichen Mikrostrukturen zugänglich machen [4-10,31].

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von Polystyrol ist nicht eindeutig [32]. Entsprechend hängt die genaue Bestimmung der Mikrostruktur von der zugrunde gelegten Statistik ab, da die theoretische Häufigkeit bestimmter Sequenzen vom mathematischen Modell bestimmt wird [33,34]. Zusätzlich können die experimentell bestimmbaren Signale des rein isotaktischen sowie des rein syndiotaktischen Polymers herangezogen werden [35].

Tab. 2.4. Diaden-, Triaden- und Pentadenanalyse der untersuchten Polystyrole

Ansatz	<i>m</i>	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	<i>mmmm</i>	<i>rmmr</i>	<i>mrmr</i>	<i>mmrr</i>	<i>rr</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	+ <i>mmmr</i> (%)	(%)	+ <i>rmmr</i> (%)	+ <i>rmrr</i> (%)	(%)
KH1	14.8	0	29.5	70.5	0	0	10	19.5	70.5
[15]		(2.6)	(26.9)	(70.5)	(0.8)	(1.8)	(4.3)	(22.6)	(70.5)
KH2	14.4	1.3	26.2	72.5	0	1.3	7.6	18.6	72.5
[15]		(2.2)	(25.3)	(72.5)	(0.6)	(1.6)	(3.8)	(21.5)	(72.5)
1	27.5	7.1	40.7	52.1	0	7.1	13.3	27.4	52.1
		(7.5)	(39.9)	(52.6)	(3.6)	(8.0)	(11.0)	(29.0)	(48.7)
3	19.8	5.6	28.3	66.1	0	5.6	6.6	21.7	66.1
		(3.9)	(31.8)	(64.3)	(1.4)	(5.0)	(6.3)	(25.4)	(61.9)
5	26.3	13.3	25.9	60.8	0	13.3	25.9*		60.8
		(6.9)	(38.7)	(54.3)	(3.1)	(7.5)	(10.2 + 28.6)		(50.6)
6	21.2	5.1	32.1	62.8	0	5.1	6.3	25.8	62.8
		(4.3)	(32.9)	(62.8)	(1.7)	(5.6)	(7.1)	(26.3)	(59.4)
7	26.6	6.4	40.4	53.2	0	6.4	12.3	28.1	53.2
		(7.3)	(39.5)	(53.2)	(3.3)	(7.6)	(10.4)	(28.7)	(50.1)

*. im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht klar aufgelöst.

Die Zuordnung der Signale von Triaden, Pentaden und Hexaden erfolgt auf der Basis der Arbeit von EWEN, die eine Verteilung nach der Bernoulli-statistik zugrundelegt [37].

Tab. 2.5. Hexadenanalyse der untersuchten Polystyrole

Ansatz	<i>mrmrr</i>	<i>rrmrr</i>	<i>mrrrr</i>	<i>mmmr</i> + <i>mmrr</i>	<i>mmrrr</i> + <i>rmrrr</i>	<i>mmrrm</i> + <i>rmrrm</i>
	(%)	(%)	(%)	+ <i>rmrrr</i> + <i>rrrrr</i> (%)	(%)	+ <i>mmm</i> (%)
KH1	1.0	6.5	14.9	54.9	4.9	15.3
KH2	1.9	7.4	12.7	59.0	2.8	16.2
1	6.5	8.0	16.5	31.5	11.9	25.6
3	6.5	9.5	12.4	37.3	8.6	25.8
5	6.6	12.6	16.2	40.9	7.4	16.3
6	4.8	8.1	18.6	40.6	7.7	20.2
7	2.8	5.8	19.8	45.7	1.1	22.8

Die Untersuchung der Mikrostruktur (Tab. 2.4.; Tab. 2.5.) der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Polystyrole zeigt, dass eine Variation der Triaden- und Pentadenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur nur in geringem Masse möglich ist. Die experimentellen Werte entsprechen weitgehend den nach der Bernoulli-Statistik zu erwartenden Werten. Eine Erhöhung der Temperatur bei der Polymerisation in Benzol führt, ähnlich wie es bei den Molekulargewichtsverteilungen beobachtet wird, tendenziell zum Verlust der Kontrolle über die Reaktion. Es kommt zu einer Zunahme des Anteils heterotaktischer (*mr*-)Triaden, während die Anteile sowohl der *mm*- als auch der *rr*-Triaden abnimmt (Tab. 2.4, Ansatz 5-7). Bei Polymerisation in Substanz tritt dagegen ein Anwachsen des Anteils der *rr*-Triaden auf. Dabei ist nicht auszuschließen, dass die verschiedenen Fraktionen des Polymeren aufgrund verschiedener Beschaffenheit der aktiven Spezies auch unterschiedliche Mikrostrukturen aufweisen.

Generell führt die Polymerisation von Styrol mit den hier untersuchten Systemen zu Polymeren mit einer Anreicherung syndiotaktischer Diaden im Bereich von 70-85 %. Eine derartige Anreicherung bei Polystyrolen, die mittels Ziegler-Natta-Katalyse in einer kontrollierten Polymerisation hergestellt werden, beschreibt HARDER für Initiatorsysteme mit Erdalkalimetallen als Zentralmetalle [37-39]. Dabei treten syndiotaktische Anteile von ca. 84 % (Diaden) auf. Diese Mikrostrukturen sind deutlich stärker angereichert, zeigen allerdings eine wesentlich geringere Varianz.

Die stereochemische Kontrolle bei der Polymerisation lässt sich entweder mit Chain-End- oder mit Catalytic-Site-Control erklären. Um zu entscheiden, welcher Mechanismus vorliegt,

kann ein einfacher rechnerischer Test durchgeführt werden [40]. Dabei gelten die Beziehungen, die in Gleichung 2.3. und 2.4. angegeben sind.

$$\text{Chain-End-Control:} \quad 4 \frac{[rr][mm]}{[mr]^2} \approx 1 \quad (\text{Gleichung 2.3.})$$

$$\text{Catalytic-Site-Control:} \quad 2 \frac{[rr]}{[mr]} \approx 1 \quad (\text{Gleichung 2.4.})$$

Legt man die gemessenen Werte zugrunde, lassen die Ergebnisse keine eindeutige Zuordnung zu (Tab.2.6). Es treten teilweise deutliche Abweichungen von beiden Kontrollmechanismen auf, wobei tendenziell eher Chain-End-Control favorisiert zu sein scheint. Die gemessenen Werte sind allerdings aufgrund des zu erwartenden Fehlers bei der Integration von ^{13}C -NMR-Signalen mit großen Schwankungen behaftet. Insbesondere die Verwendung des Signals der *mm*-Triaden zum Test auf Chain-End-Control ist aufgrund des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses problematisch. Die Überprüfung mit Hilfe der aus der Diadenverteilung berechneten Triadenzusammensetzung zeigt eindeutig Chain-End-Control an.

Tab. 2.6. Triadentest auf Chain-End- und Catalytic-Site-Control

Ansatz	Chain-End- Control (exp.)	Catalytic-Site- Control (exp.)	Chain-End- Control (ber.)	Catalytic-Site- Control (ber.)
KH1	0	4.78	1.01	5.24
KH2	0.55	5.53	1.00	5.73
1	0.89	2.57	0.99	2.64
3	1.85	4.67	0.99	4.04
5	4.82	4.96	1.00	2.81
6	1.24	3.91	1.17	3.77
7	0.83	2.63	1.00	2.69

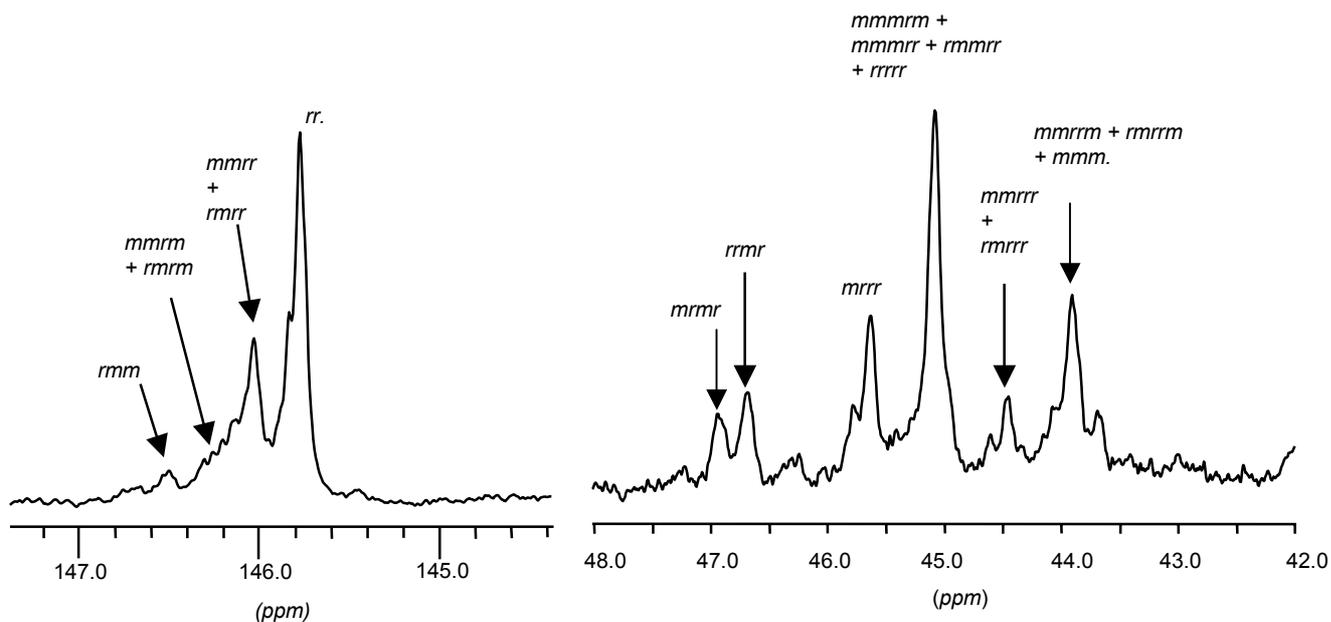


Abb. 2.11. Hexaden- und Pentadensignale.

Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Polystyrols aus Ansatz 3 in *o*-Dichlorbenzol- d_4 bei 100 °C (links: Pentaden; rechts: Hexaden).

2.6 Thermische Eigenschaften der Polymere

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Polystyrole mittels DSC zeigt keine Abweichungen vom Verhalten eines ataktischen Polystyrols. Sowohl Proben, die in Substanz polymerisiert wurden als auch solche aus Toluol zeigen keinen Schmelzpunkt sondern lediglich einen Glasübergang bei ca. 100 °C. Die Glastemperaturen können über Gleichung 2.5. theoretisch vorhergesagt werden, wobei das Viskositätsmittel M_v aus GPC-Messungen erhalten wird [41].

$$T_g(K) = 373 - (1.0 \times 10^5 / M_v) \quad (\text{Gleichung 2.5.})$$

Die gemessenen Werte stimmen sowohl in der Tendenz zu steigender Glas temperatur bei steigendem Molekulargewicht, als auch in den absoluten Werten recht gut mit den Berechnungen überein (Tab. 2.7.). Eine starke Abweichung wird nur bei dem oligomeren Polystyrol aus Ansatz 4 beobachtet, lässt sich aber wahrscheinlich auf die höhermolekulare Fraktion des Polymeren zurückführen.

Tab. 2.7. Experimentelle und berechnete Glasübergänge der Polystyrolproben

Ansatz	M_n (g/mol)	M_v (g/mol)	T_g(theor.) (°C)	T_g(exp.) (°C)
1	19 400	22 400	95.4	95.8
4	1600	1800	44.3	57.7
5	29 300	33 000	96.8	97.5
6	30 900	41 400	97.4	98.2

Trotz des erhöhten syndiotaktischen Anteils, ist es bisher auch nach längerem Tempern nicht gelungen, die erhaltenen Polystyrole zu kristallisieren [42].

2.7 Aktivierung der Komplexe

2.7.1 Aktivierung mit 1-Olefinen

Im Hinblick auf die geringen Katalysatoreffizienzen bei der Polymerisation von Styrol mit **2.1** und **2.2**, ist eine Optimierung wünschenswert. Da hier Prozesse wie die Dissoziation des dimeren Komplexes sowie Koordination und Dekoordination von THF eine Rolle spielen dürften (Schema 2.4), ist eine denkbare Möglichkeit zum „Fine-Tuning“ die Variation des verwendeten 1-Olefins. Vergleicht man die Ergebnisse für die Polymerisationen mit verschiedenen 1-Olefinen zur Aktivierung, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Effizienz. Ein deutlicher Anstieg der Initiatoreffizienz ist bei Verwendung von 1-Decen zur Aktivierung zu beobachten, jedoch fällt sie bei Verwendung höherer Homologer wieder deutlich ab.

Tab. 2.8. Aktivierung mit verschiedenen 1-Olefinen

Ansatz	Olefin	T (°C)	t (h)	M_n × 10⁻³	D	Umsatz (%)	[M] /[I]	Lösungs- mittel	Initiator Effizienz
8	1-Hexen	25	24	11.7	1.15	49.3	130	Toluol	0.21
12	1-Octen	25	23	21.3	1.32	36.4	140	Toluol	0.25
13	1-Decen	25	17	33.9	1.23	92.8	130	Toluol	0.38

Tab. 2.8. (Fortsetzung)

Ansatz	Olefin	T (°C)	t (h)	M _n × 10 ⁻³	D	Umsatz (%)	[M] /[I]	Lösungs- mittel	Initiator Effizienz
14	1-Decen	25	24	22.9	1.08	67.1	120	Toluol	0.37
19	1-Dodecen	25	24	16.6	1.07	36.8	120	Toluol	0.28
20	1- Hexadecen	25	24	11.7	1.10	19.0	120	Toluol	0.20

Initiator-Komplex 2.1; Metallkonzentration: (16 ± 2) mmol/L für Ansatz 8-13, (21 ± 2) mmol/L für Ansatz 14, 19 und 20.

Ähnlich wie bei der Initiator-effizienz ist das Verhalten der verschiedenen aktivierenden Olefine bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit, wo mit zunehmender Kettenlänge des Olefins zunächst deutlich höhere Molekulargewichte in kürzerer Zeit erreicht werden und später wieder ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Die Abweichungen sind außerhalb der zu erwartenden Schwankungsbreite, die für kleine Variationen der Reaktionsbedingungen (Temperaturschwankungen u. Ä.) zu erwarten wären. Die Werte für die Polymerisation mit 1-Decen liegen in der Größenordnung, wie diejenigen, die mit 1-Hexen bei 50 °C erreicht werden. Allerdings sind hier zwischen sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen starke Schwankungen zu erkennen, die eine eindeutige Interpretation erschweren.

Mit einem einfachen „Cossee-analogen“ Mechanismus, bei dem die Polymerisation durch Insertion an einem monomeren, THF-freien Metallzentrum erfolgt, lässt sich dieser Effekt nicht erklären. In einem derartigen Mechanismus ist aufgrund des großen Abstands des Alkylrestes zum aktiven Zentrum keine Wechselwirkung zu erwarten. Nur in der Anfangsphase der Polymerisation, besonders bei der Erstinserion dürften Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Spezies auftreten.

Ähnlich wie im Überschuss an THF beobachtet man nach Zugabe eines Überschusses an 1-Octen zum Yttrium-Hydrido-Komplex eine Aufspaltung des Signals der α-CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum [22]. Beide Signale sind deutlich verbreitert und zeigen ein Gleichgewicht zwischen dem monomeren Y-Alkyl-Komplex mit koordiniertem THF und dem THF-freien Dimer an. Für den *n*-Butyl-Komplex wird eine chemische Verschiebung für die α-Methylen-Protonen des Dimers in C₆D₆ von -0.32 ppm berichtet; das entsprechende Signal des *n*-Pentyl-Komplexes liegt bei -0.30 ppm. Dagegen weisen die im Gleichgewicht vorliegenden Monomere eine Tieffeldverschiebung auf. Die entsprechenden Signale des *n*-

Octyl-Komplexes liegen bei -0.24 ppm (Dimer) und -0.13 ppm (Monomer). Auch für die Cp-Methylgruppen sowie besonders für die SiMe_2 -Gruppe ist die Verdoppelung der Signale gut zu erkennen. Im Verlauf einer Stunde nach Zugabe des 1-Octen können die Entstehung beider Spezies sowie anschließend das Verschwinden des Monomersignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt werden. Daraus ergibt sich, dass die Insertion in die Y-H-Bindung des intermediär auftretenden Monomeren und anschließend die Bildung des Dimeren unter Dissoziation des koordinierten THF erfolgt. Entsprechend findet man vor dem Ende der Insertionsreaktion zwei Signale für die α -Methylen-Protonen des THFs, die einem koordinierten und einem freien Anteil (3.86 bzw. 3.64 ppm) zuzuordnen sind, während nach einer Stunde nur noch das Signal des freien THFs beobachtet wird.

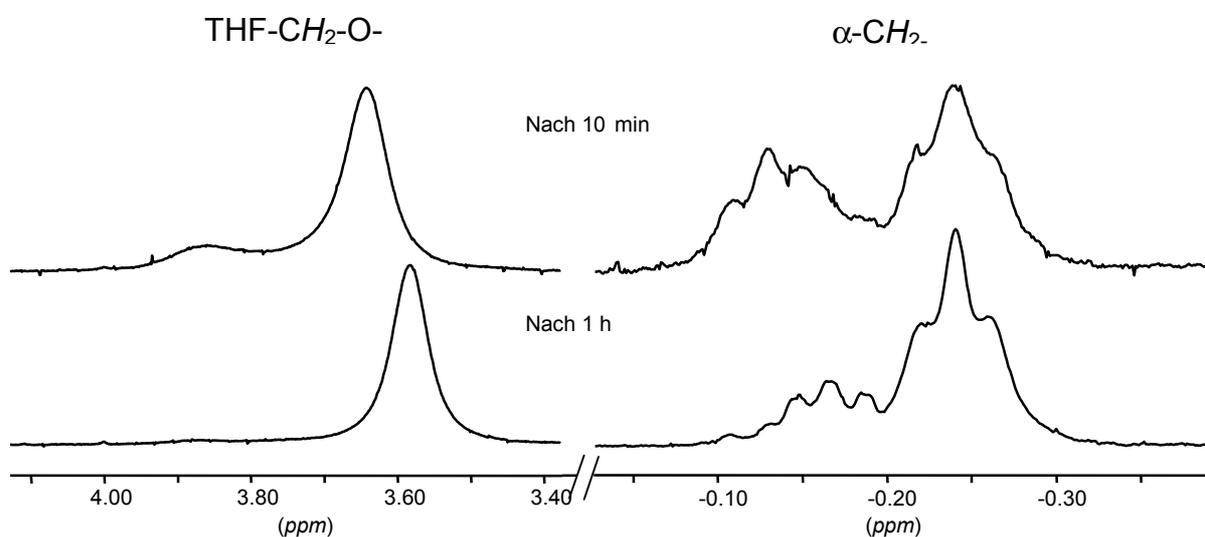


Abb. 2.12. THF- und α -Methylensignale bei Überschuß an 1-Octen ($^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 , RT).

Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1-Octen-Monoininsertionsproduktes, wie schon für das 1-Hexen-Monoininsertionsprodukt gefunden wurde, den Verlust von etwa 50 % des ursprünglich koordinierten THFs. Die chemische Verschiebung des Signals der $\text{CH}_2\text{-O}$ -Protonen des THFs unterscheidet sich in diesen Fällen kaum. Während im Falle des Hexenininsertionsproduktes ein breites Signal bei 3.65 ppm vorliegt (das entspricht freiem THF), liegt dieses Signal beim 1-Octen-Monoininsertionsproduktes bei 3.73 ppm. Das lässt eine Wechselwirkung des verbleibenden THF mit dem Metallzentrum offen, da die Verschiebung zwischen den zuvor in derselben Probe beobachteten Werten für freies und koordiniertes THF liegt. Die α -Methylengruppe zeigt ein breites (Pseudo-)Triplet bei -0.22 ppm und weist auf ein dimeres Produkt auf der NMR-Zeitskala hin. Die Breite des Signals zeigt auch, dass bei Raumtemperatur schnelle

Austauschprozesse stattfinden. Daher kommen für das THF-arme Produkt nur Strukturen mit verbrückenden Alkylresten in Betracht.

Da die Signale für die Methylgruppen am Cp-Ring bzw. am Silizium nur einfach auftreten, muß es sich im zeitlichen Mittel um eine symmetrische Struktur handeln, wobei aufgrund der angesprochenen Austauschprozesse verschiedene Strukturen im Gleichgewicht vorliegen. Hinweise auf Strukturen, bei denen die Verbrückung über die Alkylreste aufgelöst wird, sind dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu entnehmen.

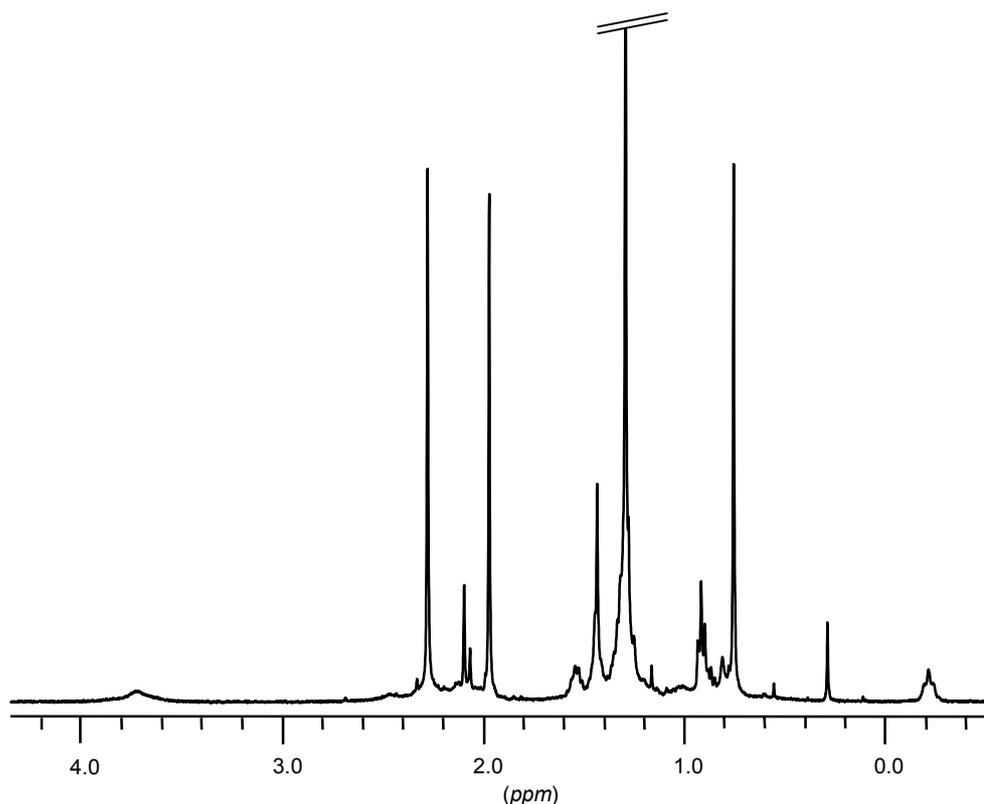


Abb. 2.13. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1-Octen-Monoinsertionsproduktes nach Evakuieren im Ölpumpenvakuum (in C_6D_6 , RT).

Nach Zugabe von ca. 10 Äquivalenten Styrol beobachtet man, dass nach 3 h noch 50 % des Signals der α -Methylengruppe erhalten sind. Auch hier tritt keine Verschiebung auf, so dass sie offensichtlich noch verbrückend vorliegt. Die Signale des Cp-Liganden sind dann erwartungsgemäß nicht mehr eindeutig zuzuordnen, da mehrere Spezies vorliegen, die sich nur wenig unterscheiden. Das Signal des freien THF ist vollständig verschwunden und man findet ein breites Signal der $\text{CH}_2\text{-O}$ -Protonen des THFs bei 3.09 ppm. Diese chemische Verschiebung entspricht derjenigen des koordinierten THFs im monomeren Insertionsprodukt des Styrols.

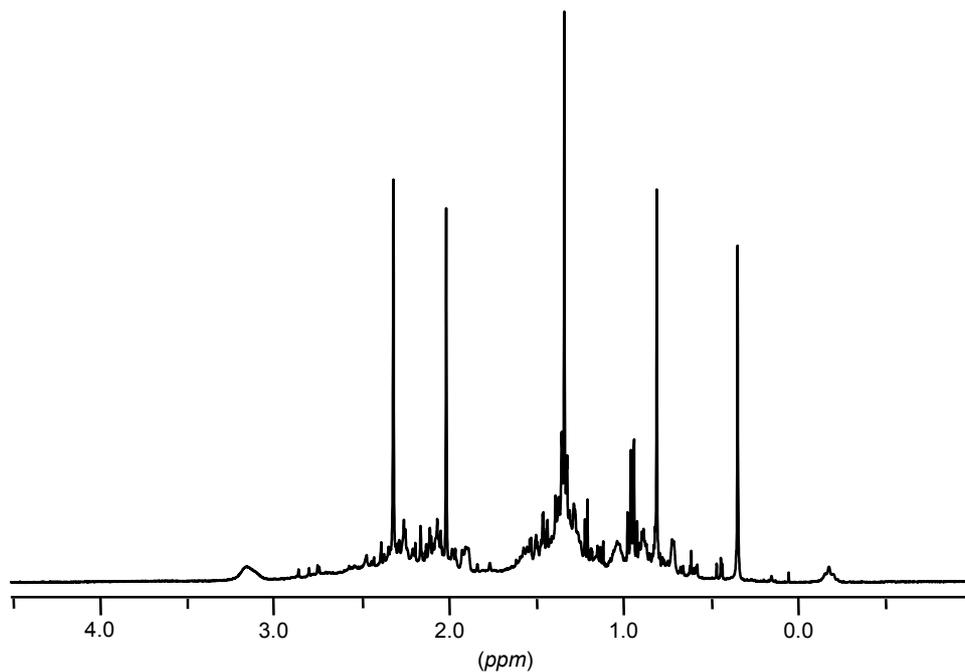


Abb. 2.14. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des „THF-armen“ 1-Hexen-Monoinsetionsproduktes 3 h nach Zugabe von ca. 10 Äquivalenten Styrol (in C_6D_6 , RT).

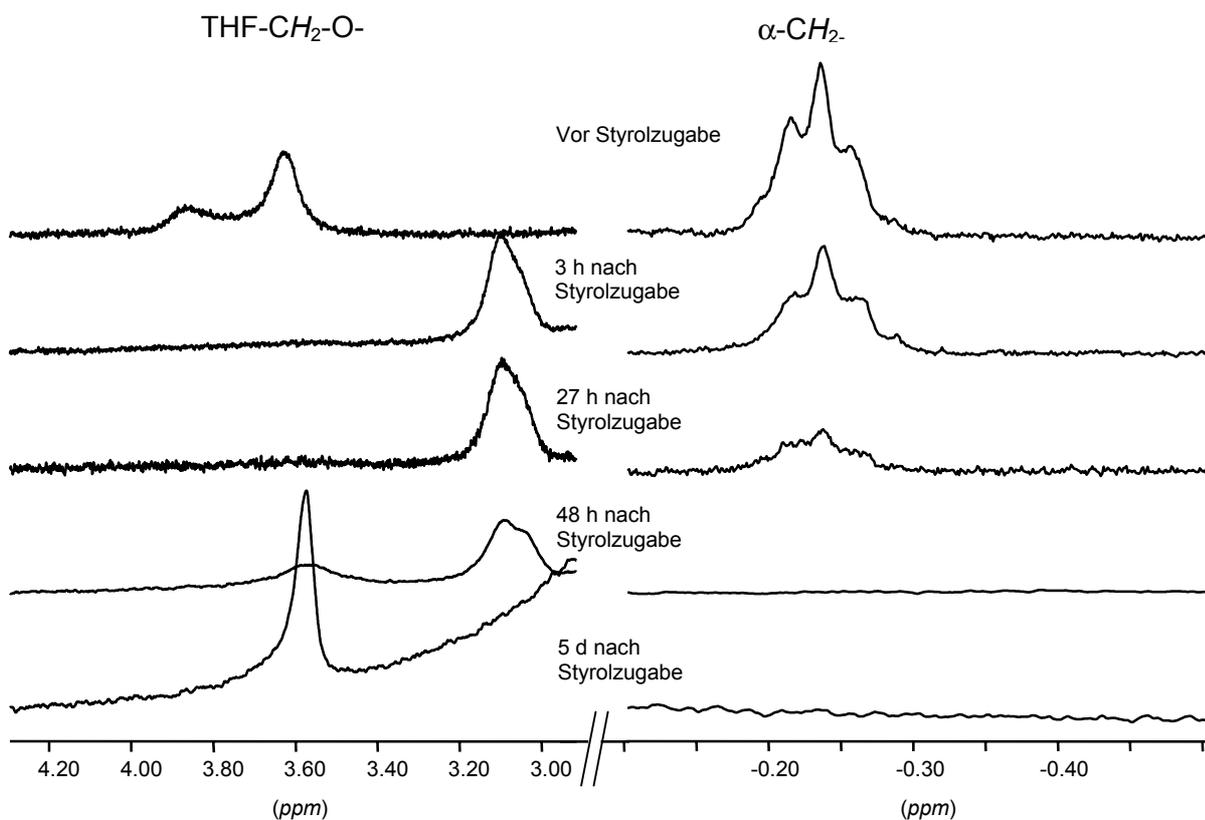
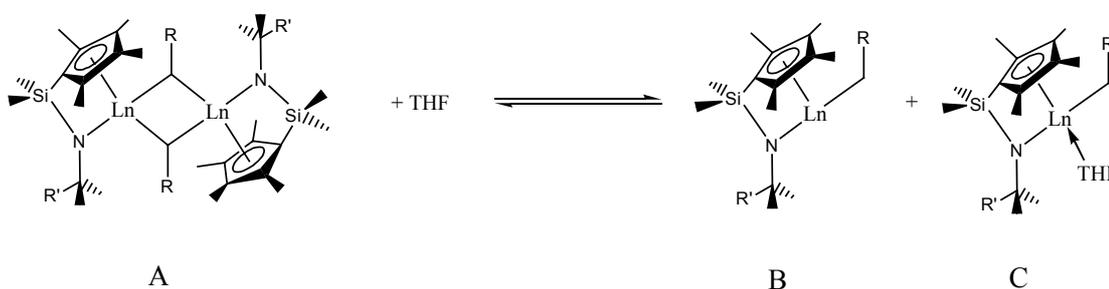


Abb. 2.15. THF- und α -Methylensignale vor und nach Zugabe von ca. 10 Äquivalenten Styrol ($^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 , RT, Spektren auf konstantes Integral der THF- $\text{CH}_2\text{-O-}$ Protonensignale angepasst).

Im weiteren Verlauf der Reaktion beobachtet man, dass das Signal der α -Methylengruppe im Laufe von 48 Stunden nach und nach verschwindet. Mit diesem Verschwinden geht ein erneutes Erscheinen des Signals des freien THFs einher. Nachdem das Signal der α -Methylengruppe vollständig verschwunden ist, erfolgt keine weitere Polymerisation.

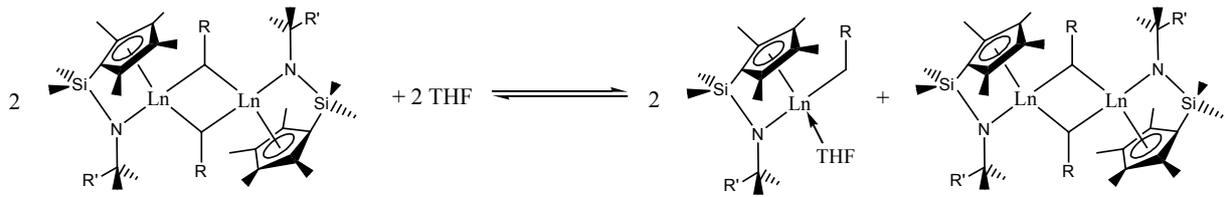
Während des NMR-Versuchs ist noch etwa ein THF für je zwei Yttriumzentren anwesend. Dieses zeigt während der Polymerisation deutlich eine Wechselwirkung mit dem Metallzentrum. Daher könnte das THF die Aufspaltung der dimeren Spezies A in den THF-freien Komplex B und das Monomer mit koordiniertem THF (C in Schema 2.7.) bewirken, so dass eine dieser Spezies die Polymerisation starten könnte.



Schema 2.7. Dissoziation des dimeren Alkyls in Anwesenheit eines Äquivalents THF.

In diesem Fall wäre ein Austausch des THFs zwischen den Metallzentren zu erwarten. Auch nach Zugabe des Styrols ist mit einem derartigen Prozess zu rechnen, da THF auch an das Metall des Styrolinsertionsproduktes koordiniert. Daher sollte an jedem Yttrium-Zentrum Insertion erfolgen und das THF zwischen einer aktiven, THF-freien, und einer schlafenden Spezies austauschen. Dabei wären allerdings Katalysatoreffizienzen zu erwarten, die nahe an 100 % liegen. Für den Fall, dass die Geschwindigkeit der Polymerisation wesentlich höher ist als die der Erstinserion ($k_{\text{pol}} \gg k_{\text{ins}}$), könnte aber die schlafende Spezies durchgehend inaktiv bleiben. In diesem Fall wäre aber zu erwarten, dass ein ^1H -NMR-Signal beobachtet wird, das der α -Methylengruppe der monomeren Spezies entspricht.

Alternativ könnten 50 % des Dimeren unter Einfluss von THF dissoziieren (Schema 2.8.) und die Polymerisation ermöglichen, während das verbleibende Dimere nicht an der Reaktion teilnimmt.

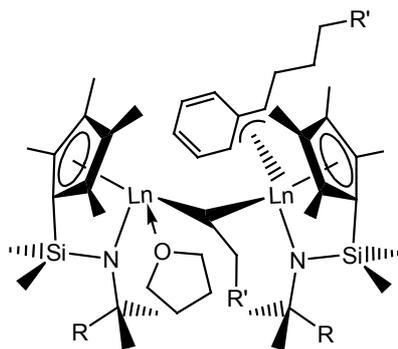


Schema 2.8.

In letzterem Fall wäre zu erwarten, dass bei Vorhandensein eines Äquivalents THF pro Y-Zentrum die Effizienz auf 100 % ansteigt, wenn auch die Polymerisationsgeschwindigkeit niedriger sein dürfte als bei geringerem THF-Gehalt, da das Gleichgewicht noch weiter zu koordiniertem THF verschoben würde.

Allerdings ist unter dieser Annahme kaum zu erklären, warum die Polymerisation beendet ist, wenn kein Signal des Dimeren mehr zu erkennen ist (vielmehr wäre hier ein langsames Abreagieren zur aktiven Spezies zu erwarten und damit auch eine Steigerung der Initiatoreffizienz).

Alternativ lässt sich das Verhalten mit einer zweikernigen aktiven Spezies erklären, an die noch THF koordiniert. Damit könnte das Auftreten einer zweiten Polymerfraktion bei höheren Temperaturen auf die Dissoziation zum Monomeren und dessen Polymerisationsaktivität zurückzuführen sein. Ähnliche Zweizentrenmechanismen werden aufgrund theoretischer Untersuchungen für die Polymerisation von Olefinen mit Aluminiumverbindungen diskutiert [43].



Formel 2.2 Mögliche Struktur einer zweikernigen aktiven Spezies mit koordiniertem THF.

2.7.2 Polymerisation bei THF-Überschuß

Die Ergebnisse bei der Aktivierung der Hydridkomplexe mit 1-Olefinen lassen erwarten, dass ein erhöhter THF-Gehalt die Initiatoreffizienz auf ca. 100 % steigern sollte, wenn die aktive Spezies das monomere Monoinsertionsprodukt ist. Solche Effizienzen werden jedoch nicht beobachtet. Die gefundene Effizienz bei einem THF:Y-Verhältnis von 1 liegt durchschnittlich bei etwa 65 %. Bei noch höherem THF:Y-Verhältnis wird kein Polymer erhalten.

Die Molekulargewichte der so erzeugten Polymere sind vergleichsweise gering. Das anwesende THF scheint dementsprechend die Koordinationsstellen für das Styrol zu blockieren und damit die Polymerisation zu verlangsamen (Tab.2.9.). Da die basenfreien Verbindungen nur sehr geringe Initiatoreffizienz zeigen (*vide infra*) ist die genaue Menge des im System befindlichen THFs für die Polymerisation von großer Bedeutung.

Tab. 2.9. Polymerisationen mit 2.1 bei erhöhtem THF-Gehalt

Ansatz	[THF]/[Y]	T (°C)	t (h)	M _n × 10 ⁻³	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs- mittel	Initiator Effizienz
21*	1	25	24	3.5	1.12	16.8	150	Toluol	0.73
22*	1	25	23	1.8	1.07	5.0	150	Toluol	0.43
23**	ca. 2.5	25	17	-	-	0	150	Toluol	0

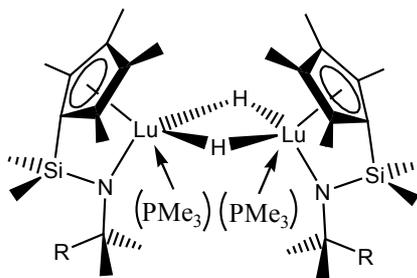
Initiatorkomplex 2.1; Metallkonzentration: (19 ± 2) mmol/L.

*Zugabe des Styrols zum Hexeninsertionsprodukt nach 1 h ohne Evakuieren.

**Nach Evakuieren Zugabe von ca. 2 Äquivalenten THF pro Y.

2.7.3 Austausch der koordinierten Base

Setzt man $[\text{Lu}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ in Benzol mit einem großen Überschuss an Trimethylphosphin um, kann das THF aus dem Komplex verdrängt und das reine PMe_3 -Adukt isoliert werden (Formel 2.3.) [21]. Da das Trimethylphosphin im Vergleich zu THF deutlich schwächer koordiniert, ist durch diesen Austausch eine Erhöhung der Polymerisationsaktivität zu erwarten.



Formel 2.3 Struktur des dimeren Lutetiumhydrids nach Austausch der Base.

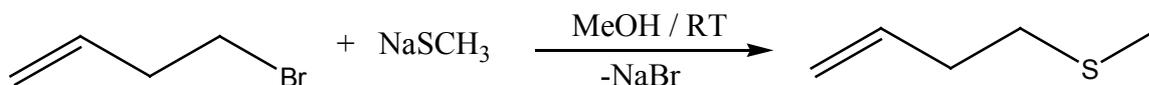
Experimentell findet man, dass ein im Vakuum von der Base befreites Hexeninsertionsprodukt tatsächlich polymerisationsaktiv ist. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur sind 40.1 % des Monomeren ($[M]/[Lu] = 137$, Toluol) umgesetzt. Die Initiatoreffizienz ist allerdings auch hier mit 10.5 % recht gering. Das so erhaltene Polystyrol zeigt eine monomodale Molekulargewichtsverteilung mit einem niedrigen Polydispersitätsindex ($D = 1.29$) bei einem Molekulargewicht von $M_n = 5.44 \cdot 10^4$ g/mol.

Diese experimentellen Werte sind mit denen aus der Polymerisation von Styrol mit dem THF-freien Monoinsertionsprodukt von 1-Buten mit dem analogen Yttrium-Komplex vergleichbar (*vide infra*). Daher wird auch hier die aktive Spezies der basenfreie Komplex sein.

2.7.4 Umsetzung mit 2-Thia-5-hexen (2.3)

Sowohl die Halbsandwich-Hydridokomplexe, als auch ihre Monoinsertionsprodukte, sofern sie nicht teilweise von THF befreit sind, sind nicht in der Lage, Styrol effizient zu polymerisieren. Daher ist es von Interesse, die Komplexe in THF-freie Verbindungen zu überführen. Versuche, einen zusätzlichen Donor in die Seitenkette einzubringen, um einen in der Styrolpolymerisation aktiven Komplex zu erhalten, scheiterten. Hier kam es zur Bildung helikal chiraler, bimetallischer Komplexe [45] bzw. zur Spaltung der Bindung am Silizium [17]. Neuere Versuche ergaben zwar einen THF-freien Komplex, dieser zeigt jedoch nur geringe Löslichkeit und ist daher als Polymerisationsinitiator wenig geeignet [46]. Die Verdrängung des THF mit stärker koordinierenden Lewis-Basen ist zwar möglich, führt aber nicht zu geeigneten Produkten zur Styrolpolymerisation. Eine weitere Option ist durch das Einbringen eines Donors in das aktivierende 1-Olefin gegeben, wobei eine intramolekulare Koordination erfolgen kann. Damit kann das THF hier leicht verdrängt werden. Dazu erscheint 2-Thia-5-hexen in besonderer Weise geeignet, da es leicht synthetisiert werden kann

(Schema 2.9) [47], und, je nach der Richtung des ersten Insertionsschrittes, einen 5- oder einen 6-Ring bilden kann (Abb. 2.16), die jeweils nur geringe Ringspannungen aufweisen.



Schema 2.9. Darstellung von 2-Thia-5-hexen.

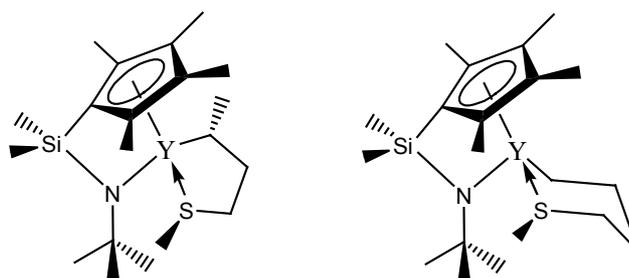
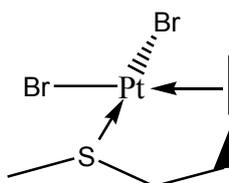


Abb. 2.16. Mögliche Koordination von 2-Thia-5-Hexen.

Dieser Ligand konnte bereits erfolgreich zur Bildung von Platinkomplexen eingesetzt werden, wobei allerdings keine Insertion der Doppelbindung erfolgte sondern eine „side-on“-Koordination (Formel 2.4.)[48].



Formel 2.4. Koordination von 2-Thia-5-hexen in Pt-Komplexen.

Obwohl Sauerstoff aufgrund seiner höheren Lewisbasizität wesentlich stärker am Y^{3+} -Zentrum koordiniert als Schwefel, ist aufgrund des Chelateffektes eine Verdrängung des THF möglich.

Versuche mit 2-Thia-5-hexen zeigen, dass zwar die Insertion des Olefins in die Yttrium-Hydrid-Bindung problemlos erfolgt, und im NMR-Experiment wird auch eine Verdrängung des THF beobachtet (nach Zugabe von 2.3 ist nahezu ausschließlich das Signal von freiem THF zu erkennen), allerdings erfolgt sehr schnell Zersetzung. Schon nach wenigen Minuten tritt eine Vielzahl von Signalen auf, die im Einzelnen nicht zugeordnet werden konnten. Nach

24 h in Benzol sind neben unspezifischen, breiten Signalen diejenigen des freien Liganden zu erkennen. Isolierungs- und Kristallisationsversuche scheiterten. Gibt man zum Insertionsprodukt einen Überschuss an Styrol, erfolgt keine Polymerisation.

2.8 Mechanismus der Polymerisation

Da es sich bei den aktivierten Formen der Komplexe (2.1,2.2) um vergleichsweise komplizierte Initiatorsysteme handelt, ist eine genauere Analyse des Mechanismus von großem Interesse. Zur Bestimmung der Endgruppen eignet sich besonders die MALDI-TOF-Spektroskopie. Hier erhält man eine Serie von Signalen, die sehr gut den absoluten Molekulargewichten der einzelnen Polymermoleküle entsprechen. Die Analyse der Molekulargewichtsverteilung eines Polystyrols mit $M_n = 6180$, $D = 1.08$ (aus GPC) zeigt eine Verteilung um ein Maximum bei 6150 Dalton ($M_n(\text{MALDI}) = 5820$, $D(\text{MALDI}) = 1.02$). Die einzelnen Peaks entsprechen rechnerisch einer Serie von n Einheiten Styrol zuzüglich eines Octylrestes (Abb 2.17). Dieses Ergebnis stimmt mit dem Erwartungswert für eine Polymerisation durch Insertion in die Yttrium-Alkyl-Bindung und Einbau des Monomeren zwischen dem Zentralatom und der wachsenden Polymerkette überein. Der verbleibende Wasserstoff stammt aus der Abbruchreaktion mit einem protischen Lösungsmittel (Wasser oder Methanol), dessen Lewis-basischer Sauerstoff am Metallzentrum angreift und ein Proton auf die formal anionische Polymerkette überträgt.

Darüber hinaus ist die Frage nach der Richtung der ersten Styrolinsertion zu klären. Diese kann primär oder sekundär verlaufen (Schema 2.9). NMR-spektroskopische Untersuchungen am Monoinsertionsprodukt von Styrol mit dem nicht aktivierten Hydridokomplex zeigen, dass hier eine sekundäre Insertion erfolgt und der benzyliche Ligand η^3 -gebunden vorliegt [17]. Die direkte Wechselwirkung mit dem aromatischen System verursacht die intensive Gelbfärbung des entstehenden Komplexes, die auch bei der Polymerisation zu beobachten ist. Diesen Ergebnissen entspricht auch die Kristallstruktur des Monoinsertionsproduktes von *p-tert*-Butylstyrol [49].

Um diesen Insertionsmechanismus auch für die Polymerisation nachzuweisen, kann zur Aktivierung von $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ an Position 1 ^{13}C -markiertes 1-Hexen eingesetzt werden. Es ergibt sich ein niedermolekulares Polystyrol ($M_n = 628$ g/mol; $D = 1.25$ (RI-Signal)), das im ^{13}C -NMR-Spektrum an nur einem Signal ($\delta = 27.3$ ppm) (Abb. 2.18) deutlich eine Markierung zeigt. Somit ist klar, dass die beiden Insertionswege nicht nebeneinander als Konkurrenzreaktionen ablaufen.

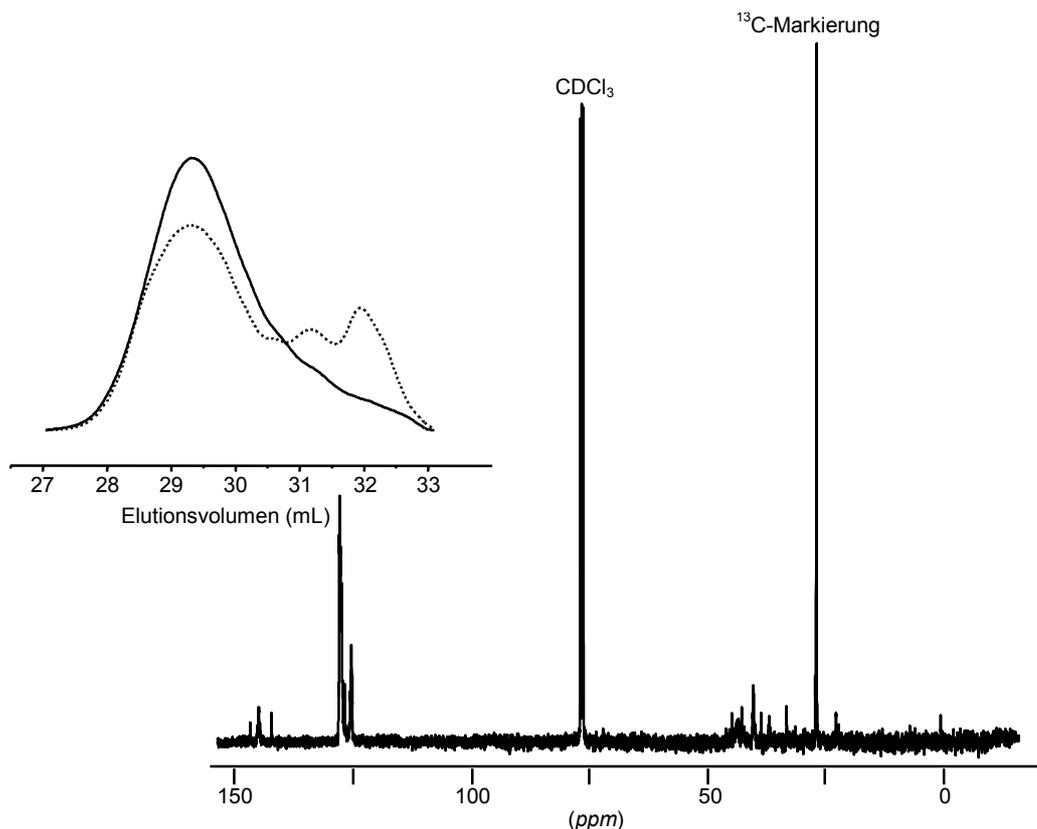


Abb. 2.18. GPC-Kurven (--- : UV-Signal; — : RI-Signal) und ^{13}C -NMR-Spektrum des markierten Polystyrols.

Zur Klärung, ob es sich um eine sekundäre oder eine primäre Insertion handelt, ist zusätzlich der Vergleich mit Modellsystemen nötig. Die zu erwartenden chemischen Verschiebungen für die beiden möglichen Positionen, wie sie aus einer Spektrenberechnung erhalten werden, sind nicht deutlich genug getrennt (Abb.2.19, Tab.2.9). Diese Modellsysteme bestehen aus einem oder mehreren aromatischen Ringen, die analog zu Polystyrol jeweils über eine C_3 - Kette verbunden sind und einen aliphatischen Rest tragen. Die berechneten chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen für 1-Phenyl octan bei 32.4 ppm für den zweiten Kohlenstoff der aliphatischen Kette (C2), bei 30.2 ppm für C4 und bei 29.8 ppm für C3. Der Vergleich mit den Literaturwerten (C2: 31.6 ppm,

C3: 29.4 ppm; C4: 29.6 ppm) zeigt gute Übereinstimmungen der Werte für alle drei Positionen, wobei die größte Abweichung (der berechnete Wert liegt 0.8 ppm weiter tieffeldverschoben) beim phenylsubstituierten C2 auftritt. Die Literaturwerte für C3 und C4 liegen wesentlich enger beisammen als in der Berechnung, jedoch bleibt die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen aller 3 Positionen im Vergleich zur Literatur erhalten. Die Möglichkeit einer Verwechslung bei der Zuordnung der Positionen 3 und 4 bleibt damit zwar erhalten, jedoch ist ein Auftreten der ^{13}C -Markierung an Position 3 mit dem Mechanismus der Insertion von Styrol in die Yttrium-Hexyl-Bindung prinzipiell unvereinbar, so dass dieses Problem ohne praktische Bedeutung bleibt. Nähert man sich mit verfeinerten Modellen, die insbesondere eine dem Polystyrol zunehmend ähnliche Kette tragen (mit zwei bzw. drei Phenylgruppen), sinkt die chemische Verschiebung für die C3-analoge Position (zweiter Kohlenstoff nach der PS-analogen Kette) auf Werte um 27.7 ppm ab, während die Verschiebung der C2-analogen Position auf 37.0 bis 37.4 ppm ansteigt. Damit steigt auch die Differenz der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der beiden relevanten Kohlenstoffpositionen von 2.6 ppm im 1-Phenylloctan auf ca. 10 ppm an, so dass hier eine klare Trennung vorliegt. Da auch 1,3-Diphenyloktan in der Literatur beschrieben ist, ist auch hier der Vergleich mit den berechneten Werten möglich [50]. Es ergibt sich dabei eine Liste chemischer Verschiebungen, die besonders im Bereich der aliphatischen Kette sehr gut korreliert (Tab. 2.9). Hier findet man Abweichungen von den experimentellen Werten von 0.1 bis 0.8 ppm. Eine Ausnahme bildet dabei das zwischen zwei phenylsubstituierten Kohlenstoffen stehende C2 mit mehr als 5 ppm Abweichung, die auf die Schwierigkeiten bei der Berücksichtigung der räumlichen Orientierung der Anisotropiekegel der aromatischen Ringe zurückzuführen ist. Ähnliche Differenzen treten auch bei den ipso-Kohlenstoffen der Phenylringe auf. Eine zweite Berechnung mittels eines anderen Simulationsprogramms zeigt zwar deutliche Abweichungen zu den Ergebnissen der ersten Simulation ($\delta(\text{C5}) = 32.3$ ppm), jedoch kann auch hier das C4-Atom des 1,3-Diphenyloctans für die Position der Markierung aufgrund ihrer chemischen Verschiebung von 37.1 ppm ausgeschlossen werden. Hier könnten die Zuordnungen von C2 und C3 bzw. C5 und C6 vertauscht werden, jedoch ist erstere Vertauschung irrelevant und letztere steht nicht mit dem Polymerisationsmechanismus im Einklang.

Tab. 2.9. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome im 1,3-Diphenyloctan

Position	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C _{ortho}	C _{meta}	C _{para}	C _{ipso}
$\delta(\text{ber})^1$ /ppm	33.2	39.2	38.2	37.0	27.3	32.7	23.1	14.0	128.3	128.3	125.6	139.3
$\delta(\text{ber})^2$ /ppm	32.6	36.4	45.6	37.1	32.3	28.9	23.0	14.0	125.9 / 126.8 / 127.2 / 127.9	125.8 /	126.0	141.0 / 148.8
$\delta(\text{Lit})^3$ /ppm	33.9	45.6	38.6	37.1	27.2	31.9	22.5	14.1	127.7 / 128.2 / 128.3 / 128.4	125.6 /	125.9	142.7 / 145.8

¹)[51]; ²)[52]; ³)[50].

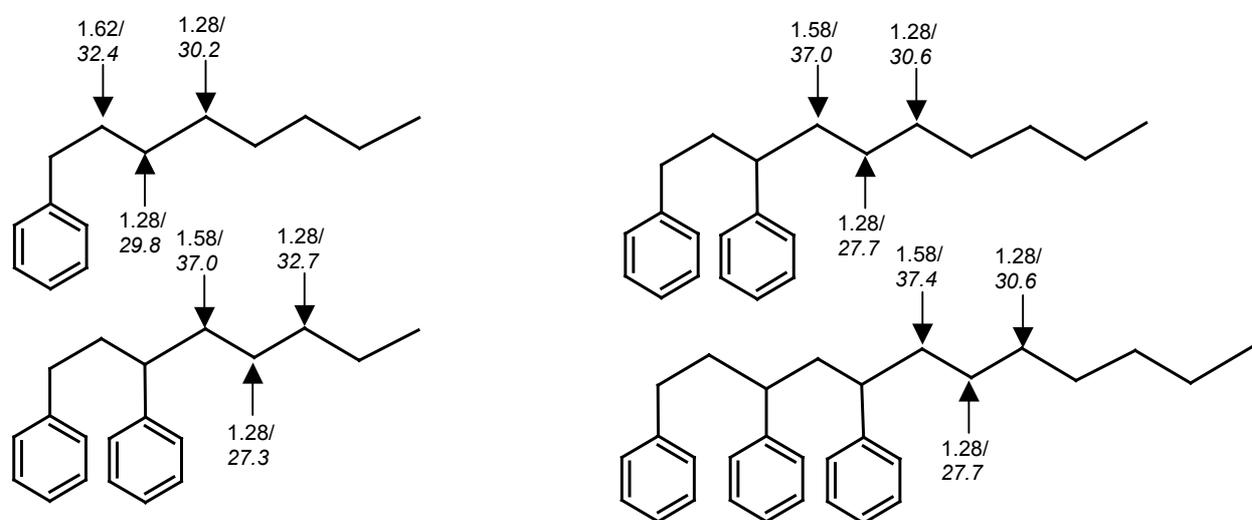


Abb. 2.19. Berechnete chemische Verschiebungen einiger Modellverbindungen (^1H -NMR/ ^{13}C -NMR; in ppm).

Der Vergleich mit den berechneten bzw. literaturbekannten chemischen Verschiebungen zeigt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Markierung in einer nicht zu einer CHPh-Gruppe benachbarten Position. Die zweidimensionale NMR-Spektroskopie zeigt eine Kopplung des markierten Kohlenstoffes mit dem Protonenspektrum im Bereich von 1.2 bis 1.3 ppm (Abb. 2.20). Dieser Bereich entspricht den Erwartungen für eine CH_2 -Gruppe ohne benachbarte CHPh-Gruppe. Eine CH_2 -Gruppe mit benachbarter CHPh-Gruppe läge deutlich weiter tieffeldverschoben (ca. 1.5 bis 1.6 ppm; siehe Abb. 2.19).

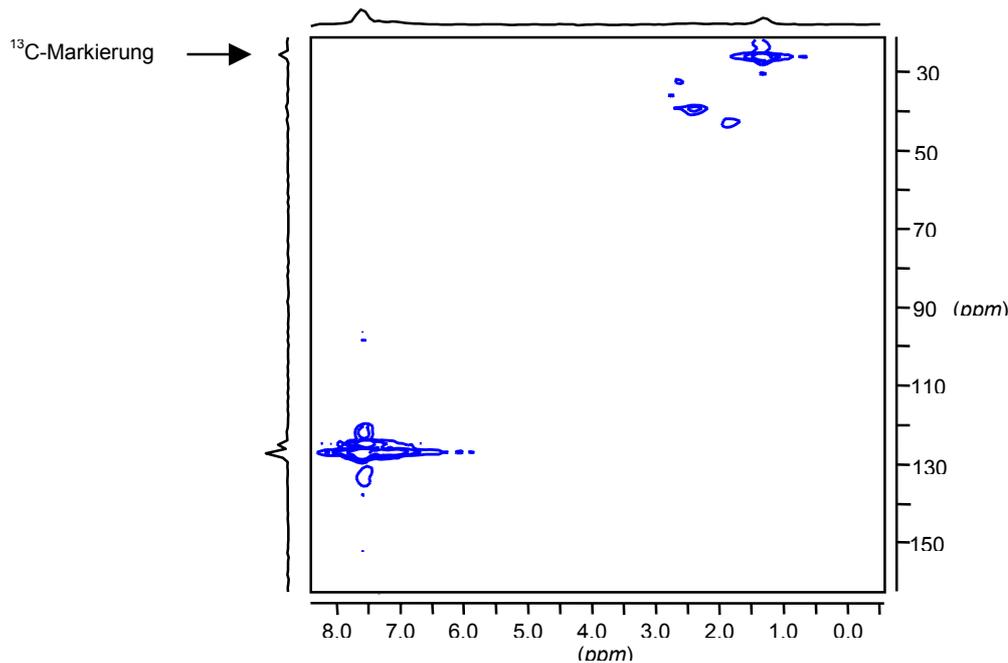


Abb. 2.20. ^1H - ^{13}C -COSY-Spektrum des ^{13}C -markierten Polystyrols in CDCl_3 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Für einen Polyinsertionsmechanismus gemäß Schema 2.4 kann mittels Abbruchs mit deuteriertem Methanol (CH_3OD) ein Polymer erzeugt werden, das an der terminalen Position, an der das Metallzentrum gebunden war, ein Deuterium trägt. Vergleichbare Untersuchungen an kurzkettigen Polypropenen wurden von PELLECHIA et al. durchgeführt [53]. Diese Messungen zeigten im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Triplett mit der Verteilung 1:1:1 und einer Kopplungskonstante von $J_{\text{C-D}} = 19\text{ Hz}$. Für die untersuchten Polystyrole ist kein einfaches Triplett zu erwarten, da aufgrund der Mikrostruktur des Polymers eine Vielzahl nur wenig verschiedener Endgruppen vorliegt, die sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die Untersuchung der terminal deuterierten Polystyrole ergibt, dass das Singulett bei 33.2 ppm im Spektrum des mit Protonen aufgearbeiteten Polymeren verschwindet. An seiner Stelle findet man in deuterierten Proben ein breites Multiplett mit weitgehend gleichmäßiger Intensitätsverteilung (Abb. 2.21). Diese chemische Verschiebung entspricht der Position von C1 im Modellsystem (Tab. 2.9) und korreliert gut mit den berechneten Werten von ca. 33 ppm . Zwar tritt bei der für eine Methylendgruppe zu erwartenden chemischen Verschiebung ein Signal auf, es verändert sich aber bei Abbruch mit Methanol nicht.

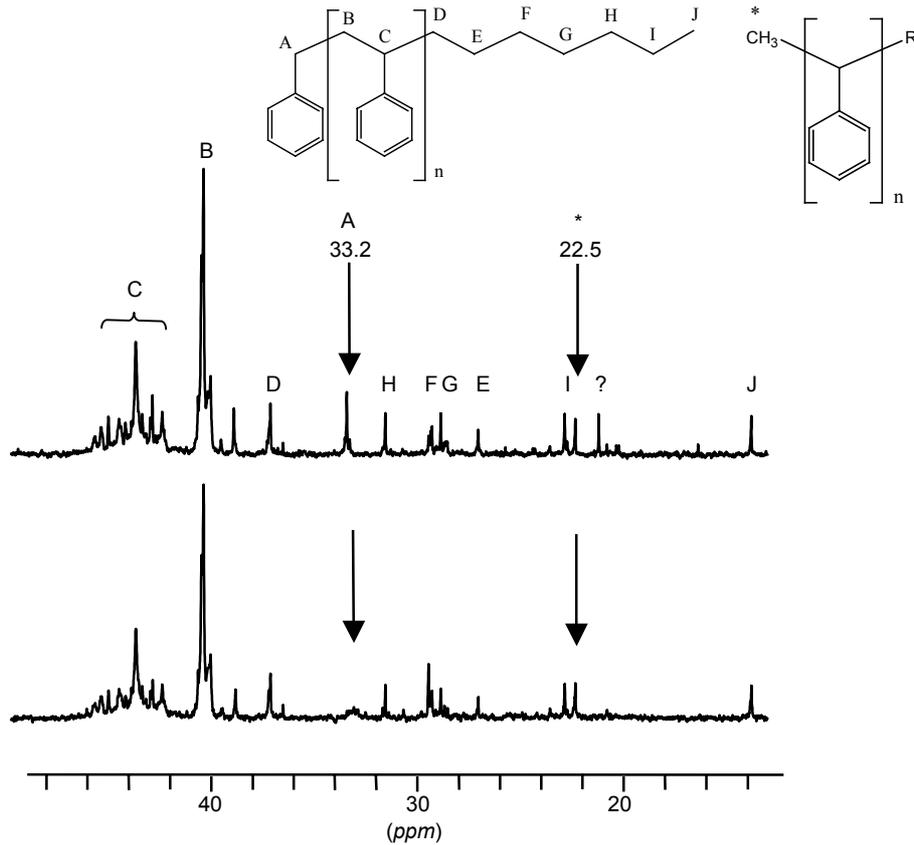


Abb. 2.21. ^{13}C -NMR-Spektren des undeuterierten (oben) und des deuterierten Polystyrols (Ausschnitt).

Abschließend kann an den deuterierten Produkten die Verschiebung des ^2H -signals im Deuteriumspektrum ermittelt werden. Hier ergibt sich ein breites Signal mit einem Maximum bei 2.25 ppm (Abb. 2.22), was dem zu erwartenden Wert für eine CHDPh-Gruppe entspricht. Die Berechnung des Spektrums für 1,3-Diphenylbutan als Modellsystem ergibt Verschiebungen von 2.55 ppm für die CHDPh-Gruppe und 1.34 ppm für die CH_3 -Gruppe. Auch hier wird nur ein Signal gefunden; die Insertion des Styrols erfolgt also ausschließlich sekundär. Beim Auftreten beider konkurrierender Wege der Erstinsertion wäre eine Verteilung von CH_2 - und CH_3 -Endgruppen zu erwarten. Auch Fehler in der Regioselektivität der Insertion (Kopf-Kopf-Polymerisation), die aufgrund der hohen sterischen Behinderung zweier benachbarter Phenylreste unwahrscheinlich sind, können also ausgeschlossen werden, da sie bei nur einem Signal im Deuteriumspektrum grundsätzlich paarweise auftreten müssten.

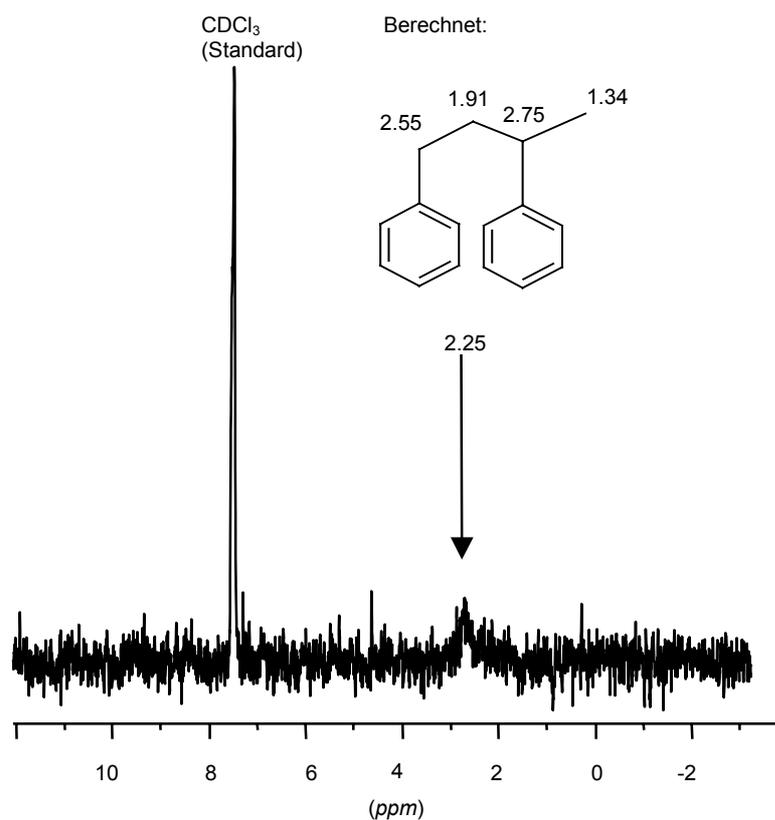
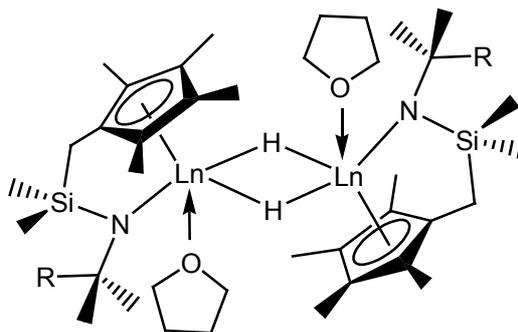


Abb. 2.22. ^2H -Spektrum des mit CH_3OD abgebrochenen Polystyrols in CHCl_3 (25 °C).

2.9 Polymerisationsversuch mit $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\mu\text{-H})(\text{THF})_2]$

Bei Verwendung von Cp-Amido-Komplexen mit einem verlängerten „Henkel“ in der Art von $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\mu\text{-H})(\text{THF})_2]$ (Formel 2.5.) könnten aufgrund der höheren Flexibilität deutliche Veränderungen sowohl in der Aktivität als auch in Bezug auf die Mikrostruktur des gebildeten Polystyrols auftreten. Versuche ergaben, dass unter den sonst geeigneten Polymerisationsbedingungen mit Aktivierung durch 1-Olefine kein Polymer erzeugt wird. Dies ist vermutlich auf die Instabilität der Monoinsertionsprodukte zurückzuführen [54].



Formel 2.5. $[Y(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$

2.10 Polymerisation mit THF-freien Komplexen ($[Y(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\mu\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3)]_2$)

Da die Hydridokomplexe mit koordiniertem THF die Polymerisation von Styrol nicht initiieren, die an THF verarmten 1-Olefin-Monoinsetionsprodukte dies aber tun, ist auch das Verhalten der THF-freien 1-Olefin-Monoinsetionsprodukte (Abb. 2.23) von großem Interesse. Sie sind durch Kristallisation aus einem großen Überschuß des Olefins zugänglich [20].

Untersuchungen zur Reaktivität haben ergeben, dass die THF-freien dimeren Alkyle sich nur langsam mit Styrol umsetzen, so dass kein Monoinsetionsprodukt erhalten wird [55]. Dieses Verhalten lässt sich auf die wesentlich geringere Dissoziation der THF-freien Komplexe zurückführen. Entsprechend zeigen diese auch eine geringe Aktivität gegenüber einem Überschuss an Styrol (Tab.2.10).

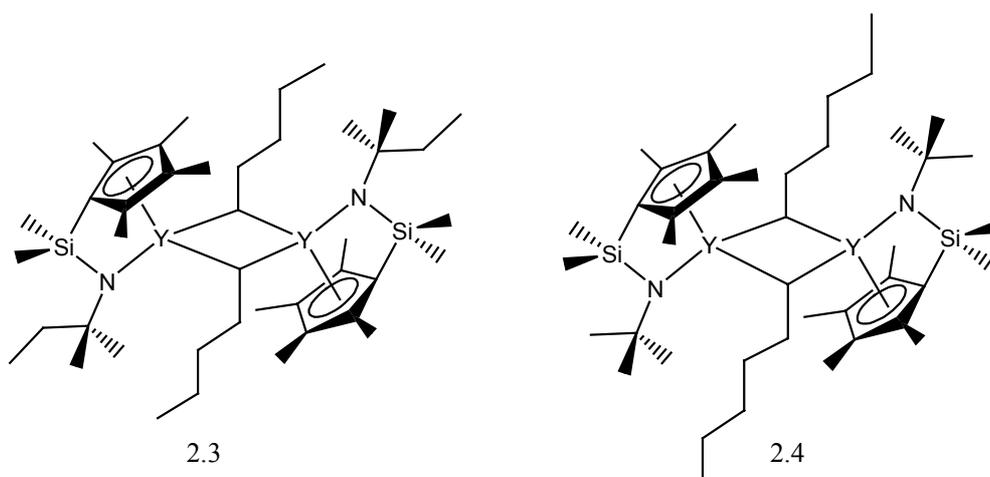


Abb. 2.23. THF-freie Monoinsetionsprodukte.

Tab. 2.10. Polymerisationen mit THF-freien Monoinsertionsprodukten

Ansatz	Initiator	T (°C)	t (h)	$M_n \times 10^{-3}$ kg/mol ⁻¹	D	Umsatz z (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
1	2.3	25	24	57.8	2.33	21.0	120	Toluol	0.05
2	2.3	25	17	68.6	1.67	42.1	130	Toluol	0.08
3	2.4	25	24	114.4	2.07	19.8	120	Toluol	0.02
4	2.4	24	20	69.2	3.52	31.3	200	-	0.09
5	2.4	24	17	63.3	2.89	82.4	210	-	0.29

Metallkonzentration: (22 ± 2) mmol/L für Ansatz 1 und 2, (19 ± 2) mmol/L für Ansatz 3, (47 ± 5) mmol/L für Ansatz 4 und 5.

Sowohl der Umsatz nach 24 Stunden, als auch die Katalysatoreffizienz sinken signifikant ab. Dagegen beobachtet man vergleichsweise hohe Molekulargewichte bei deutlich breiteren Molekulargewichtsverteilungen. Die geringe Initiatoreffizienz der THF-freien Produkte zeigt im Vergleich zu den an THF verarmten Monoinsertionsprodukten, die bei Raumtemperatur meist zwischen 25 und 50 % liegen, dass die Bildung der Polymerisationsaktiven Spezies empfindlich von der Menge des im System vorhandenen THF abhängt.

Darüber hinaus scheint auch hier eine Tendenz zu höheren Molekulargewichten bei Aktivierung mit höheren Olefinen zu bestehen. Mit wachsender Alkylkette erhält man nach 24 h deutlich höhere Molekulargewichte. Dieser Effekt kann auch schon bei der Polymerisation mit im Vakuum getrockneten 1-Alken-Insertionsprodukten beobachtet werden (*vide supra*). Allerdings kann aufgrund der Empfindlichkeit der Reaktion schon ein geringer Restgehalt an THF einen deutlichen Einfluss zeigen.

In Substanz können deutlich höhere Initiatoreffizienzen (durchschnittlich 19 % erreicht werden, was den Einfluss der hohen Monomerkonzentration auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht widerspiegelt.

3. Polymerisationen mit Halbsandwich-Hydrido-Komplexen anderer Seltenerdmetalle

Die Überprüfung der zu 2.2 analogen Lutetium- und Ytterbiumkomplexe zeigt, dass man mit dem Lutetiumkomplex nur geringste Mengen an Polystyrol erhält. Dabei ist nicht sicher, ob sie über eine Polyinsertion in die Lu-Alkyl-Bindung oder aufgrund von Verunreinigungen entstanden sind. Der Ytterbiumkomplex ist dagegen ein Initiator für die Polymerisation. Er

weist aber unter Bedingungen, die für die Polymerisation mit **2.2** optimal sind, nur sehr geringe Aktivität auf.

Im Gegensatz zu den analogen Lutetium- und Ytterbiumkomplexen ist das Erbiumhydrid $[\text{Er}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ (**2.5**) nach der Aktivierung ein Initiator für die Polymerisation von Styrol, der in seiner Aktivität den Yttriumkomplex übertrifft (Tab. 2.11.).

Tab. 2.11. Variation des Zentralatoms

Zentralmetall	T (°C)	t (h)	$M_n \times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungsmittel	Initiator Effizienz
Lu	25	24	n.d.	n.d.	Spuren	140	Toluol	n.a.
Yb	25	22	4.3*	1.13	1.7	140	Toluol	0.01
Er*	25	16	44.3	1.32	98.8	150	Toluol	0.36
Er**	25	5	21.5	1.19	37.6	140	Toluol	0.25
Er***	25	16	35.0	1.88	45.7	140	Toluol	0.19
Tb	25	16	35.0	1.30	100	150	Toluol	0.45

Metallkonzentration: (16 ± 2) mmol/L. Aktivierung mit 1-Hexen.

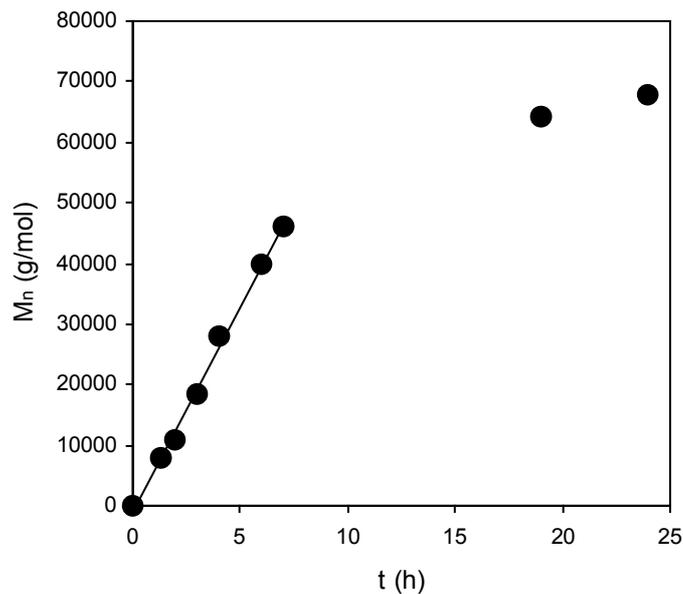
* Aktivierung mit 1-Octen.

** Aktivierung mit 1-Decen.

*** Aktivierung mit 1-Hexadecen.

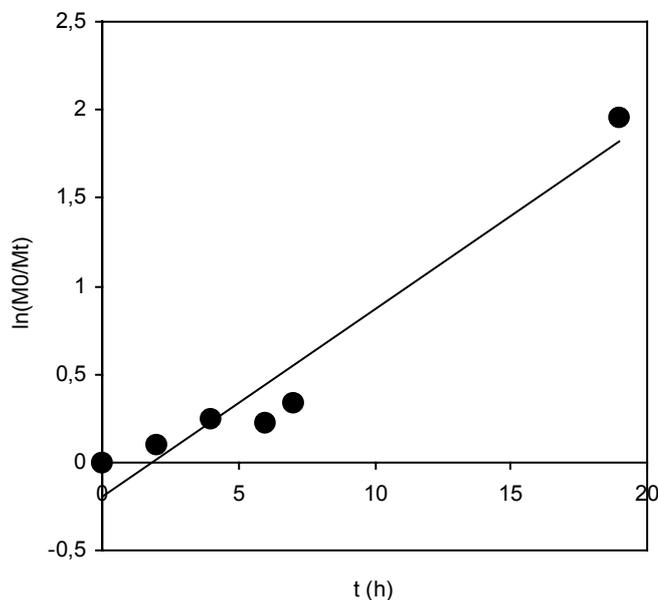
Erneut zeigen sich deutliche Unterschiede in der Initiatoreffizienz, wenn unterschiedliche 1-Olefine zur Aktivierung verwendet werden. Die apparente Effizienz sinkt bei der Verwendung höherer Homologer ab, während für die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum für 1-Decen erreicht wird.

Vergleicht man den Verlauf der Reaktion (Abb. 2.24. und Abb. 2.25.) bei Aktivierung mit 1-Octen mit den Ergebnissen für den analogen Y-Komplex (Abb. 2.9. und Abb. 2.10.), findet man, dass die Geschwindigkeitskonstanten mit $k_p = (1.65 \pm 0.22) \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ für den Erbiumkomplex und $k_p = (1.82 \pm 0.11) \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ für Yttrium zwar sehr ähnlich sind, bei genauerer Untersuchung allerdings signifikante Unterschiede zutage treten. So findet man für den Yttriumkomplex eine hohe Initiatoreffizienz von 51 %, während die analoge Erbiumverbindung nur bei 21 % liegt. Auch die Molekulargewichte zeigen deutliche Differenzen (Y: 27 300 g/mol nach 20 h; Er: 64 200 g/mol nach 19 h).



[M]/[Er] = 150; [Er] = 17 mmol/L; RT; Aktivierung mit 1-Octen; Toluol

Abb. 2.24. Anstieg des Molekulargewichts bei Verwendung von 2.5.



[M]/[Er] = 150; [Er] = 17 mmol/L; RT; Aktivierung mit 1-Octen; Toluol.

Abb. 2.25. Verlauf der Polymerisation mit 2.

Unter den untersuchten Lanthanoidmetallen ist das Terbium mit einem Ionenradius von 0.92 Å das größte. Aufgrund der bisher gefundenen Ergebnisse ist zu erwarten, dass es auch die

höchste Polymerisationsaktivität zeigt. Tatsächlich findet man für den aktivierten Terbiumkomplex eine sehr schnelle und vollständige Polymerisation des Styrols.

Zusammenfassend lässt sich erwartungsgemäß eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Ionenradius des verwendeten Zentrallmetalls feststellen, die im Wesentlichen auf der besseren Zugänglichkeit des Metallzentrums für das Monomere beruht (Tab. 2.12.).

Tab. 2.12. Ionenradien der eingesetzten Metalle [56] und Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation (Abschätzung aus Endwerten)

Ln	Lu	Yb	Y	Er	Tb
r (Ln³⁺) [Å][55]	0.85	0.86	0.88	0.88	0.92
k_p [mol ⁻¹ ·L·s ⁻¹]	0	1.35 · 10 ⁻⁵	1.46 · 10 ⁻⁴	4.5 · 10 ⁻³	> 4.5 · 10 ⁻³
Ansatz	15	16	8	17*	18

*Aktivierung mit 1-Octen

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Alle Operationen wurden, sofern luft- bzw. wasserempfindliche Substanzen gehandhabt werden mussten, wenn nicht anders erwähnt, mit Hilfe von Standard-Schlenk-Technik oder in einer Glovebox der Firma M. BRAUN (Garching) unter Schutzgas durchgeführt. Als Schutzgas diente nicht weiter gereinigtes Argon der Reinheit 4.8 der Firma Linde.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach, mindestens jedoch dreimal, mit Argon geflutet und evakuiert. Alle benötigten Spritzen und Kanülen wurden zunächst, ebenfalls zumindest dreimal, mit Argon gespült. Filtrationen luftempfindlicher Lösungen erfolgten über eine, mit einem Glasfaserfilter versehene, Umdrucknadel.

Kühlung von Reaktionen erfolgte mittels eines Eisbades (für Temperaturen um 0 °C), eines Eis/Kochsalz-Bades (um -20 °C) oder eines Trockeneis/Aceton-Kältebades (-78 °C).

4.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle für Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel wurden zuvor unter Argon absolutiert. Nicht chlorhaltige Lösungsmittel (Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, THF und Toluol) wurden dazu mehrere Stunden über Natrium unter Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert, wobei Benzophenon als Farbindikator eingesetzt wurde. THF wurde entweder als analysenreines Lösungsmittel direkt zur Trocknung eingesetzt oder als technisches Lösungsmittel mehrere Tage über KOH und danach über eine Aluminiumoxidsäule vorgetrocknet. Dichlormethan wurde über CaH₂ gekocht und destilliert. Für die NMR-Spektroskopie benötigte deuterierte Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum mehrfach entgast und danach über Molekularsieb 4 Å getrocknet, sofern feuchtigkeitsempfindliche Substanzen gemessen wurden.

Flüssige Monomere wurden im Allgemeinen über Calciumhydrid getrocknet und im Vakuum getrocknet. Bis zur Verwendung wurden alle flüssigen Monomere unter Argon in der Kühltruhe gelagert. Bei Raumtemperatur gasförmige Monomere wurden ohne weitere Reinigung direkt aus der Druckflasche eingesetzt. *L*-Lactid wurde zur Reinigung im Ölpumpenvakuum sublimiert.

4.3 Analytik und Charakterisierung

4.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 400 Spektrometer, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur, aufgenommen. NMR-Spektren von Heterokernen wurden bei Frequenzen von 100.6 MHz (¹³C) bzw. 61.4 MHz (²H) gemessen. ¹³C-NMR-Spektren wurden mit ¹H-Breitband-Entkopplung aufgenommen. Zur Messung von ²H-Spektren wurde der Lock ausgeschaltet und über Molekularsieb 4 Å getrocknetes Chloroform als Lösungsmittel verwendet, wobei eine kleine Menge deuteriertes Chloroform als interner Standard diente. Die bei den Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen in ppm sind auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert, das als interner Standard und als Lock diente. Die Daten für die chemischen Verschiebungen der verwendeten Lösungsmittel sind im Folgenden tabellarisch zusammengefasst.

Tab. 6.1 Chemische Verschiebungen der deuterierten Lösungsmittel

Lösungsmittel	δ (^1H) [Multiplizität]	δ (^{13}C) [Multiplizität]
C_6D_6	7.15 [1]	128.0 [3]
CDCl_3	7.25 [1]	77.0 [3]
CD_2Cl_2	5.31 [3]	53.8 [5]
THF- d_8	1.73, 3.57 [1]	25..5, 67.6 [5]
Toluol- d_8	2.08 [5], 6.79, 7.01, 7.29 [1]	20.5 [5], 125.2, 128.0, 128.9 [3], 137.5 [1]
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$	7.39 [1]	127.5, 130.5 [3], 133.1 [1]
DMSO- d_6	2.49 [5]	39.7 [7]

4.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der Polymere wurden mit einer GPC-Anlage, bestehend aus einer Pumpe (SpectraSeries P100), einem UV-Detektor (SpectraSeries UV100) sowie einem Brechungsindexdetektor (Shodex-RI-71), bestimmt. Als Säulensatz wurden zwei in Serie geschaltete lineare Säulen vom Typ SDV 5 μ der Größe 8 \times 300 mm bzw. 8 \times 600 mm sowie eine vorgeschaltete Oligomerensäule verwendet. Alle eingesetzten Säulen wurden von der Firma PSS bezogen. Als Lösungsmittel dienen THF und Toluol, denen das jeweils andere als interner Standard zugesetzt wurde. Die Konzentration des Polymeren betrug, sofern nicht anders angegeben ca. 2 mg/mL. Die Experimente wurden bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Die Eichung der Messdaten erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards der Firma PSS.

Die Messungen an acrylnitrilhaltigen Proben in DMF wurden im GPC-Labor des MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

4.3.3 Differentialkalorimetrie (DSC)

Messungen der Glas- bzw. der Schmelztemperatur von Polymeren wurden mit einer Anlage vom Typ DSC 204 Phoenix der Firma Netzsch vorgenommen. Proben mit Übergängen oberhalb der Raumtemperatur wurden dazu zunächst auf eine Temperatur von etwa 20 °C oberhalb des höchsten erwarteten Übergangs aufgeheizt und dort 10 min getempert. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut 10 min getempert und in einer zweiten Heizphase auf die Endtemperatur des ersten Heizdurchlaufs

gebracht. Heiz- und Kühlphasen wurden jeweils mit einer Temperaturrate von $\pm 10 \text{ K min}^{-1}$ durchlaufen.

Proben mit Übergängen unterhalb der Raumtemperatur wurden zunächst auf eine Temperatur von typischerweise $30 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb des erwarteten Übergangs gekühlt und durchliefen anschließend die oben beschriebene Sequenz.

Zur Auswertung der kalorimetrischen Daten wurden soweit nicht anders vermerkt die Ergebnisse der zweiten Heizphase verwendet.

4.3.4 MALDI-TOF-Spektroskopie

Die MALDI-TOF-Spektren wurden im Arbeitskreis von Prof. M. Schmidt auf einem Spektrometer vom Typ Micromass TofSpec E gemessen. Die Messung erfolgte im Reflexionsmodus unter Zusatz von Kalium und mit Dithranol als Matrix.

4.4 Arbeitsvorschriften

4.4.1 Styrolhomopolymerisation mit Olefininsertionsprodukten

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die angegebene Menge des Seltenerdmetall-Komplexes wurde in einem Schlenk Kolben in 0.5 mL des Lösungsmittels aufgenommen (bei größeren Ansätzen wurden entsprechend größere Mengen Lösungsmittel eingesetzt; siehe hierzu die Angaben zu den einzelnen Versuchen) und mittels einer Spritze mit einem 5-10fachen molarem Überschuß des Olefins versetzt. Diese Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine anfängliche Trübung durch nicht gelösten Seltenerdmetall-Komplex innerhalb weniger Minuten verschwand. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum eine halbe Stunde getrocknet, wobei Enddrücke von weniger als $4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ erreicht wurden. Zu dem so erhaltenen Monoinsertionsprodukt, das noch etwa 50% des ursprünglich vorhandenen THF enthielt, wurde zunächst die angegebene Menge des Lösungsmittels und nach Auflösen des Initiators das Monomer zugegeben. Nach Zugabe des Styrols färbte sich die Lösung gelb. Die Polymerisationsansätze wurden dann während der bei den einzelnen Ansätzen angegebenen Laufzeit im Öl- bzw. Kühlbad auf der gewünschten Temperatur gehalten (im Falle von Reaktionen bei Raumtemperatur wurde auf ein Bad zur Thermostatisierung verzichtet) und mit einem Magnetrührer gerührt. Sofern aus einem Ansatz Proben genommen mussten, wurden diese im Argongegenstrom mit einer Einwegspritze

entnommen. Zur Isolierung der Polymere wurden sowohl Proben als auch Endprodukte im 10- bis 20fachen Volumen Methanol ausgefällt. Proben, die aufgrund hoher Umsätze fest geworden waren, wurden zunächst mit einer möglichst kleinen Menge Chloroform wieder gelöst.

Darstellung der isotopenmarkierten Verbindungen: Zur Darstellung der ^{13}C - bzw. ^2H -markierten Polymere wurde gemäß dem Standardverfahren vorgegangen, jedoch wurden an Position 1 durch ^{13}C markiertes 1-Hexen bzw. CH_3OD zur Aktivierung respektive zum Abbruch eingesetzt. Dabei wurde das deuterierte Polymere vor der Trocknung mehrere Stunden mit 0.1 mL MeOD gerührt, um eine möglichst vollständige Markierung zu gewährleisten. Auf die Fällung aus nicht deuteriertem Methanol wurde dabei verzichtet.

NMR-Versuch zur Aktivierung: In einem NMR-Rohr wurden ca. 8 mg des Yttriumhydrids $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ mit 2 Tropfen 1-Hexen aus einer Einwegspritze in C_6D_6 umgesetzt. Nach einer Stunde wurde das NMR-Rohr unter Argon in ein langes Glasrohr mit Schliff und Hahn überführt, geöffnet und vorsichtig gefriergetrocknet. Dieses Produkt wurde erneut in deuteriertem Benzol aufgenommen und unter Argon 24 h gelagert. Anschließend wurden 17 mg Styrol unter Argon mit einer Einwegspritze zugegeben.

Tab. 6.2 Übersicht über Styrolpolymerisation mit verschiedenen Hydridokomplexen der Seltenen Erden

Ansatz	T (°C)	T (h)	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	[M]/[I]	Lösungs mittel	Initiator Effizienz
1	25	66	19.4*	1.17	17.6	220	Substanz	0.21
2	50	24	22.5	1.68	100	210	Substanz	0.97
3	75	1	4.1	2.61	77.1	130	Substanz	2.54
4	4	24	1.6**	1.11	1.1	130	Benzol	0.09
5	25	24	29.3	1.14	61.4	120	Benzol	0.26
6	50	24	30.9	1.39	90.4	130	Benzol	0.40
7	75	24	8.0	1.91	100	130	Benzol	1.69
8	25	24	11.7	1.15	18.3	130	Toluol	0.21
9	25	24	20.5	1.16	49.3	240	Toluol	0.60
10	50	24	13.3	1.69	97.5	130	Toluol	0.99
11	50	24	23.1	1.79	100	250	Toluol	1.13

Tab. 6.2 (Fortsetzung)

12 ¹⁾	25	23	21.3	1.32	36.4	140	Toluol	0.25
13 ²⁾	25	17	33.9	1.23	92.8	130	Toluol	0.38
14	25	20	27.3	1.07	88	150	Toluol	0.52
15 ^{a)}	25	24	n. d.	n. d.	Spuren	140	Toluol	n. a.
16 ^{b)}	25	22	4.3 ^{***}	1.13	1.7	140	Toluol	0.01
17 ^{c)1)}	25	16	44.3	1.32	98.8	150	Toluol	0.36
18 ^{d)}	25	16	35.0	1.3	100	150	Toluol	0.45
19 ³⁾	25	24	16.6	1.07	36.8	120	Toluol	0.28
20 ⁴⁾	25	24	11.7	1.10	19.0	120	Toluol	0.20
21 ⁺	25	24	3.5	1.12	16.8	150	Toluol	0.73
22 ⁺	25	23	1.8	1.07	5.0	150	Toluol	0.43
23 ⁺⁺	25	17	-	-	0	150	Toluol	0
24 ^{c)2)}	25	5	21.5	1.19	37.6	140	Toluol	0.25
25 ^{c)}	25	16	35.0	1.88	45.7	140	Toluol	0.19

Polymerisation mit dem 1-Hexen-Monoinserionsprodukt des Yttrium-Hydridokomplexes wo nicht anders vermerkt; Metallkonzentration war (32 \pm 2) mmol/l für die Ansätze 1 und 2, (64 \pm 2) mmol/l für Ansatz 3, (16 \pm 2) mmol/l für die Ansätze 4-8, 10, 12-20, 24 und 25, (12 \pm 2) mmol/l für die Ansätze 9 und 11, (19 \pm 2) mmol/l für die Ansätze 21-23.

Für Ansätze 13-18 wurde der *tert*-Pentyl-substituierte Ligand statt des *tert*-Butyl-substituierten Liganden eingesetzt.

* zweite Fraktion : $M_n = 460000$; $D = 1.5$.

** zweite Fraktion : $M_n = 72000$; $D = 1.3$.

*** zweite Fraktion : $M_n = 68700$; $D = 1.7$.

a) Lu-Hydridokomplex.

b) Yb-Hydridokomplex.

c) Er-Hydridokomplex.

d) Tb-Hydridokomplex.

1) Polymerisation mit 1-Octen-Monoinserionsprodukt.

2) Polymerisation mit 1-Decen-Monoinserionsprodukt.

3) Polymerisation mit 1-Dodecen-Monoinserionsprodukt.

4) Polymerisation mit 1-Hexadecen-Monoinserionsprodukt.

+ Zugabe des Styrols zum Hexeninserionsprodukt nach 1 h ohne Evakuieren.

++ Nach Evakuieren Zugabe von ca. 2 Äquivalenten THF pro Y.

4.4.2 Aktivierung mit 2-Thia-5-hexen

Polymerisationsversuch: In einem Schlenkkolben unter Argon wurden zu 60 mg (72 μ mol) $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ in 1 mL Toluol 10 μ L 2-Thia-5-hexen zugegeben. Die klare, schwach gelbe Lösung wurde zum Entfernen eines Teils des THFs nach einer Stunde im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Etwa 0.3 mL dieser Lösung wurden unter Argon zu 1 mL Styrol gegeben. Dabei entstand eine Gelbfärbung die nach etwa einer Minute

vollständig verschwunden war. Nach 24 h wurde die Reaktion mit 10 mL Methanol gequenchet.

4.4.3 Styrolhomopolymerisation mit THF-freien Olefininsertionsprodukten

Synthese von $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(\mu-CH_2(CH_2)_4CH_3)]_2$: 40 mg (48.7 μ mol)[$Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)_2$] wurden in 0.25 mL Toluol gelöst und 2 mL 1-Hexen zugesetzt. Die klare, farblose Lösung wurde 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wurde unter Argon abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 23 mg (27.3 μ mol, 56 % der Theorie).

Polymerisation: In ein Schlenkrohr wurde die angegebene Menge des THF-freien Olefininsertionsproduktes unter Argon eingewogen und in 1.5 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde das Styrol mit einer Einwegspritze zugegeben. Die farblosen Reaktionslösungen wurden 24 h gerührt, wobei eine schwache Gelbfärbung auftrat. Anschließend wurde das Polymer durch Ausfällen aus 20 mL Methanol isoliert.

5. Literatur

- [1] Hou, Z.; Watatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 1.
- [2] Yasuda, H.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 573.
- [3] Okuda, J.; Arndt, S.; *Chem. Rev.* **2002**, 1953.
- [4] Luo, Y.; Yao, Y.; Shen, Q.; *Macromolecules* **2002**, 35, 8670.
- [5] Yang, M.; Cha, C.; Shen, Z.; *Polym. J.* **1990**, 22, 919.
- [6] a) Hayakawa, T.; Nakayama, Y.; Yasuda, H.; *Polym. Int.* **2001**, 50, 1260.
b) Hayakawa, T.; Ihara, E.; Yasuda, H.; *69th National Meeting of Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 2B530.
- [7] Kobayashi, E.; Aida, S.; Aoshima, S.; Furukawa, J.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1994**, 32, 1195.
- [8] Cheng, Y. X.; Shen, Q.; *Chin. Chem. Lett.* **1993**, 4, 743; *Chem. Abstr.* **1994**, 121, 84035.
- [9] Tanaka, K.; Ihara, E.; Yasuda, H.; unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Ihara, E.; Adachi, Y.; Yasuda, H.; Hashimoto, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 569, 14.
- [11] Hu, J.; Shen, Q.; *Cuihua Xuebao* **1993**, 11, 16; *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 235917.

- [12] Guan, J.; Shen, Q.; Hu, J.; *Yingyong Huaxue* **1994**, *11*, 99; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 109729.
- [13] Hou, Z.; Zhang, Y.; Tezuka, H.; Xie, P.; Tardif, O.; Koizumi, T.; Yamazaki, H.; Watatsuki, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10533.
- [14] Coughlin, B. E.; Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7607.
- [15] Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [16] Schaverien, C. J.; *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [17] Hultsch, K. C.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [18] Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *Organometallics* **2000**, *19*, 228.
- [19] Arndt, S.; Beckerle, K.; Hultsch, K. C.; Sinnema, P.-J.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *150*, 215.
- [20] a) Cossee, P. J.; *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
b) Arlman, E. J.; Cossee, P. J.; *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [21] Arndt, S.; *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [22] Voth, P.; Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Ackerman, L. J., Green, M. L. H.; *Organometallics* **2003**, *22*, 65.
- [23] Berechnungen der Anteile einzelner Polymerfraktionen wurden mit Origin 5.0 durchgeführt (*Origin 5.0*, Microcal Software Inc., Northampton MA, USA).
- [24] Atkins, P. W.; *Physikalische Chemie I. Aufl.*, VCH Weinheim, **1990**.
- [25] Schmitt, B.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [26] a) Kern, R. J., *Nature* **1960**, *187*, 410. b) Worsfold, D. J.; Bywater, S.; *Makromol. Chem.* **1963**, *65*, 245. c) Cazzaniga, L.; Cohen, R. E. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4125.
- [27] Makino, T.; Hogen-Esch, T. E.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 5712.
- [28] a) Wünsch, J. R. in *Kunststoff Handbuch 4: Polystyrol* (Eds. Gausepohl, H.; Gellert, R.), Hanser München, **1996**, 82. b) Malanga, M.; *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1869.
- [29] Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
- [30] Masoud, E.; Okuda, J.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 549.
- [31] a) Liu, L.; Gong, Z.; Zheng, Y.; Jing, X.; *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 859.
b) Liu, L.; Gong, Z.; Zheng, Y.; Jing, X.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1773.
- [32] a) Johnson, L. F.; Heatley, F.; Bovey, F. A.; *Macromolecules* **1970**, *3*, 175. b) Randall, J. C.; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1975**, *13*, 889.

- [33] Suparno, S.; Lacoste, J.; Raynal, S.; Regnier, J. F.; Schué, F.; Sempere, R.; Sledz, J.; *Polymer J.* **1980**, *12*, 861.
- [34] Inoue, Y.; Nishioka, A.; Chûjô, R.; *Makromol. Chem.* **1972**, *156*, 207.
- [35] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mozzanti, G.; Moraglio, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- [36] Ewen, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [37] Feil, F.; *Dissertation*, Universität Konstanz, **2002**.
- [38] Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261.
- [39] Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A.; *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.
- [40] Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Irvine, D. J.; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2141.
- [41] a) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Rev. Ed., Wiley 1989. b) Fox, T. G. Jr., Flory, P. J.; *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581.
- [42] Tomotsu, N.; persönliche Mitteilung.
- [43] Talarico, G.; Budzelaar, P. H. M.; *Organometallics* **2002**, *21*, 34.
- [44] Hultzsck, K. C.; *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1996**.
- [45] Hultzsck, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *Organometallics* **1997**, *16*, 4845.
- [46] Voth, P.; persönliche Mitteilung.
- [47] Goodall, D. C.; *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 887.
- [48] Abel, E. W.; Evans, D. G.; Koe, J. R.; Sik, V.; Bates, P. A.; Hursthouse, M. B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**,
- [49] Voth, P.; persönliche Mitteilung.
- [50] Wei, X.; Johnson, P.; Taylor, R. J. K.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, 1109[51]
TOPNMR [<http://www.upstream.ch/cgi-bin/topnmr.pl>]
- [52] ACD/NMR-Predictor, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Kanada.
- [53] Pellecchia, C.; Zambelli, A.; Mazzeo, M.; Pappalardo, D.; *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 229.
- [54] Trifonov, A. A.; persönliche Mitteilung.
- [55] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter 1985.

III. Copolymerisation von Styrol mit polaren Monomeren

1. Allgemeines

Blockcopolymere aus gut untersuchten, technisch leicht zugänglichen Monomeren bieten eine Reihe von Möglichkeiten, neuartige Materialien darzustellen bzw. die Eigenschaften vorhandener Homopolymere zu modifizieren. Neben den als Bulkmaterialien verwendeten Systemen, die gummiartige bzw. thermoplastische Eigenschaften besitzen (als Beispiele seien hier Styrol-Butadien- bzw. Styrol-Butadien-Styrol-Systeme genannt) [1], bieten Blockcopolymere als Compatibilizer für technische Kunststoffe die Möglichkeit, hochwertige Produkte aus billigen Ausgangsstoffen herzustellen. Aufgrund der ungünstigen thermodynamischen Parameter, speziell der niedrigen Mischungsenthalpie, bilden viele Polymere Blends, in denen die jeweiligen Polymerphasen deutlich und auf relativ großen Längenskalen voneinander getrennt vorliegen. Diese Phasenseparation führt zu schlechten physikalischen Eigenschaften in Hinblick auf Bruch- und Reißfestigkeit sowie bezüglich der Verarbeitbarkeit. Durch Zugabe von Compatibilizern, die die Phasengrenzen durchdringen und somit kovalente Bindungen zwischen nicht mischbaren Phasen ausbilden, können diese physikalischen Eigenschaften wesentlich verbessert werden. Die Eigenschaften eines Compatibilizers hängen jedoch stark von der Blockstruktur des betreffenden Polymeren ab. Gemessen an der Bruchfestigkeit von Proben, in denen Polymethylmethacrylat mit Polystyrol durch die entsprechenden Copolymere verträglich gemacht wurden, fanden EASTWOOD und DADMUN, dass Pentablockpolymere die besten Ergebnisse lieferten, denen Tri- und dann Diblockstrukturen folgten. Heptablockstrukturen und statistische Copolymere zeigten dagegen trotz der hohen Zahl der möglichen Phasengrenzendurchdringungen weniger Eignung als Compatibilizer (Abb. 3.1) [2].

Blockcopolymere aus Styrol und acrylischen Monomeren sind über verschiedene Syntheserouten zugänglich, darunter ATRP [3], konventionelle radikalische [4] sowie ionische Polymerisation [5]. Eine neue Route zur Synthese von Multiblockstrukturen wurde von PAN et al. entwickelt und beruht auf der Verwendung sogenannter Makroinitiatoren [6].

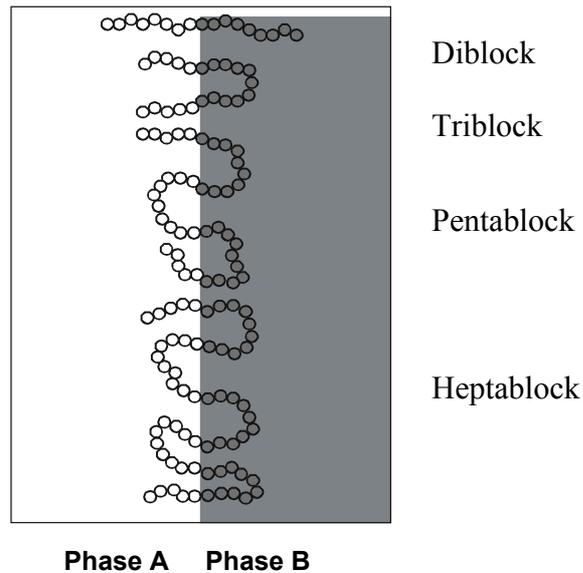


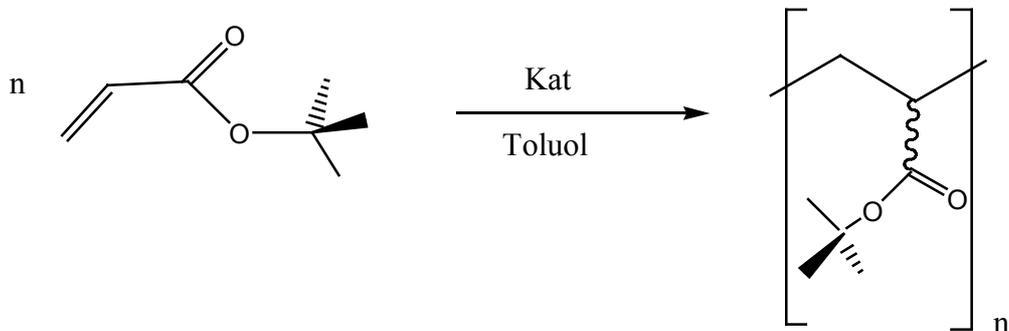
Abb. 3.1 Phasengrenzendurchdringung bei Multiblockpolymeren (nach DADMUN und EASTWOOD)

2. Blockpolymerisation von Styrol mit *tert*-Butylacrylat

2.1 Initiatoren mit Yttrium als Zentralatom

2.1.1 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat

Vorangegangene Untersuchungen von HULTZSCH zur Polymerisationsaktivität von Yttriumalkylkomplexen sowie der hier verwendeten Yttriumhydridokomplexe zeigen, dass *tert*-Butylacrylat von diesen leicht nach Schema 3.1 polymerisiert wird [7]. Jedoch findet man für diese Polymere vergleichsweise breite Molekulargewichtsverteilungen mit $D > 1.5$ und stark vom theoretisch zu erwartenden Wert abweichende Molekulargewichte, so dass hier nicht von einer kontrollierten Polymerisation gesprochen werden kann [8].



Schema 3.1 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat.

Die Umsetzung von *tert*-Butylacrylat mit dem THF-armen, aktivierten Hexenmonoinserptionsprodukt erfolgt sehr schnell, mit hohen Umsätzen und unter deutlicher Erwärmung der Reaktionslösung. Setzt man das Hydrid direkt mit *tert*-Butylacrylat um, ergibt sich ein dem aktivierten Komplex ähnliches Verhalten. Es bilden sich in beiden Fällen hoch- und niedermolekulare Fraktionen. Der niedermolekulare Anteil ist mit dem nicht aktivierten Hydrid deutlich grösser (Abb. 3.2). In entsprechend verdünnter Lösung lässt sich der Anteil des hochmolekularen Produkts minimieren, so dass sich ein Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung bildet. Unter diesen Bedingungen ist die Katalysatoreffizienz ($M_n(\text{theor})/M_n(\text{exp})$) mit einem Wert von etwa 4 % sehr niedrig (Tab. 3.1). Die Mikrostruktur der Polymere ist im Wesentlichen ataktisch (46 % *mr*-Triaden).

Tab. 3.1 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat

Ansatz	[Y] ₀ (mmol/L)	[M]/ [Y]	t (h)	Umsatz (%)	M _n (ber) × 10 ⁻³ (g/mol)	M _n (gef) × 10 ⁻³ (g/mol)	D	M _n (hm) × 10 ⁻³ (g/mol)	D
1*	12.2	5	0.2	100	1.2	15.7	1.86	-	-
2*	6.5	190	0.5	96	25.0	28.2	1.57	1 550	1.45
3	6.5	190	1	62	26.0	31.0	1.75	1 760	1.40

Polymerisation mit $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Toluol; *Aktivierung mit 1-Hexen

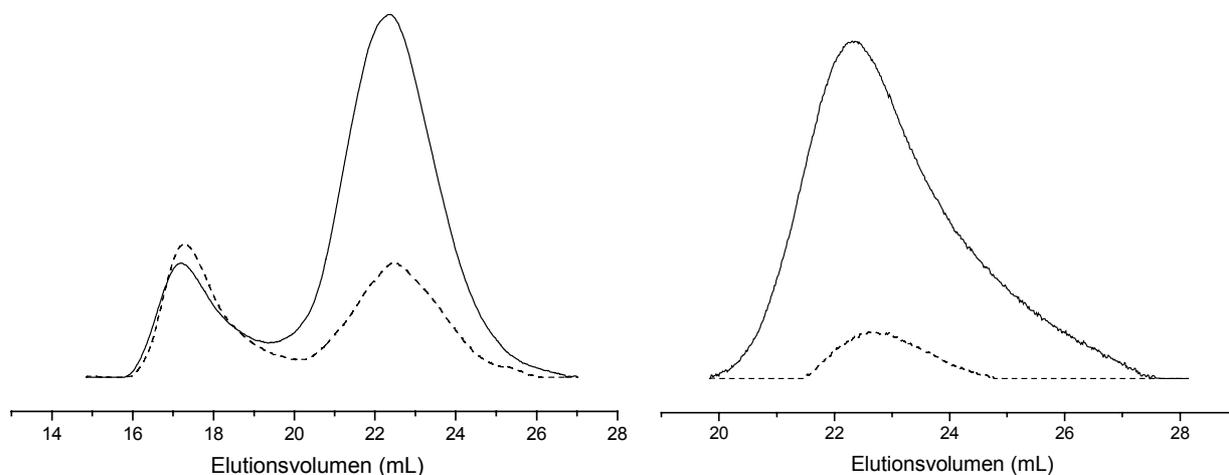
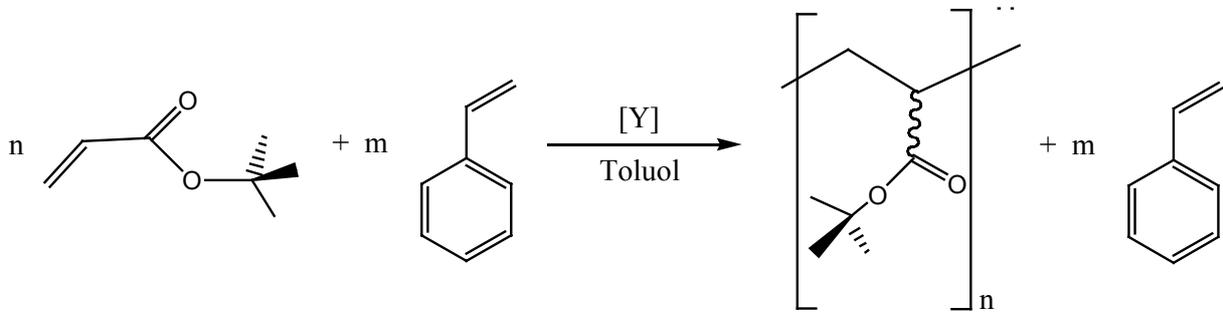


Abb. 3.2 GPC-Kurven der Poly-*tert*-Butylacrylate (links: — Ansatz 2, Ansatz 3 [jeweils IR-Signal]; rechts: — Ansatz 1 [IR-Signal], Ansatz 1 [UV-Signal])

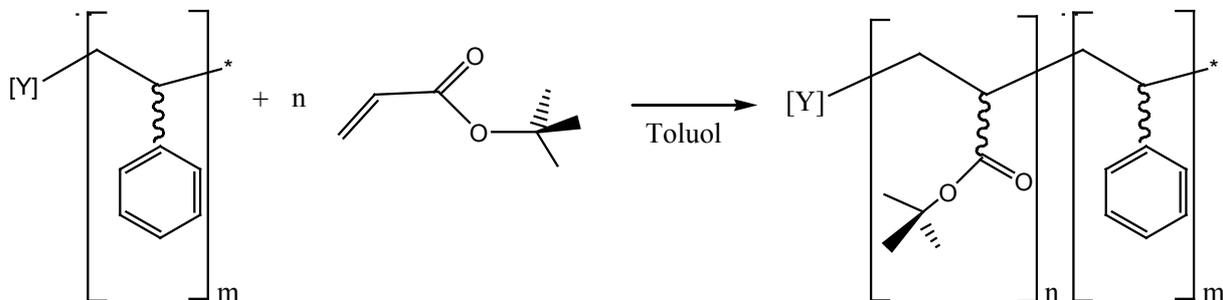
2.1.2 Blockcopolymerisation

Aufgrund der Daten für die kontrollierte Polymerisation von Styrol und für die Polymerisation von *tert*-Butylacrylat, kann die Bildung von Blockcopolymeren erfolgen, wenn zunächst ein Polystyrol-Präpolymer erzeugt wird, der dann mit dem Comonomeren umgesetzt wird. Da das *tert*-Butylacrylat nicht kontrolliert polymerisiert wird, ist die umgekehrte Vorgehensweise ausgeschlossen. Gibt man zu einer Lösung des mit 1-Hexen aktivierten Hydrids in Toluol gleichzeitig Styrol und *tert*-Butylacrylat, so erfolgt eine schnelle Reaktion nach Schema 3.2, bei der die Mischung aufgrund der Reaktionsenthalpie deutlich erwärmt wird. Nach wenigen Minuten ist diese Reaktion beendet und man kann ein Polymer isolieren, das sich aufgrund seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als reines Poly-*tert*-Butylacrylat erweist. Die Bildung eines statistischen Copolymers ist damit ausgeschlossen.



Schema 3.2 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat in Anwesenheit von Styrol.

Die Polymerisation erfolgt gemäß Schema 2.3 durch Einschlebung des Acrylats in die Bindung zwischen dem Metallzentrum und der wachsenden Polystyrolkette, was an der Entfärbung der Reaktionslösung zu erkennen ist (Verlust der Wechselwirkung des Metalls mit dem aromatischen Ring).



Schema 3.3 Bildung des Blockpolymeren.

Die Darstellung von Blockpolymeren aus Polystyrol und Poly-*tert*-butylacrylat bringt einige Probleme mit sich. Schon die Polymerisation des Styrols erfolgt nicht mit 100-

prozentiger Katalysatoreffizienz, so dass mit der Bildung von Homo-poly-*tert*-butylacrylat gerechnet werden muss. Darüber hinaus ist eine vollständige Umsetzung des Precursors nur schwer zu erreichen, da der aktive Katalysator sowohl gegen Verunreinigung als auch bei erhöhter Temperatur extrem empfindlich ist. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des *tert*-Butylacrylats führt dazu, dass bei der Bildung des *tert*-Butylacrylatblocks nicht von einer kontrollierten Polymerisation ausgegangen werden kann. Der Polymerisationsschritt erfolgt wesentlich schneller, als die Erstinsertion. Gewährleistet man eine möglichst vollständige Umsetzung des Precursors durch eine hohe Konzentration an *tert*-Butylacrylat, kommt es zum Aufheizen der Reaktionsmischung durch die freiwerdende Reaktionswärme und der Bildung einer großen Menge von Poly-*tert*-butylacrylat. Außerdem bilden sich gelartige Produkte, die sich kaum lösen lassen. Infolge dieser Schwierigkeiten ergeben sich komplizierte Produktmischungen aus den beiden Homo- sowie dem Blockcopolymeren. Hier ist dann die Unterscheidung zwischen einem Blend der Homopolymeren und einer Mischung des Blockcopolymeren und der Homopolymeren oft nur schwer möglich. Ein Ansatz zur Analyse dieser Produktmischungen sind zweidimensionale chromatographische Methoden [9]. Diese bedürfen allerdings einerseits eines hohen technischen Aufwands, andererseits ist die Eichung der Geräte für verschiedene Produktmischungen relativ schwierig. Die hier betrachteten Blockpolymere wurden daher mit konventionellen Methoden charakterisiert.

Tab. 3.2 Styrol-*tert*-Butylacrylat-Blockcopolymerisationen

Ansatz		Precursor					Blockcopolymer				
		[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
1	UV	8.1	9	24	1720	1.08	8.1	5	0.1	2800	1.48
	a)* RI				1670	1.09				3820	2.35
1	UV	8.1	9	24	1720	1.08	8.1	5	0.1	3280	1.22
	b) RI				1670	1.09				3080	1.23
2	UV	19.5	13	6	2440	1.20	19.5	6	0.1	4210	1.31
	** RI				2430	1.20				4460	1.29
3	UV	8.1	8	24	1500	1.10	8.1	5	0.5	2990	1.13
	a) RI				1460	1.10				4740	4.12
3	UV	8.1	8	24	1500	1.10	8.1	5	0.5	2720	1.20
	b) RI				1460	1.10				2680	1.21

Tab. 3.2 (Fortsetzung)

4	UV	24.3	13	22	2980	1.11	12.2	6	0.2	5360	1.60
	RI				2930	1.11				6080	2.41

Polymerisation mit $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen. ^{a)} Rohprodukt; ^{b)} Gefälltes Polymer; * Aktivierung mit 1-Decen; ** Aktivierung mit 1-Octen. Bei den Ansätzen 1 und 4 war jeweils in der Precursorprobe und der Reaktionslösung bei Abbruch NMR-spektroskopisch kein unumgesetztes Monomer nachweisbar.

Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wurde ein oligomeres Polystyrolpräpolymer erzeugt. Man erhält gut charakterisierbare Produkte mit geringem Molekulargewicht. Gibt man zu einem Präpolymer mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1720$ g/mol *tert*-Butylacrylat zu, erhält man nach kurzer Reaktionszeit ein Polymer, das in der GPC-Messung keine Reste des Präpolymers mehr erkennen lässt (Tab. 3.2. Ansatz 1). Die Hauptfraktion dieses Produktes zeigt sowohl deutlich RI- als auch UV-Aktivität. Dieses ausgeprägte UV-Signal kann nur vom Polystyrolblock verursacht werden. Darüber hinaus tritt im Endprodukt eine zweite Fraktion mit deutlich höherem Molekulargewicht auf. Diese wird im UV-Detektor nahezu nicht registriert und ist auf einen Anteil von Homo-Poly-*tert*-butylacrylat zurückzuführen (Abb. 3.3).

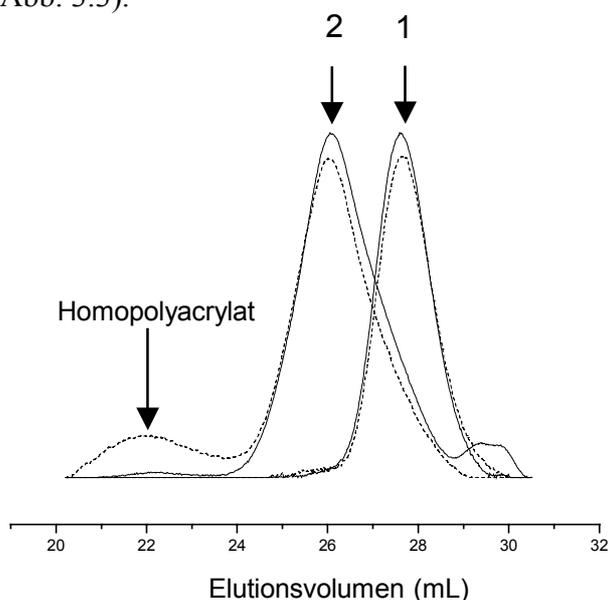


Abb. 3.3 GPC-Kurven des Precursors (1) und des Rohproduktes (2) aus Ansatz 1 (Tab. 3.2)(— UV-Signal, RI-Signal; normalisiert).

Nach Auflösen in wenig Toluol und erneutem Ausfällen, kann man aufgrund der Löslichkeit von Poly-*tert*-butylacrylat in Methanol die hochmolekulare Fraktion abtrennen. Man erhält ein Polymer, das in THF ein dem Präpolymer vergleichbares RI-Signal zeigt, in Toluol dagegen eine wesentlich geringere Signalintensität aufweist. Diese Verringerung der

Signalintensität lässt sich durch den Einbau von *tert*-Butylacrylat in das Polymer erklären. Dieses liefert aufgrund seines Brechungsindexinkrements in Toluol keinen Beitrag zum RI-Signal [10]. In der GPC-Kurve in Toluol kann eine niedermolekulare Schulter deutlich ausgemacht werden, die nicht umgesetztem Polystyrolpräpolymer zugeordnet werden kann. Betrachtet man die gesamte Verteilung einer vergleichbaren Probe (Ansatz 3, Tab. 3.2), findet man für eine Rohprobe deutliche Unterschiede in den Polydispersitäten, die aus dem RI- bzw. UV-Signal erhalten werden. Dieser Unterschied verschwindet nach dem Ausfällen aus Methanol.

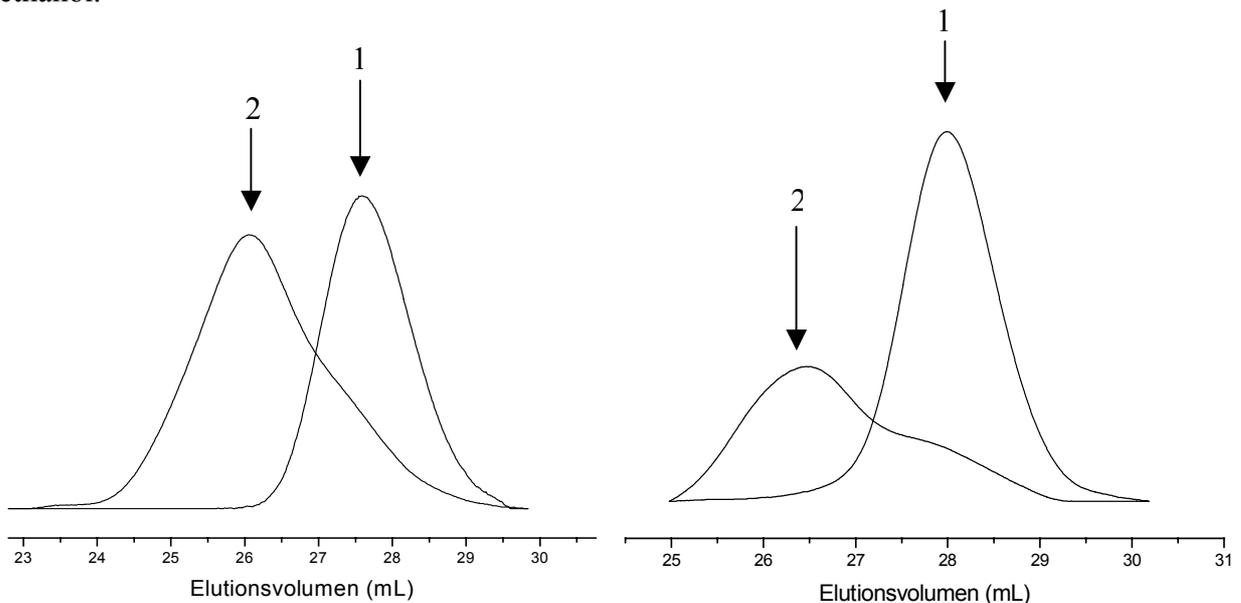


Abb. 3.4 GPC-Kurven des gefällten Polymers aus Ansatz 1 (Tab. 3.2) in THF (links) und Toluol (rechts) (1: Präpolymer, 2: Endprodukt); RI-Signale.

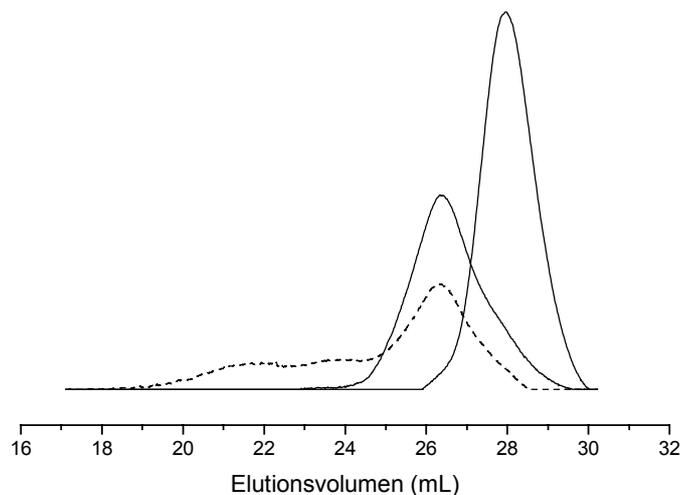


Abb. 3.5 GPC-Kurven des Präpolymers (—; rechts) und der Blockpolymere aus Ansatz 3a) (·····) und 3b) (—) Tab. 3.2; RI-Signale; 2 mg/mL.

Dieses Produkt zeigt im Protonen-NMR die typischen Signale sowohl des Polystyrols (Aromatenbereich) als auch des Poly-*tert*-butylacrylats (insbesondere das intensive Signal der *tert*-Butylgruppe). Legt man die Integrale der Methinprotonensignale zugrunde, ergibt sich ein Anteil von etwa 50 % Poly-*tert*-butylacrylat im Endprodukt.

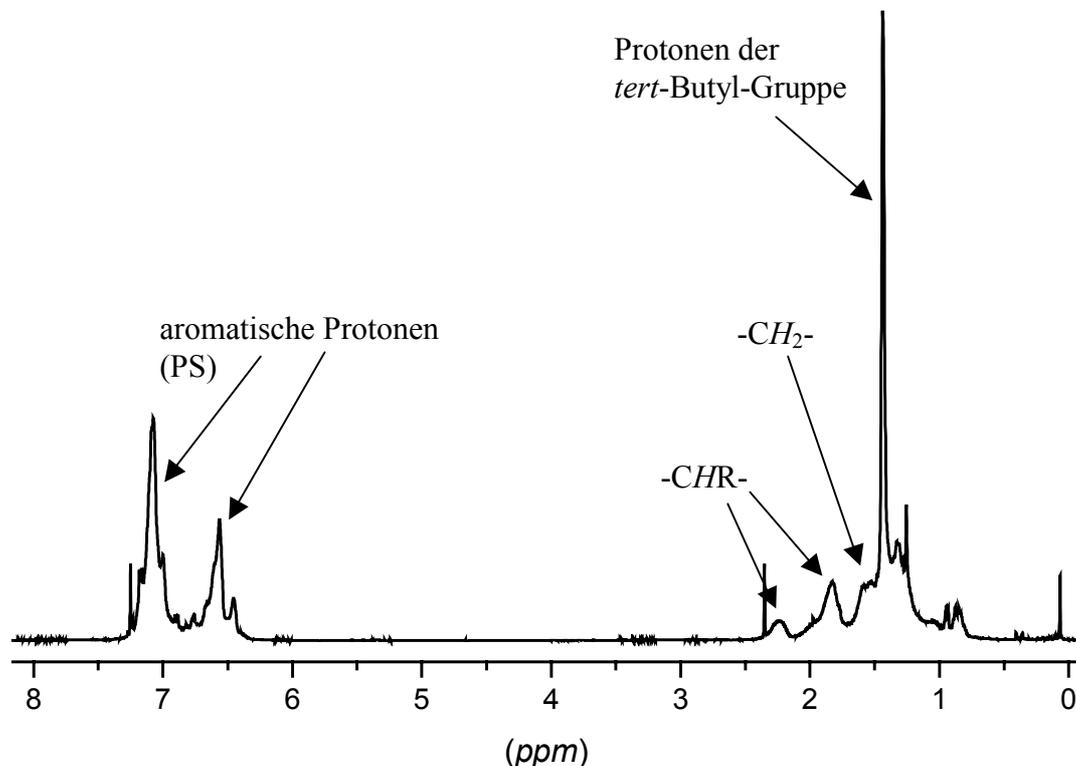


Abb. 3.6 ^1H -NMR-Spektrum des gefällten Produkts aus Ansatz 3 b) Tab. 3.2 (CDCl_3 , 25 °C).

Eine Probe des Blockpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht (Ansatz 2, Tab. 3.2) wurde für eine MALDI-TOF-Messung verwendet. Diese Messung zeigt eine Serie breiter und wenig intensiver Signale im Bereich von 3500 bis 5500 g/mol (Abb. 3.7). Unumgesetztes Präpolymer wäre im Bereich von 2000 bis 3000 g/mol zu erwarten, kann aber nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Abstände der Maxima der Signalgruppen liegen zwischen 100 und 108 g/mol und entspricht etwa dem Molekulargewicht von einer Einheit Styrol. Die einzelnen Signalgruppen haben eine Breite von etwa 30 g/mol. Es liegt wenig Literatur über die Charakterisierung von Copolymeren mittels MALDI-TOF vor, so dass ein Vergleich hier nicht möglich ist. Es ist allerdings bekannt, dass Polymethacrylate sich im Laserstrahl teilweise zersetzen, was zu einer Verminderung des gemessenen Molekulargewichts führt [11].

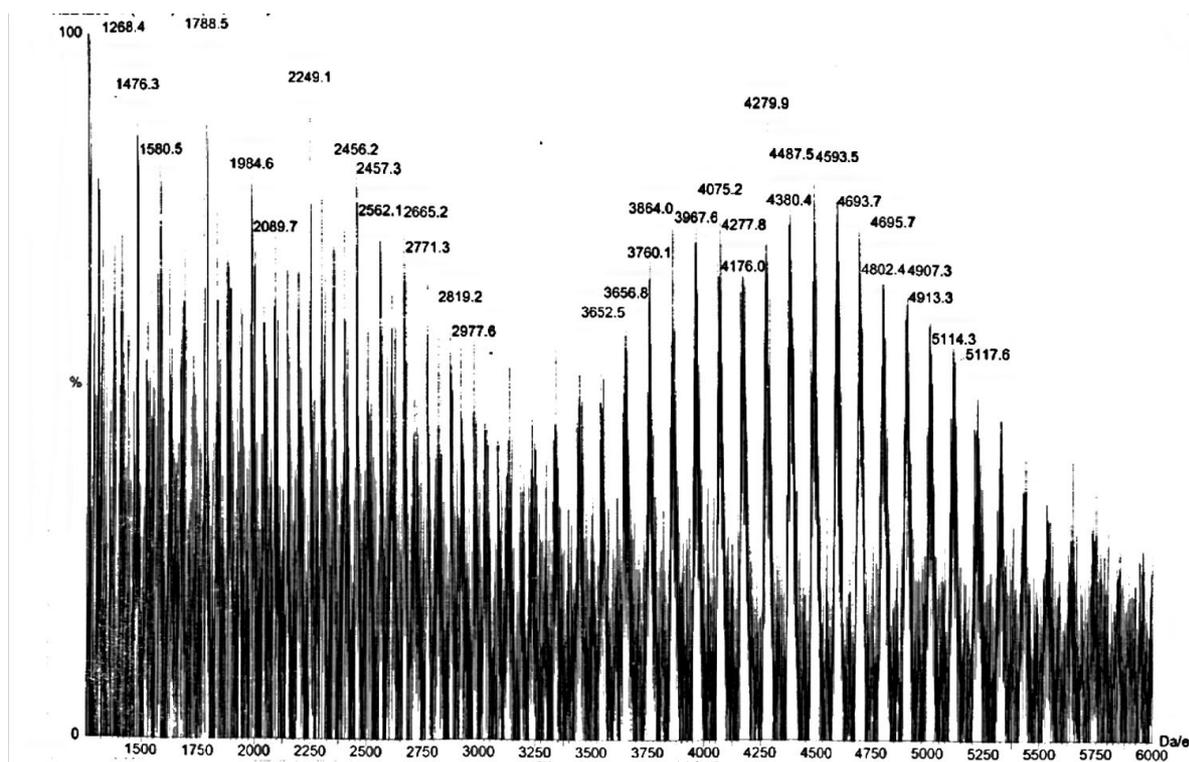


Abb. 3.7 MALDI-TOF-Spektrum des Blockpolymeren aus Ansatz 2, Tab. 3.2.

2.1.3 Variation des Styrolblocks

Gibt man zu kurzkettingen Polystyrol-Präpolymer *tert*-Butylacrylat zu, erhält man nach kurzer Reaktionszeit Polymere von geringem Molekulargewicht (Ansätze 5 a) und 6 a), Tab. 3.3) Diese Produkte zeigen eine breite Molekulargewichtsverteilung. Die Polymerisation verläuft unkontrolliert. Bei Zugabe einer großen Menge *tert*-Butylacrylat (Ansatz 5 a), Abb.) wird der gesamte Precursor umgesetzt und es bildet sich eine große Menge Homo-Poly-*tert*-butylacrylat. Gibt man dagegen nur einige Äquivalente Acrylat zu (Ansatz 6 a), Abb. 3.9), verbleibt ein Rest Homopolystyrol, während die Homopolyacrylatmenge gering ist. Das Peakmolekulargewicht (UV-Signal) steigt dabei von 1280 auf 3780 g/mol (Ansatz 5 a)) bzw. von 2960 auf 6370 g/mol. Das entspricht einem Anstieg auf das 2- bis 3-fache. Für das Blockcopolymer sind also etwa vergleichbare Blocklängen von Polystyrol und Poly-*tert*-butylacrylat zu erwarten.

Führt man die Reaktion mit längeren Precursoren durch, beobachtet man bei Zugabe vergleichbarer Äquivalentzahlen an *tert*-Butylacrylat ebenfalls einen Anstieg des Peakmolekulargewichts auf etwa das Doppelte. Da damit größere Mengen *tert*-Butylacrylat umgesetzt werden, spielt die Bildung von Homo-Poly-*tert*-butylacrylat hier nur eine geringe Rolle. Nach langen Reaktionszeiten für das Präpolymer (Ansatz 5 c), Tab. 3.3) ist die niedermolekulare Schulter im Endprodukt wesentlich stärker ausgeprägt (Abb. 3.10), d. h. ein

geringerer Teil des Präpolymers wurde umgesetzt. Dies ist, neben dem größeren *tert*-Butylacrylatverbrauch pro Kette, darauf zurückzuführen, dass die Polymerisation von Styrol im Laufe der Zeit zum Stillstand kommt (s. Kapitel II).

Tab. 3.3 Blockcopolymerisationen bei variierender Länge des Styrolblocks

Ansatz	Präpolymer					Blockcopolymer				
	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
5 UV	8.1	41	4	1250	1.04	8.1	56	1	4490	4.89
a) RI				1240	1.05				9280	2.87
5 UV	8.1	41	24	6590	1.14	8.1	50	1	12 370	1.31
b) RI				6490	1.14				15 800	23.50
5 UV	8.1	41	48	7880	1.14	8.1	51	1	11 500	1.40
c) RI				8020	1.14				13 600	7.33
6 UV	11.1	116	2	3300	2.00	5.4	19	0.1	5260	1.62
a)* RI				2880	1.52				7490	2.49
6 UV	11.1	116	6	15 500	1.08	5.4	19	0.1	24 200	1.21
b)* RI				15 600	1.08				24 200	1.57

Polymerisation mit [Y(η⁵: η¹-C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)(THF)(μ-H)₂]; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen. * [Y(η⁵: η¹-C₅Me₄SiMe₂NCMe₂Et)(THF)(μ-H)₂]; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Octen.

Insgesamt scheint mit steigendem Molekulargewicht des Präpolymers eine Tendenz zu relativ kürzeren Poly-*tert*-butylacrylatketten zu bestehen (Tab.3.4). Dabei ist kein Einfluss des Liganden des Initiatorkomplexes (*tert*-Butyl- bzw. *tert*-Pentylsubstituierte Amidogruppe) zu erkennen. Dieses Verhalten könnte jedoch ein Artefakt sein, da die Eichung der GPC gegen Polystyrol erfolgt.

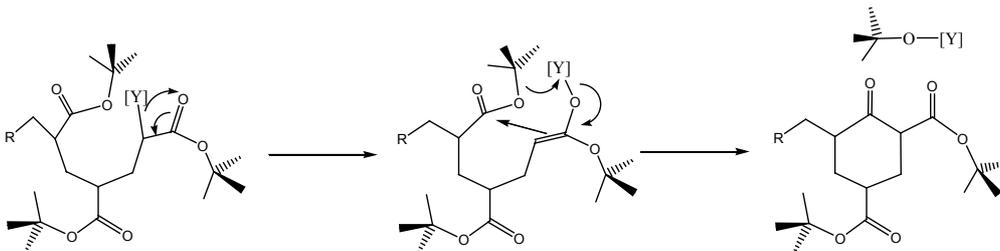
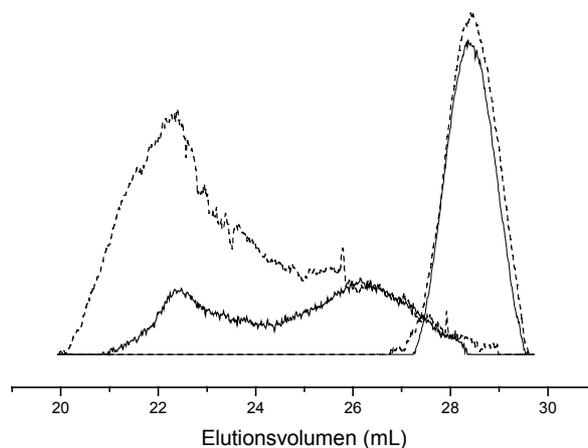
Tab. 3.4 Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymeren aus Tab. 3.3

Ansatz	M _p (UV) Präpolymer (g/mol)	M _p (UV) Endprodukt (g/mol)	M _p (End)/ M _p (Prä)
5 a)	1280	3780	2.95
5 b)	7790	16 610	2.13

Tab. 3.4 (Fortsetzung)

Ansatz	$M_p(\text{UV})$ Präpolymer (g/mol)	$M_p(\text{UV})$ Endprodukt (g/mol)	$M_p(\text{End})/$ $M_p(\text{Prä})$
5 c)	9240	18 580	2.01
6 a)	2960	6370	2.15
6 b)	17 700	34 000	1.66

Die Länge der Poly-*tert*-butylacrylatblöcke scheint durch Abbruchreaktionen beschränkt zu sein. Derartige Kettenabbrüche können durch *back-biting*-Reaktionen erfolgen, wie sie für anionische Acrylatpolymerisationen bekannt sind. Vergleichbare Deaktivierungsprozesse werden auch von YASUDA für Polymerisation mit Lanthanocenen berichtet. Sie verlaufen über eine Verschiebung des Metallzentrums auf einen Sauerstoff der Säuregruppe und die anschließende Umlagerung zu einem sechsgliedrigem Ring.

**Schema 3.4** Back-biting-Reaktion bei der Polymerisation von *tert*-Butylacrylat.**Abb. 3.8** GPC-Kurven eines kurzkettingen PS-Präpolymers (rechts) und des Rohprodukts nach Zugabe von *tert*-Butylacrylat (·····: RI-Signal, —: UV-Signal). Ansatz 6 a), Tab. 3.3.

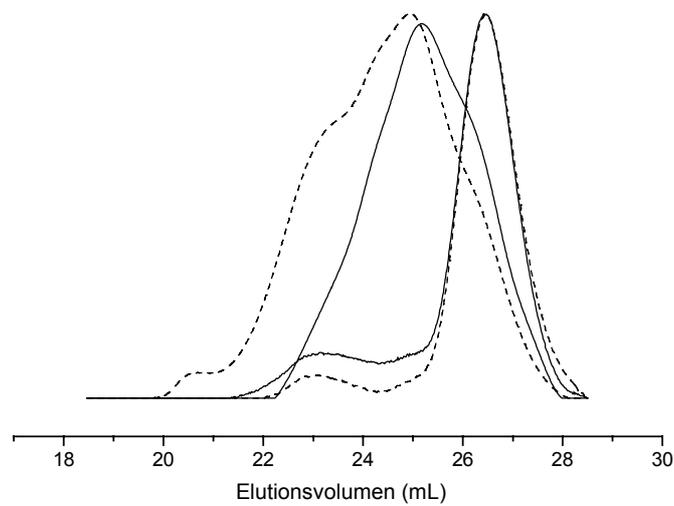


Abb. 3.9 GPC-Kurven eines PS-Präpolymers (rechts) und des Rohprodukts nach Zugabe von *tert*-Butylacrylat (·····: RI-Signal, —: UV-Signal; normalisiert). Ansatz 6 b), Tab. 3.3.

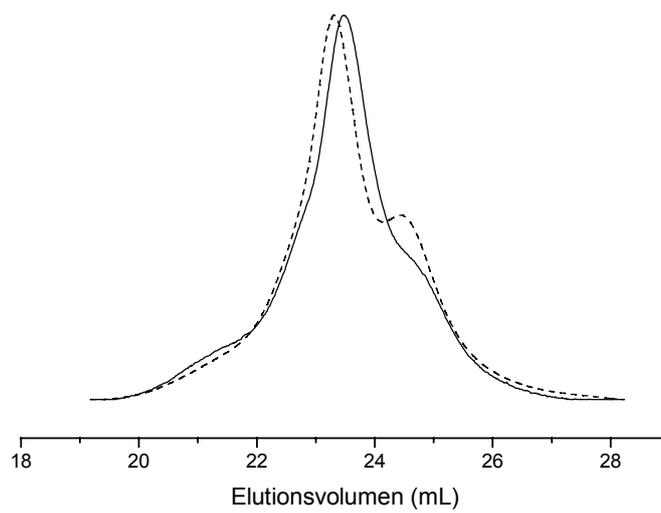


Abb. 3.10 GPC-Kurven von Blockcopolymeren nach langer Reaktionszeit des Präpolymers (·····: Ansatz 5 c), —: Ansatz 5 b), Tab. 3.3; RI-Signale; normalisiert).

2.1.4 Variation der Temperatur

Aufgrund der schnellen Reaktion und der Erwärmung der Polymerisationsmischung, liegt es nahe, die Polymerisation des Poly-*tert*-butylacrylatblocks unter Kühlung durchzuführen. Die Reaktion erfolgt bei -12 °C immer noch so schnell, dass das Wachstum der Ketten nicht beobachtet werden kann. Der Peak des UV-Signals der DSC-Messung liegt nach einer halben Stunde beim gleichen Molekulargewicht wie nach wenigen Minuten (Ansatz 13, Tab., Abb.3.11). Eine Abschwächung der niedermolekularen Schulter in der GPC-Kurve bei gleichzeitigem Anwachsen des höhermolekularen Anteils, weist darauf hin, dass noch weiteres Präpolymer umgesetzt und zusätzliches Homo-Poly-*tert*-butylacrylat gebildet wird. Diese Veränderungen sind nur geringfügig; die Polymerisation des *tert*-butylacrylats erfolgt also innerhalb kurzer Zeit.

Variiert man bei konstanter Präpolymerlänge die Reaktionstemperatur für die Bildung des *tert*-Butylacrylatblocks, findet man leichte Variationen in der Zusammensetzung der Produktmischung. Tendenziell wird unter Kühlung weniger Präpolymer umgesetzt und mehr Homo-Poly-*tert*-butylacrylat gebildet (Ansätze 7 a)-c) und 8 a) und b), Tab. 3.5, Abb. 3.12). Das Peakmolekulargewicht der Blockcopolymeren bleibt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis -20 °C unbeeinflusst.

Tab. 3.5 Blockcopolymerisationen bei verschiedenen Temperaturen

Ansatz	Präpolymer					Blockcopolymer				
	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
7 UV	8.1	47	24	7420	1.10	4.1	50	1	11 900	1.64
a) ¹ RI				7210	1.11				14 600	1.73
7 UV	8.1	47	24	7420	1.10	4.1	52	1	13 700	1.55
b) ² RI				7210	1.11				15 800	3.17
7 UV	8.1	47	24	7420	1.10	4.1	52	1	12 600	1.65
c) ³ RI				7210	1.11				15 500	2.11
8 UV	9.7	27	32	10 400	1.12	9.7	23	0.1	15 700	1.53
a) ^{4*} RI				10 300	1.12				17 700	1.60
8 UV	9.7	27	32	10 400	1.12	9.7	23	0.5	17 100	1.45
b) ^{4*} RI				10 300	1.12				18 200	1.70

Tab. 3.5 (Fortsetzung)

Ansatz	Präpolymer					Blockcopolymer				
	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
9 UV	9.7	54	3	2070	1.09	9.7	52	0.3	3540	1.96
a) ^{5*} RI				2190	1.14				4180	2.05
9 UV	9.7	54	3	2070	1.09	9.7	52	0.8	5560	2.33
b) ^{5*} RI				2190	1.14				11 800	2.90

Polymerisation mit $[Y(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Toluol; Aktivierung mit 1-Hexen.

* Aktivierung mit 1-Decen.

1) Raumtemperatur

2) 1 °C (Eisbad)

3) -17 °C (Eis/Kochsalzbad)

4) -12 °C (Eis/Kochsalzbad)

5) ca. -70 °C (Aceton/Trockeneis)

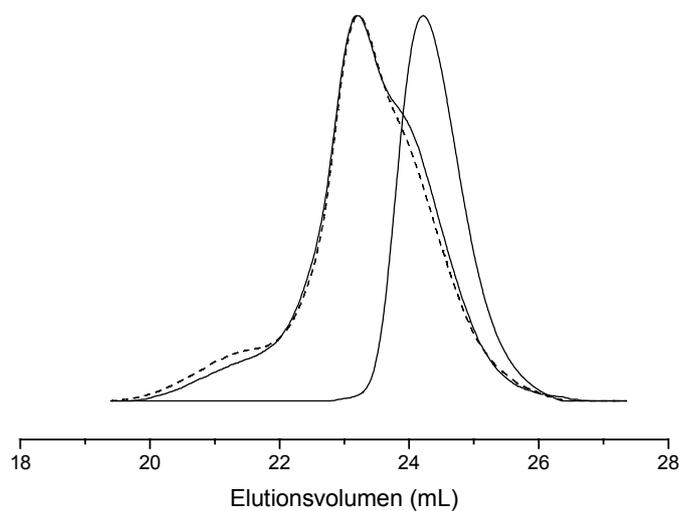


Abb. 3.11 GPC-Kurven eines PS-Präpolymers (rechts) und des Endprodukts nach 6 min (—) und 30 min (·····); RI-Signale (Ansatz 8 a) und b); normalisiert).

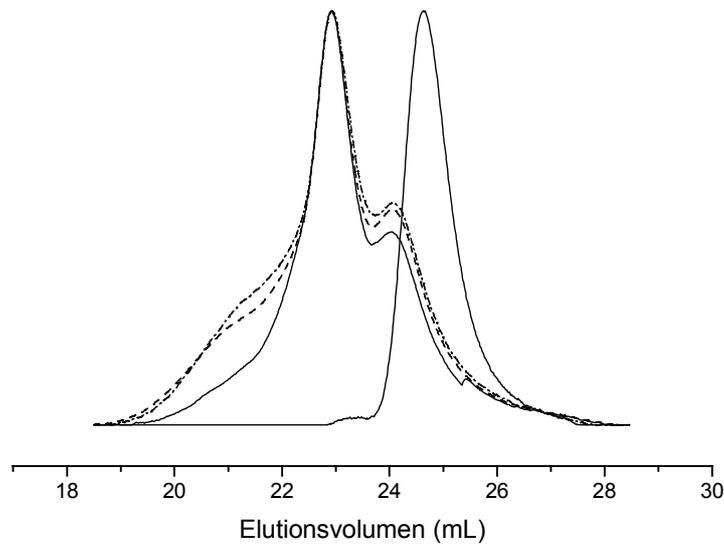


Abb. 3.12 GPC-Kurven eines PS-Präpolymers (rechts) und der bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Blockcopolymeren (RT (—), 1 °C(-----) und -17 °C (.....)); RI-Signale; normalisiert).

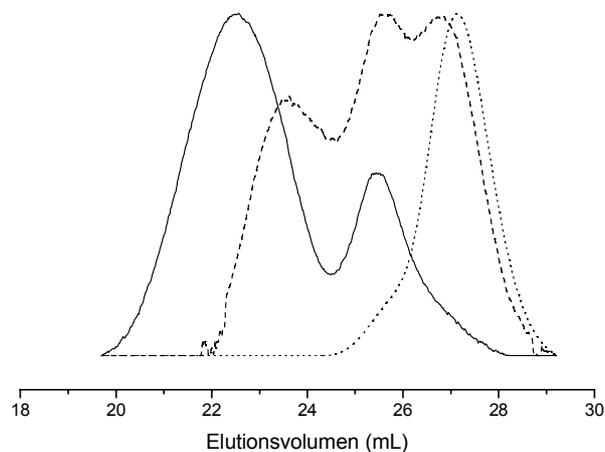


Abb. 3.13 GPC-Kurven eines PS-Präpolymers (.....) und des Produkts nach Zugabe von *tert*-Butylacrylat nach 20 min(-----) und 50 min (—) bei -70 °C. Ansätze 9 a) + b), Tab. 3.3 (RI-Signale; normalisiert).

Erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen (-70 °C; Ansatz 9 Tab. 3.5) lässt sich die Bildung sowohl des Poly-*tert*-butylacrylatblockes als auch des Homo-Poly-*tert*-butylacrylats anhand der GPC-Messungen genauer verfolgen. Eine Probe der Polymermischung nach kurzen Reaktionszeiten zeigt alle drei Fraktionen (beide Homopolymere und das

Blockcopolymer) nebeneinander. Später verschwindet das Präpolymer vollständig (Abb. 3.13). Die Blocklängenverhältnisse sind sowohl bei kurz- als auch bei langkettigen Präpolymeren niedriger als bei höheren Temperaturen (Tab. 3.6). Möglicherweise spielt die bei derart niedrigen Temperaturen recht hohe Viskosität der Polymerisationslösung eine entscheidende Rolle für die Länge der Poly-*tert*-butylacrylatblöcke.

Tab. 3.6 Blocklängenverhältnisse der Polymere aus Tab. 3.5

Ansatz	M_p(UV) Präpolymer (g/mol)	M_p(UV) Endprodukt (g/mol)	M_p(End)/M_p(Prä)
7a)	12 050*	23 030	1.91
7b)	12 070*	22 880	1.90
7c)	11 970*	22 750	1.90
8b)	23 270	11 550	2.01
9b)	2 200	5 170	2.60

* Aus den Resten des Präpolymers im Endprodukt.

2.1.5 Variation der Acrylatmenge

Gibt man zu einem Polystyrolpräpolymer unterschiedliche Mengen *tert*-Butylacrylat zu, um unterschiedlich lange Poly-*tert*-Butylacrylatblöcke zu erhalten, beobachtet man die Entstehung breit verteilter Produkte (Tab. 3.7). Bei Präpolymeren unterschiedlicher Länge tritt im Wesentlichen der gleiche Effekt auf. Vergleicht man Produkte, die mit gleichen Präpolymeren aber unterschiedlichen *tert*-Butylacrylatmengen erzeugt wurden, findet man eine Zunahme des RI-Signals im hochmolekularen Bereich. Diese entspricht der vermehrten Bildung des Poly-*tert*-butylacrylats (Abb. 3.14). Bei langkettigen Präpolymeren, zeigt sich außerdem, dass eine erhöhte *tert*-Butylacrylatzugabe zu höheren Präpolymerumsätzen führt (erkennbar an der geringeren Intensität des UV-Signals des Präpolymers im Vergleich zum Blockcopolymeren).

Gibt man nur eine geringere Menge *tert*-Butylacrylat zu als Styrol (Ansatz 11), wird nur ein Teil des Präpolymers umgesetzt und die Entstehung von Poly-*tert*-butylacrylat ist in den GPC-Kurven nicht zu erkennen (Abb. 3.15). Die Länge der entstandenen Poly-*tert*-butylacrylatblöcke ist in diesem Fall weit größer, als es der geringen *tert*-Butylacrylatmenge entspräche.

Tab. 3.7 Blockcopolymerisationen bei Variation der *tert*-Butylacrylatmenge

Ansatz	Präpolymer					Blockcopolymer				
	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
3 UV	8.1	8	24	1500	1.10	8.1	5	0.5	3010	1.15
a) RI				1460	1.10				3130	1.11
3 UV	8.1	8	24	1500	1.10	8.1	8	0.5	2890	1.14
c) RI				1460	1.10				2980	1.15
3 UV	8.1	8	24	1500	1.10	8.1	16	0.5	3100	1.19
d) RI				1460	1.10				4760	4.12
10 UV	4.1	109	148	8230	1.14	4.1	22	24	10 100	1.49
a) RI				8460	1.16				11 100	6.48
10 UV	4.1	109	148	8230	1.14	4.1	44	24	10 400	1.50
b) RI				8460	1.16				11 300	10.86
10 UV	4.1	109	148	8230	1.14	4.1	72	24	12 400	1.52
c) RI				8460	1.16				17 900	17.83
11 UV	2.4	157	43	59 800	1.18	2.4	42	0.2	72 600	1.37
* RI				54 300	1.16				65 400	1.37

Polymerisation mit $[Y(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Toluol; Aktivierung mit 1-Hexen.
 *Aktivierung mit 1-Decen.

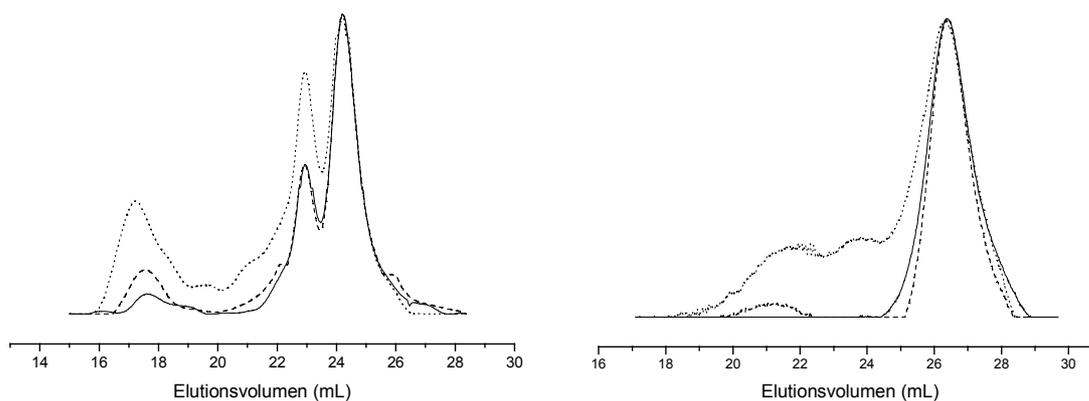


Abb. 3.14 Polymere nach Zugabe unterschiedlicher Mengen *tert*-Butylacrylat. Links: Ansatz 10 a) (—), b) (-----) und c) (·····); rechts Ansatz 3 a) bis c) (Markierung analog)(RI-Signale der GPC-Kurven; normalisiert).

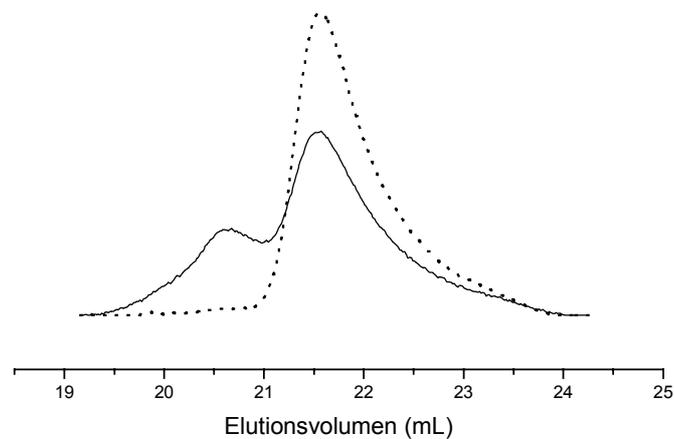


Abb. 3.15. Verhalten bei *tert*-Butylacrylatüberschuß und langkettigem Präpolymer (Ansatz 11; RI-Signale der GPC-Kurven; Precursor (·····) und Endprodukt (—)).

2.1.6 Verdünnung

Hohe Umsätze von Styrol in konzentrierter Lösung führen bereits zur Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung. Nach Zugabe des *tert*-Butylacrylats steigt diese sehr schnell weiter an. Da der Abbruch des Kettenwachstums der Poly-*tert*-butylacrylat-Blöcke ein statistischer Prozess ist, könnte eine Veränderung der Verdünnung, und damit der Viskosität, zur Einstellung der Blocklänge geeignet sein.

Verdünnt man einen Teil der Reaktionslösung vor der Zugabe des Acrylats auf die Hälfte der Präpolymerkonzentration, entspricht das Peakmolekulargewicht des entstehenden Blockpolymeren exakt demjenigen der unverdünnten Vergleichsprobe (Abb. 3.16). Unterschiede im gemessenen Molekulargewicht der gesamten Probe (Ansatz 5 a-f), Tab. 3.3 und 3.8) sind auf Veränderungen in der Verteilung der Fraktionen zurückzuführen. Bei höherer Verdünnung steigt der Anteil des unumgesetzten Präpolymers. Dieser Effekt kann durch geringfügige Verunreinigungen im Lösungsmittel verursacht werden. Eine alternative Erklärung des beobachteten Verhaltens wäre, dass die Verdünnung die Erstinsertion des *tert*-Butylacrylats verlangsamt, aber wenig Einfluss auf die Polymerisation hat.

Tab. 3.8 Polymerisation in Verdünnung

Ansatz	Präpolymer					Blockcopolymer				
	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
5 UV	8.1	41	4	1250	1.04	4.1	52	1	5530	8.06
d) RI				1240	1.05				17 800	38.07
5 UV	8.1	41	24	6590	1.14	4.1	52	1	10 900	1.43
e) RI				6490	1.14				14 400	24.49
5 UV	8.1	41	48	7880	1.14	4.1	56	1	11 700	1.40
f) RI				8020	1.14				14 500	17.89
12 UV	12.2	48	48	13 200*	1.03*	2.0	81	0.1	17 700	1.28
RI				12 900*	1.03*				17 600	1.28

Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; Toluol; Aktivierung mit 1-Hexen.

* Abschätzung aus den Resten des Precursors im Endprodukt.

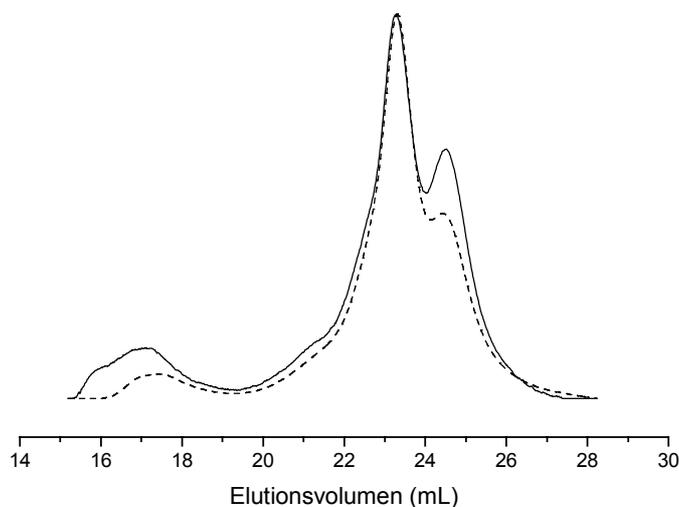


Abb. 3.16 Polymerisation des *tert*-Butylacrylatblocks in der Präpolymerlösung (·····) und in Verdünnung (—); RI-Signale der GPC-Kurven (Ansatz 5 c) und f))(normalisiert).

Auch durch stärkere Verdünnung (Ansatz 11, Tab. 3.8), lässt sich keine signifikante Veränderung in der Relation der Blocklängen beobachten (Tab. 3.9), während der Anteil des unumgesetzten Präpolymers weiter zunimmt

Tab. 3.9 Blocklängenverhältnisse bei Polymerisation des Acrylatblocks in verdünnter Lösung.

Ansatz	M_p(UV) Präpolymer (g/mol)	M_p(UV) Endprodukt (g/mol)	M_p(End)/ M_p(Prä)
5 d)	1280	3780	2.95
5 e)	7790	16 610	2.13
5 f)	9240	18 580	2.01
12	14 430*	29 000	2.01

* Aus den Resten des Präpolymers im Endprodukt.

2.1.7 Unlösliche Anteile

Ein regelmäßig auftretendes Problem bei der Darstellung von acrylathaltigen Blockcopolymeren nach der hier beschriebenen Methode ist das Entstehen unlöslicher Anteile. Sie sind in THF, Chloroform und Ethylacetat quellbar. Diese Polymere können große Anteile der gesamten Ausbeute ausmachen (Tab. 3.10). Unter Bedingungen, bei denen eine große Menge Acrylat bei Raumtemperatur zu einer konzentrierten Precursorlösung zugegeben wird, lässt sich schließlich mit Ethylacetat kein lösliches Produkt mehr extrahieren. Die entstehenden unlöslichen Produkte zeigen in gequollenem Zustand im ¹H-NMR-Spektrum sowohl die Signale von Polystyrol als auch diejenigen von Poly-*tert*-butylacrylat (Abb. 3.17). Sie haben im Vergleich mit den löslichen Anteilen einen höheren Polyacrylatgehalt, wie sich anhand der Verringerung der Intensität der NMR-Signale der Methinprotonen im löslichen Produkt im Vergleich zum Rohprodukt zeigen lässt (Abb. 3.18).

Tab. 3.10 Unlösliche Anteile bei der Blockpolymerisation (nach Extraktion mit Ethylacetat)

Ansatz	[I]₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	[I]₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	T (°C)	t(2) (h)	M_n × 10⁻³ (g/mol)	D	Unlöslicher Anteil (%)
13 RI	26.8	58	6	26.8	12	25	1	19.5	1.36	15
14 RI	48.7	43	2*	16.2	37	-5	0.7	10.4	2.15	7
15 RI	38.9	26	2	38.9	72	-15	1	14.1	13.98	40
16 RI	4.5	440	26	4.5	104	25	0.1	n. d.	n. d.	100

Polymerisation mit [Y(η⁵-C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)(THF)(μ-H)]₂; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen. * Polymerisation bei 35 °C.

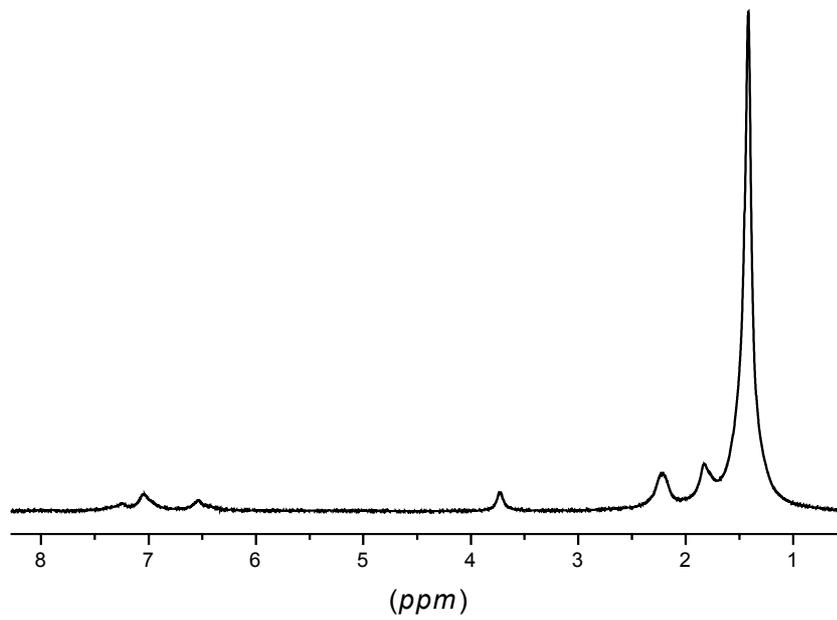


Abb. 3.17 ¹H-NMR-Spektrum des unlöslichen Polymers aus Ansatz 14, Tab. 3.10 (in CDCl₃ gequollen, 25 °C).

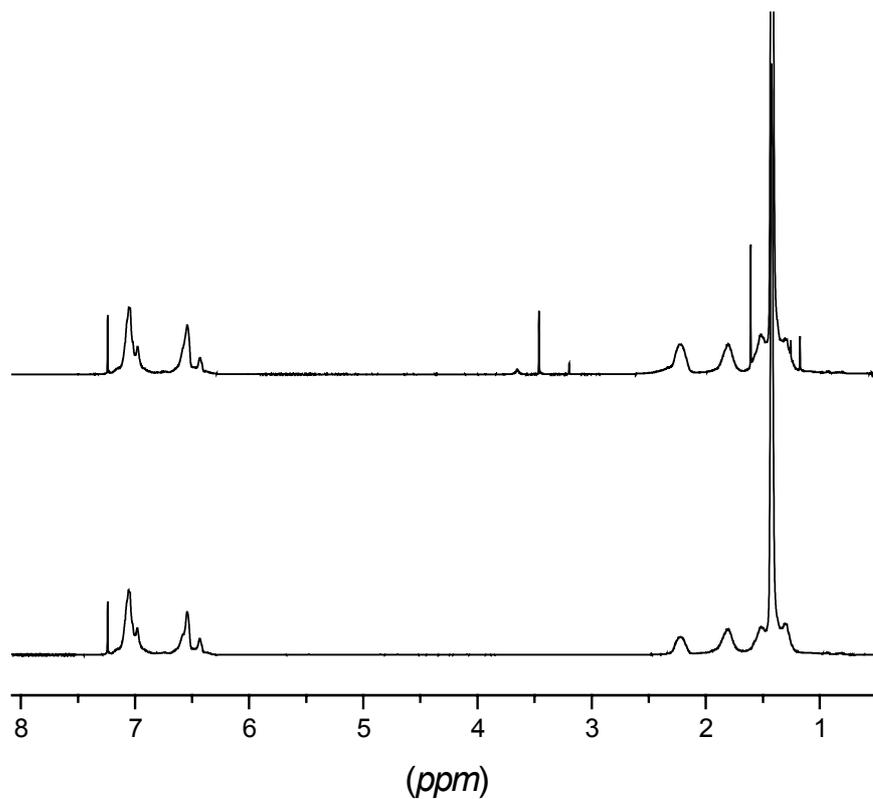
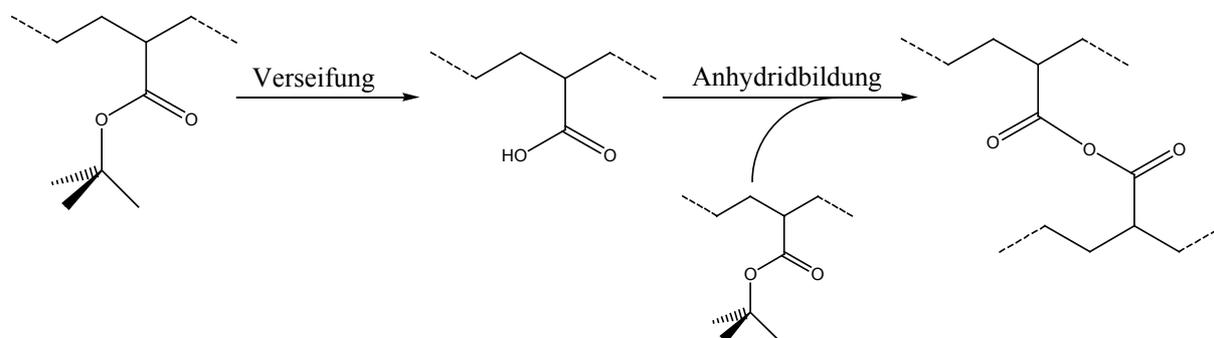


Abb. 3.18 ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts (oben) und der löslichen Fraktion des Polymers aus Ansatz 13, Tab. 3.10 (in CDCl₃, 25 °C).

Es handelt sich bei diesen Produkten möglicherweise um vernetzte Polymere. Die Art der Vernetzung ließ sich dabei nicht feststellen. Jedoch treten bei der Verseifung von Poly(styrol-*block-tert*-butylacrylatacrylat) ebenfalls unlösliche Produkte auf. TEYSSIE et al. führen diese auf die mögliche Bildung von Säureanhydridbrücken zurück (Schema 3.5) [5 a),13].



Schema 3.5 Verseifung und Anhydridbildung an Poly-*tert*-Butylacrylat.

Kommt es beim Abbruch der Reaktion zur Verseifung großer Anteile des *tert*-Butylacrylats, ist auch eine physikalische Vernetzung denkbar. Die entstandenen Polyacrylsäuresegmente könnten in diesem Fall unlösliche Phasen bilden. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch ein sehr ausgeprägtes Signal der *tert*-Butylgruppe zu erkennen ist, scheint die Hydrolyse großer Anteile der Estergruppen unwahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit wäre die Vernetzung durch Komplexierung des in der Reaktion vorhandenen Metalls. Derartige Gelbildung tritt auch während der Polymerisation von β -Butyrolacton (siehe Kapitel IV) auf. Obwohl aus den untersuchten Fällen keine klare Abhängigkeit der Bildung unlöslicher Produkte von bestimmten Reaktionsparametern zu erkennen ist, zeigen sich Trends. Sowohl bei höherer Temperatur während der Polymerisation des *tert*-Butylacrylats, als auch bei Zugabe großer Mengen von *tert*-Butylacrylat bildet sich tendenziell ein großer unlöslicher Anteil. Beide Fälle lassen sich vermutlich auf das Aufheizen der Reaktionsmischung und den damit verbundenen Verlust der Reaktionskontrolle zurückführen.

2.1.8 Verseifungsversuche

Aufgrund der großen Unterschiede der Signalintensitäten von Poly-*tert*-butylacrylat und Polystyrol sowohl im UV- als auch im RI-Detektor, ist die Interpretation der GPC-Kurven schwierig. Es ist daher nicht auszuschließen, dass ein engverteiltes Polyacrylat und ein in Molekulargewicht und Polydispersität vergleichbares Polystyrol sich so überlagern, dass sie nicht von einem Blockcopolymeren zu unterscheiden sind. Unter den Bedingungen der

Blockcopolymerisation entstehende Anteile von Homopolyacrylat können meist am unterschiedlichen Verlauf der Messkurven unterschieden werden. Es ist auch auszuschließen, dass die Entstehung des höhermolekularen Anteils in der UV-Kurve auf eine Fortsetzung der Styrolpolymerisation zurückzuführen ist. Zum einen ist die Copolymerisation bei gleichzeitiger Zugabe der Monomere nicht möglich und führt zu reinem Poly-*tert*-butylacrylat. Außerdem wird die Bildung der neuen Fraktion auch beobachtet, wenn die Polymerisation bereits vollständig erfolgt ist.

Es besteht die Möglichkeit, dass bei Zugabe des Acrylats Oxidationsprozesse auftreten, die zu einer Kopplung zweier Polystyrolketten führen. Dies würde zu einer Polystyrolfraktion mit etwa doppeltem Molekulargewicht führen. Daher ist das Verhalten der Polymere unter verseifenden Bedingungen, die Homopolystyrol nicht angreifen, interessant.

Die Verseifung einer Reihe von Polymeren mit halbkonzentrierter Salzsäure führt innerhalb eines Tages zur Bildung unlöslicher Anteile. Diese Produkte sollten zum einen Polyacrylsäure, zum anderen auch Poly(styrol-*b*-acrylsäure) sein, die in den zur Verseifung verwendeten Lösungsmitteln nicht löslich sind (ggf. Anhydridbildung, *vide supra*). Das Blockpolymere könnte dabei, abhängig vom Molekulargewicht, im Lösungsmittel Mizellen bilden. Diese sollten jedoch groß genug sein, um bei der Filtration abgetrennt zu werden. Nach dem Abtrennen dieser Anteile zeigen die löslichen Polymere typischerweise eine Verringerung des Molekulargewichts (Tab. 3.11).

Tab. 3.11 Polymerisationen für die Verseifung

Ansatz	[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/[I]	t(1) (h)	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/[I]	t(2) (h)	M _n × 10 ⁻³ (g/mol)	D
17 UV	8.1	41	18	6.6	96	1	37.8	3.02
RI							36.2	7.14
18 UV	8.3	125	16	4.6	18	0.1	31.0	1.60
RI							31.0	1.59

Polymerisation mit [Y(η⁵: η¹-C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)(THF)(μ-H)₂]; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen.

Die GPC-Kurven der löslichen Anteile zeigen das Verschwinden vorhandener Anteile von Homo-Poly-*tert*-Butylacrylat an (Abb. 3.20). Darüber hinaus ist eine deutliche Verminderung der Signale des höhermolekularen Anteils zu erkennen. Eine Wiederholung der Prozedur führt dann zu einer weiteren Verringerung. Bei einer Probe mit nur geringem Anteil des

Blockpolymeren verschwindet dieser Anteil vollständig (Abb. 3.19). Dieses Verhalten wird gleichermaßen mit dem UV- wie mit dem RI-Detektor beobachtet, so dass ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei der untersuchten Fraktion um reines Polystyrol oder eine Überlagerung der Homopolymere handelt.

Tab. 3.12 Resultate der Verseifung

Ansatz		M_n $\times 10^{-3}$ (g/mol)	M_p (1) $\times 10^{-3}$ (g/mol)	M_p (2) $\times 10^{-3}$ (g/mol)	D
17 ^{a)}	UV	37.8	65.5	35.9	3.02
	RI	36.2	66.5	35.3	7.14
17 ^{b)}	UV	21.7	63.7	33.4	1.88
	RI	20.6	62.0	32.9	1.95
17 ^{c)}	UV	17.5	57.2*	31.8	2.00
	RI	16.2	55.0*	30.9	1.90
18 ^{a)}	UV	31.0	76.5*	48.2	1.60
	RI	31.0	74.9*	47.2	1.59
18 ^{b)}	UV	27.3	-	44.2	1.37
	RI	26.7	-	43.3	1.39

^{a)} Vor Verseifung.

^{b)} Nach erstem Verseifungsdurchlauf.

^{c)} Nach zweitem Verseifungsdurchlauf.

* Unsicher, da nur schwach ausgeprägt.

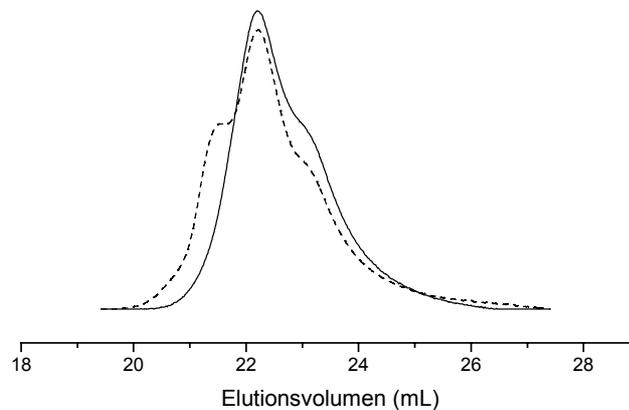


Abb. 3.19 GPC-Kurven des Polymeren aus Ansatz 15 vor (·····) und nach (—) der Verseifung (RI-Signale).

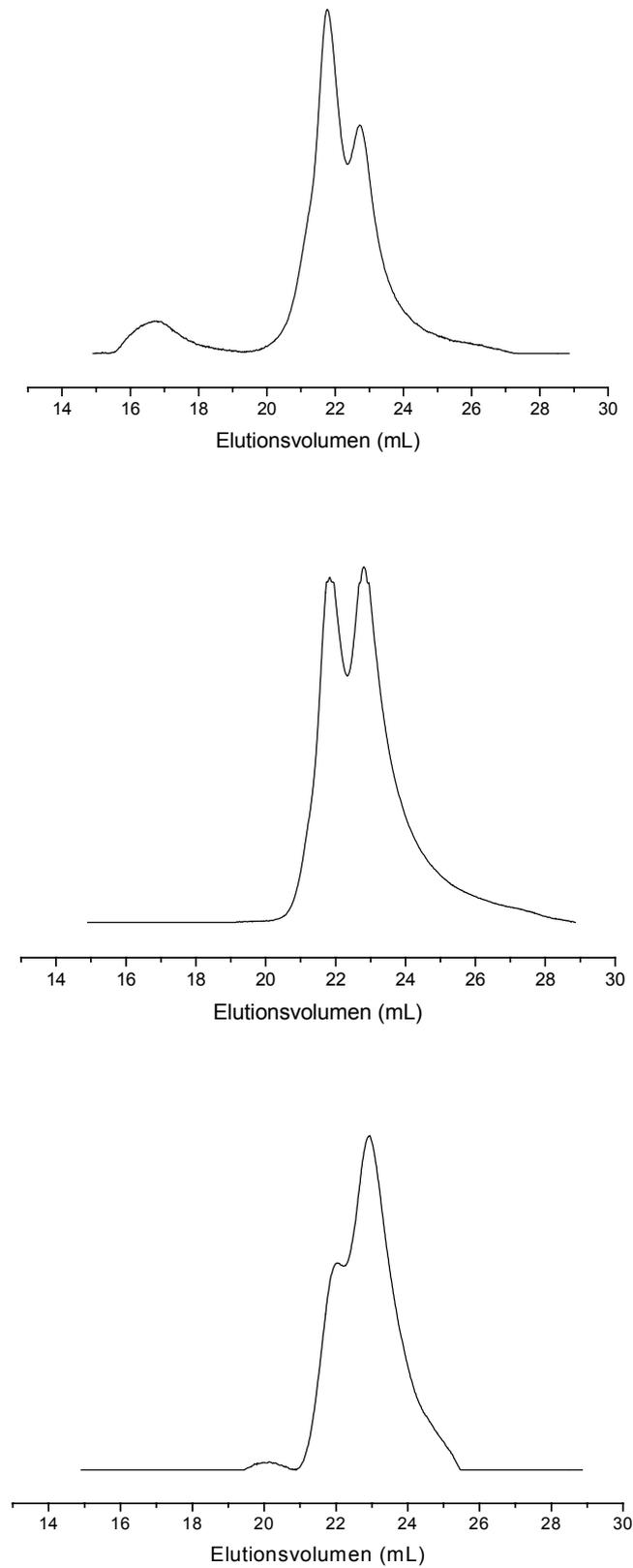


Abb. 3.20 GPC-Kurven des Polymeren aus Ansatz 14 vor der Verseifung (oben), nach dem ersten (Mitte) und zweiten (unten) Verseifungsversuch (RI-Signale).

2.1.9 Mikroskopie an Blockcopolymeren

Zur Untersuchung des mikroskopischen Verhaltens der Blockcopolymeren bieten sich zwei Verfahren besonders an: die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die *Atomic Force Microscopy* (AFM) [14]. AFM-Untersuchungen an einer Probe aus Blockcopolymeren, dem Präpolymer und dem Homo-Poly-*tert*-Butylacrylat (Abb. 3.21) aus verschiedenen Lösungsmitteln ergeben Resultate, die stark von der Löslichkeit der Blöcke im gewählten Lösungsmittel abhängen. So findet man für Proben, die aus Ethylacetat bzw. THF, die jeweils gute Lösungsmittel für beide Blöcke darstellen, auf den Träger aufgebracht wurden, keine erkennbaren Strukturen. Bereitet man die Probe dagegen in Cyclohexan vor, das ein gutes Lösungsmittel für den *tert*-Butylacrylatblock aber ein schlechtes für den Polystyrolblock darstellt, bilden sich annähernd runde, aber auf der Trägeroberfläche flachgedrückte Strukturen („Spiegelei-Effekt“), die auf die Ausbildung von Mizellen im Lösungsmittel zurückzuführen sind (Abb. 3.22). Diese Strukturen zeigen eine relative breite Verteilung bezüglich ihrer Radien, liegen jedoch in der Größenordnung, die für derartige mizellare Strukturen zu erwarten ist.

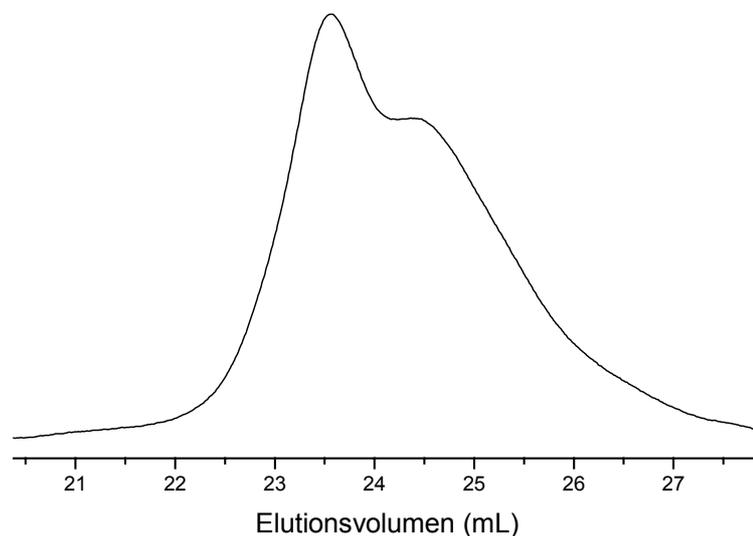
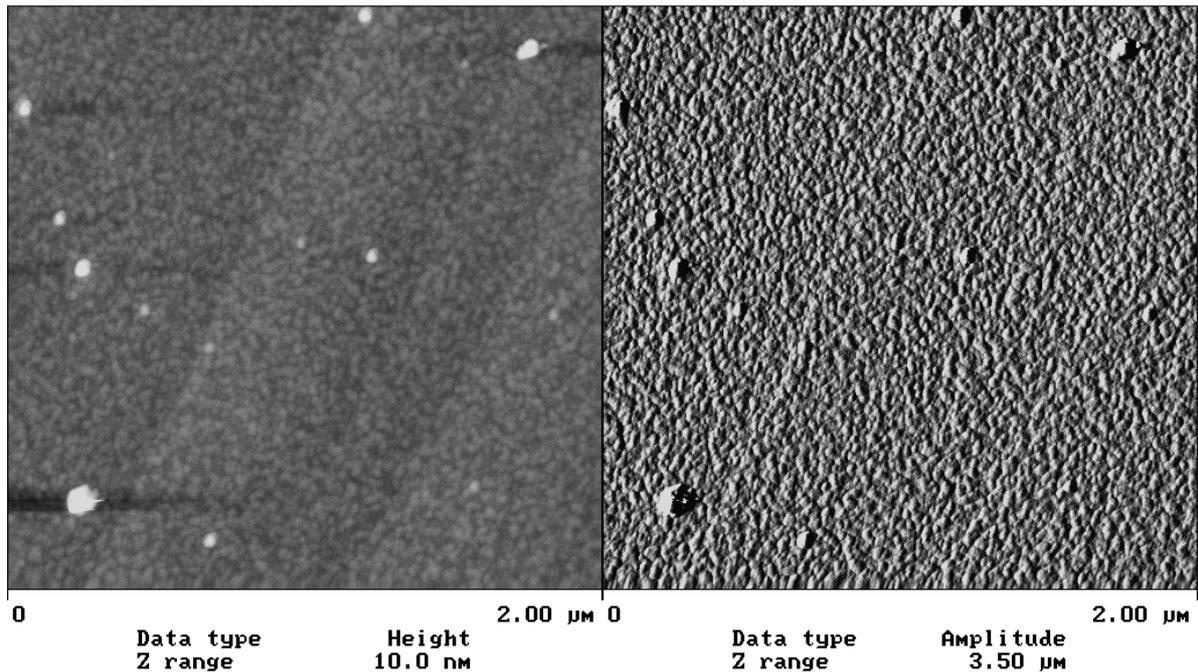


Abb. 3.21. GPC-Kurve des für die AFM-Untersuchung verwendeten Blends (RI-Signal).

$$M_n = 9400, D = 1.68.$$



4899ch. a

Abb. 3.22 AFM-Aufnahme des Blends aus dem Blockcopolymeren und beiden Homopolymeren (Polystyrol-Präpolymer und Poly-*tert*-butylacrylat; siehe Abb. 3.21) auf Graphit. Höhenbild (links) und Amplitude (rechts).

Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop an einem Poly(styrol-*b-tert*-butylacrylat) mit einem molekulargewicht von etwa 20 000 g/mol (Abb. 3.23) zeigen tendenziell dieselben Effekte. Eine Aufnahme eines Blockcopolymeren aus Ethylacetat zeigt eine unstrukturierte Fläche, während sich hier für die Aufnahme aus Cyclohexan deutlich Mizellen mit einer engen Verteilung der Radien bilden (Abb. 3.24). Neben den Mizellen zeigt sich hier auch ein heller Bereich, der auf das in der Probe vorhandene Homopolymer zurückzuführen ist, das unter den Messbedingungen einen Film bildet.

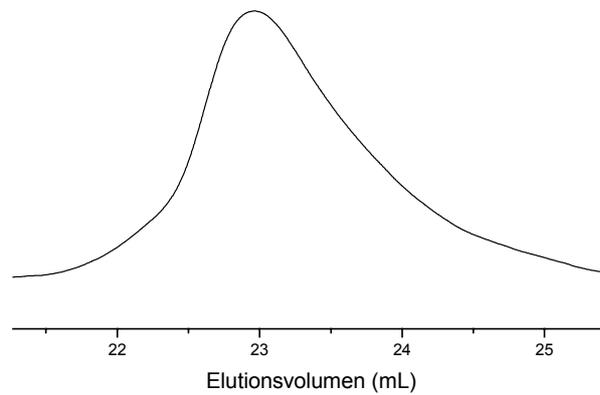


Abb. 3.23 GPC-Kurve des für die TEM-Aufnahme in Abb. 3.24 verwendeten Polymers (RI-Signal). $M_n = 21\,700$, $D = 1.26$.

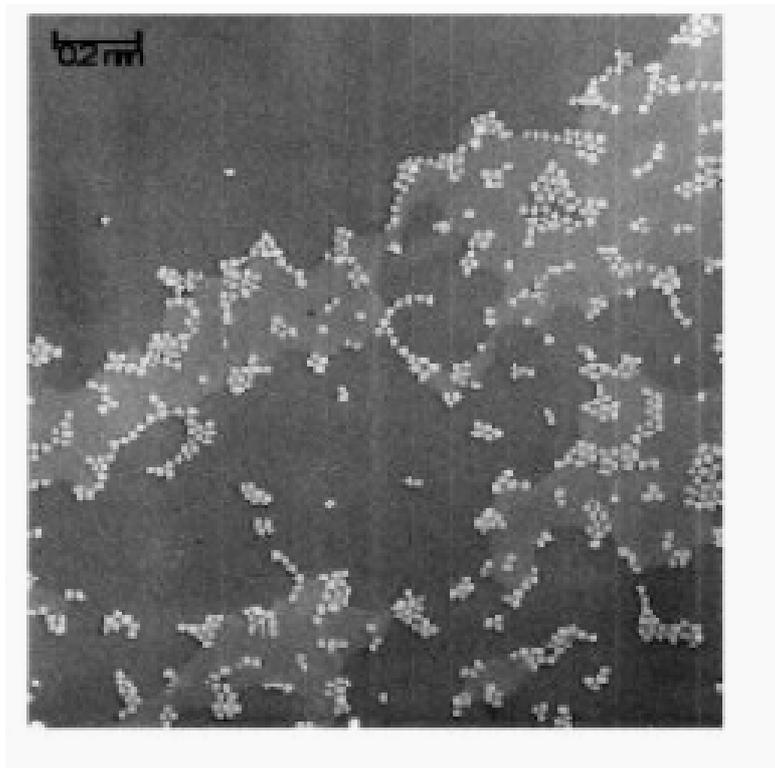


Abb. 3.24 TEM-Aufnahme des Blockpolymeren aus Abb. 3.23.

Das Phasenverhalten von Blends aus Homopolymeren und Blockcopolymeren ist kompliziert und von einer Reihe von Faktoren abhängig. Neben der Zusammensetzung des Blends spielen auch die Längenverhältnisse der Blöcke untereinander sowie der Blöcke zu den Homopolymeren eine Rolle. Es ist bekannt, dass in Blends, in denen die Länge der

Homopolymerketten größer ist als die der Blockcopolymeren, Makrophasenseparation auftritt [15].

Aufnahmen einer Probe, die aus einer Mischung des Präpolymers mit dem Blockcopolymeren und Poly-*tert*-butylacrylat besteht (Abb. 3.25), zeigen Phasenseparation. Man erkennt bei einer Vergrößerung von 1:30 000, dass zumindest eine helle (Poly-*tert*-butylacrylat) und eine dunkle (Polystyrol) Phase vorliegen (Abb. 3.26). Die Größe der hier gefundenen Phasen liegt bei etwa 0.1-0.2 μm und damit im Bereich der Werte, die HELLMANN für vergleichbare Systeme aus Polymethylmethacrylat und Styrol-Methacrylat-Blockpolymeren beschreibt [16]. Eine weitere Vergrößerung der Probe lässt erkennen, dass die dunkle Phase nicht gleichmäßig ist. Sie besteht aus Anteilen, die in der Aufnahme grau erscheinen und einem nahezu schwarzen, fein dispergierten Anteil. Die grauen Bereiche können dabei dem Blockpolymeren zuzuordnen sein.

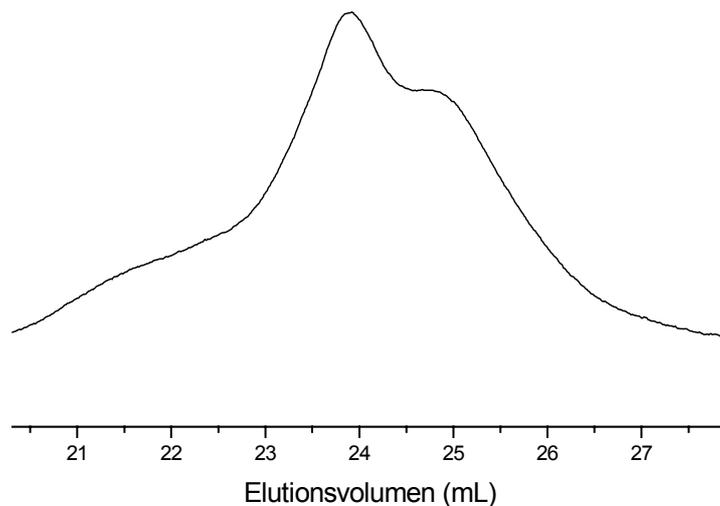


Abb. 3.25 GPC-Kurve des für die TEM-Aufnahmen in Abb. 3.25 und 3.26 verwendeten Polymers (RI-Signal). $M_n = 10\ 130$, $D = 2.02$. Der zentrale Peak ist dem Blockcopolymeren zuzuordnen; die Schulter rechts geht auf das Polystyrolpräpolymer zurück, die Schulter links ist Homo-Poly-*tert*-butylacrylat.

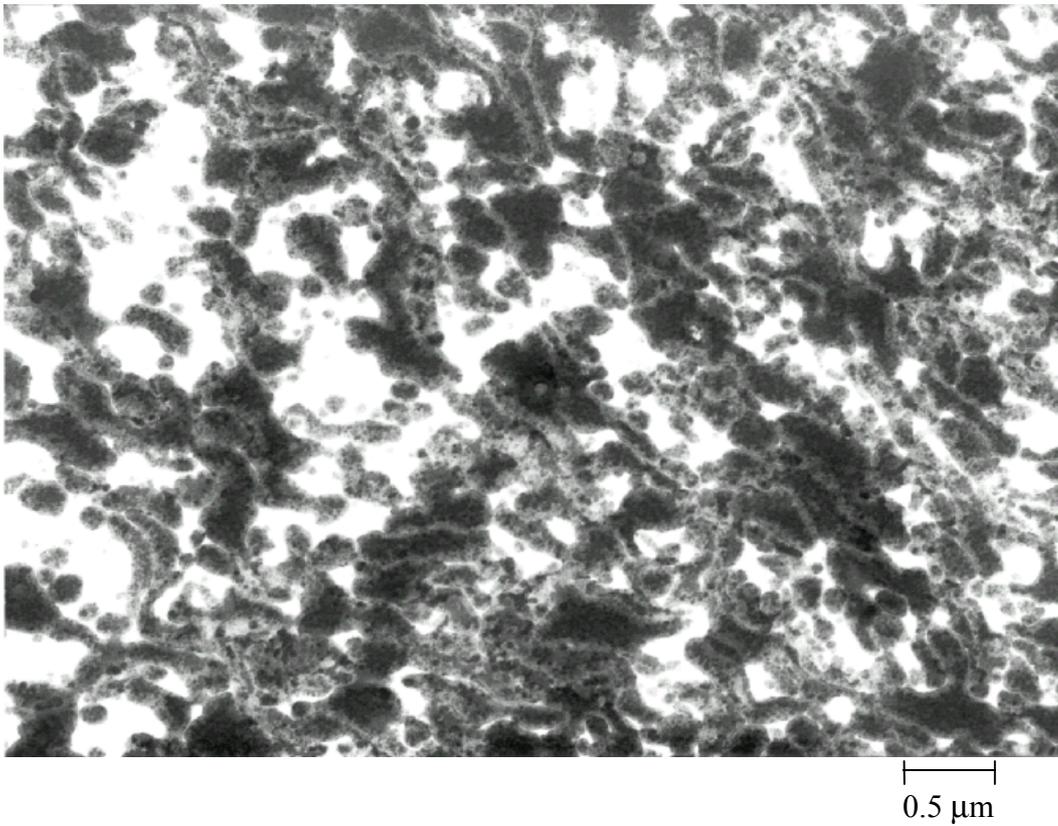
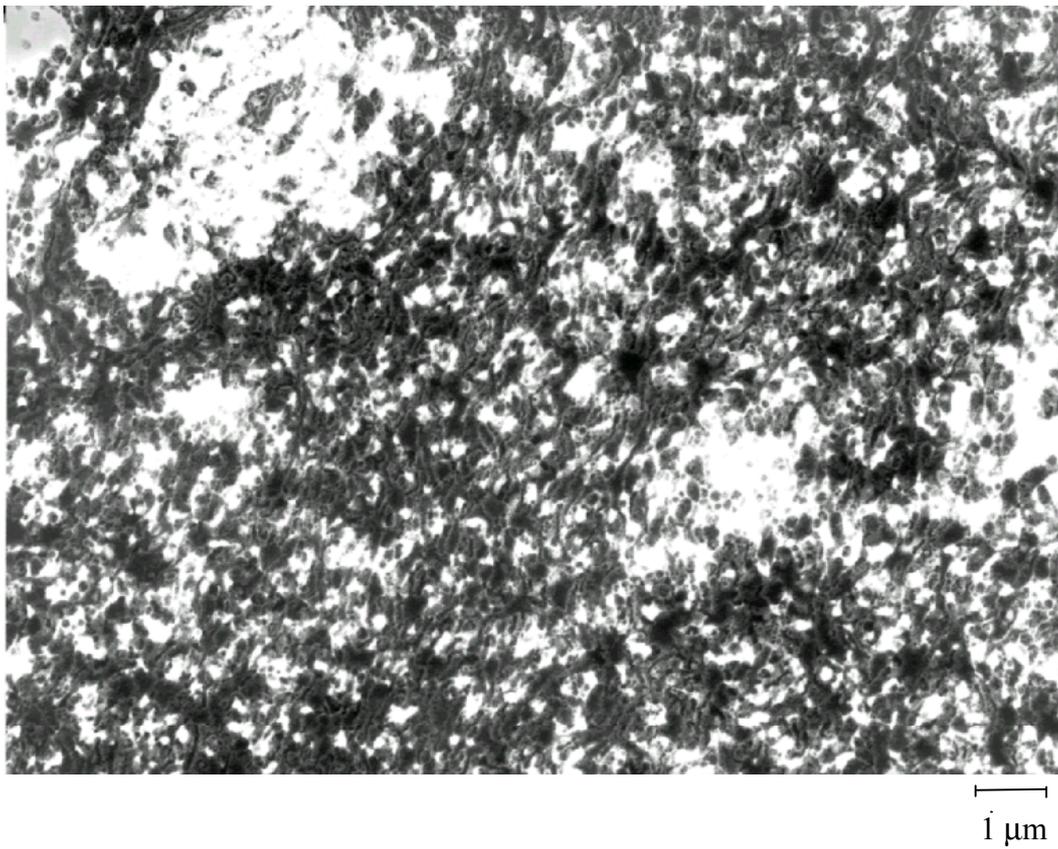
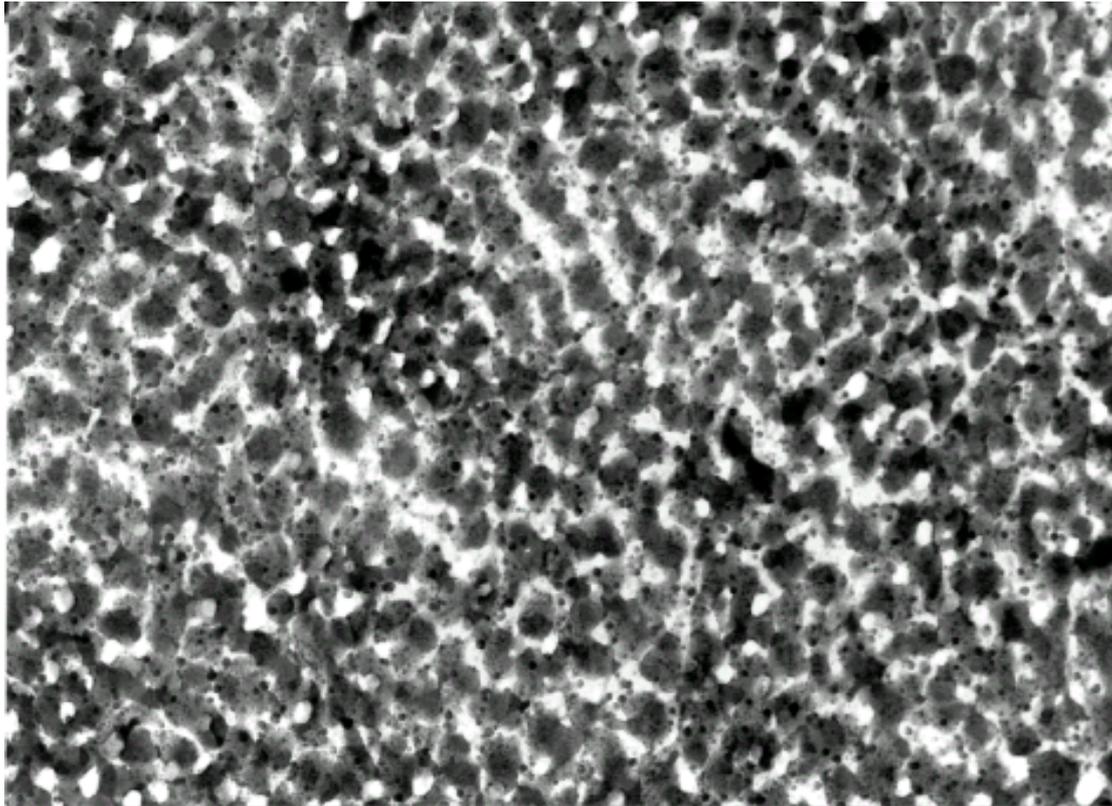


Abb. 3.26 TEM-Aufnahmen eines Blends aus Homo- und Blockpolymeren (siehe Abb. 3.25)(bei 150 °C verpresst, mit RuO₄ gefärbt). Vergrößerung 1:11 000 (oben) und 1: 30 000 (unten).



—|
0.5 μm

Abb. 3.27 TEM-Aufnahmen eines Blends aus Homo- und Blockpolymeren (siehe Abb. 3.25) (Tropfen auf dest. Wasser, mit RuO_4 gefärbt). Vergrößerung 1: 11 000.

Die kleinen schwarzen Bereiche sind möglicherweise auf den verbleibenden Precursor zurückzuführen, da sie sehr stark mit RuO_4 reagiert haben, das zum Anfärben der Polystyrolanteile verwendet wurde.

Während die Probe aus einer Lösung weitgehend homogen verteilt ist (Abb. 3.27), findet man bei einer in der Hitze verpressten Probe deutlich größere Schwankungen in der Phasengröße (Abb. 3.25). Derartige Bereiche haben dann Ausdehnungen bis zu mehreren Mikrometern. Hier scheinen Mikro- und Makrophasenseparation nebeneinander aufzutreten. Bei binären Blends aus Block- und Homopolymeren treten nach Tempern ebenfalls fein verteilte mizelluläre Strukturen auf (bei einem geeigneten Kettenlängenverhältnis).

2.1.10 Thermisches Verhalten der Polymerblends

Mittels DSC kann das thermische Verhalten von Polymerproben untersucht werden. Bei den während der hier beschriebenen Blockpolymerisationen typischerweise entstehenden Blends aus Block- und Homopolymeren, ist zu erwarten, dass die Glasübergänge von

Polystyrol und Poly-*tert*-butylacrylat auftreten. Tatsächlich werden beide Übergänge auch detektiert, sofern nicht das Acrylat in großem Überschuß vorliegt. Mit steigendem Molekulargewicht der Probe steigen auch die Glasübergänge an (Tab. 3.13).

Tab. 3.13 Glasübergänge in den Polymeren

Ansatz	M_n (g/mol)	D	T_g (°C)
1*	6 400	1.29	85.1
1	10 100	1.85	41.5 / 89.1
2	16 700	1.50	44.3 / 96.2

*PS-Precursor

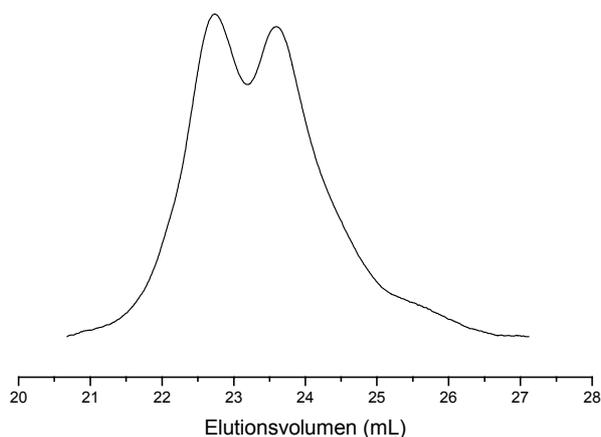


Abb. 3.28 GPC-Kurve des Polymers aus Ansatz 2, Tab. 3.13 (RI-Signal).

2.2 Blockcopolymerisation mit Erbium- und Terbiumkomplexen

Da auch die zu den untersuchten Yttriumverbindungen analogen Komplexe anderer Seltenerdmetalle in der Lage sind, die Polymerisation von Styrol zu initiieren, ist ihr Verhalten in der Copolymerisation von Interesse. Insbesondere ist es von Bedeutung, ob durch die Variation des Zentrallmetalls auch eine Variation der ansonsten nahezu konstanten Blocklängenverhältnisse zu erreichen ist.

Tab. 3.14 Blockcoppolymerisationen mit Erbium- und Terbiumkomplexen

Ansatz		Präpolymer					Blockcopolymer				
		[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
1	UV	8.6	120	3.5	11 900	1.12	3.1	170	0.5	23 500	1.26
	RI				11 000	1.25				21 300	1.33
2	UV	3.0	140	8	10 200	1.20	3.0	54	0.2	19 300	1.65
	RI				10 400	1.19				24 500	1.77
3	UV	4.5	100	17	27 700	1.11	4.5	42	0.2	32 700	1.49

Ansatz 1: Polymerisation mit $[\text{Tb}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{Et})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen.

Ansatz 2 und 3 : Polymerisation mit $[\text{Er}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{Et})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Aktivierung mit 1-Decen.

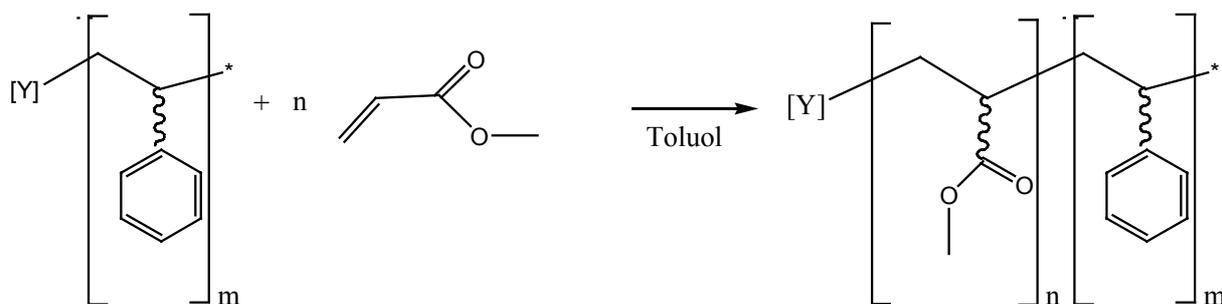
Aufgrund der höheren Polymerisationsgeschwindigkeit, sind mit den Erbium- und Terbiumkomplexen deutlich größere Blocklängen für das Polystyrol in kurzer Zeit erreichbar (Tab. 3.14). Es zeigt sich jedoch, dass auch durch die Variation des Metalls keine wesentliche Veränderung im Verhältnis der Blocklängen erreicht wird (Tab. 3.14).

Tab. 3.15 Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymere aus Tab. 3.14

Ansatz	M _p (UV) Präpolymer (g/mol)	M _p (UV) Endprodukt (g/mol)	M _p (End)/ M _p (Prä)
1	14 020	29 130	2.08
2	13 170	27 720	2.10
3	33 890	66 150	1.95

3. Blockcopolymerisation mit Methylacrylat

Um eine weitere Variation der physikalischen Eigenschaften der erzeugten Polymere zu ermöglichen, können verschiedene Monomere für den zweiten Block verwendet werden. Aufgrund der zu erwartenden Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens, wurde dazu zunächst Methylacrylat ausgewählt (Schema 3.6).



Schema 3.6 Blockcopolymerisation mit Methylacrylat.

Das Verhalten des Precursors gegenüber Methylacrylat entspricht dem von *tert*-Butylacrylat. Nach Zugabe des Acrylats zum Polystyrolprecursor erfolgt die Polymerisation sehr schnell. Es entsteht ein Produkt, das aus mehreren Fraktionen zusammengesetzt ist (Abb. 3.29). Diese können dem unumgesetzten Präpolymer und dem Blockcopolymer zugeordnet werden. Bezüglich der Molekulargewichte ist in etwa eine Verdoppelung zu beobachten (Tab. 3.16). Das Verhältnis der Peakmolekulargewichte des Endproduktes zum Precursor beträgt 1.92 und liegt damit in derselben Größenordnung, wie bei *tert*-Butylacrylat.

Tab. 3.16 Blockpolymerisation mit Methylacrylat

Ansatz		Precursor					Blockpolymer				
		$[I]_0$ (mmol/L)	$[M1]/$ $[I]$	$t(1)$ (h)	M_n (g/mol)	D	$[I]_1$ (mmol/L)	$[M2]/$ $[I]$	$t(2)$ (h)	M_n (g/mol)	D
1	UV	16	130	20	15 660	1.17	8	92	0.5	25 740	1.24
	RI				14 980					1.22	

Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen.

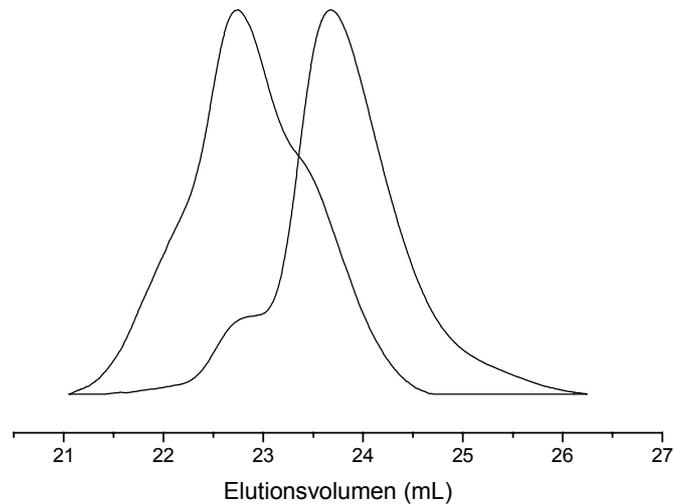
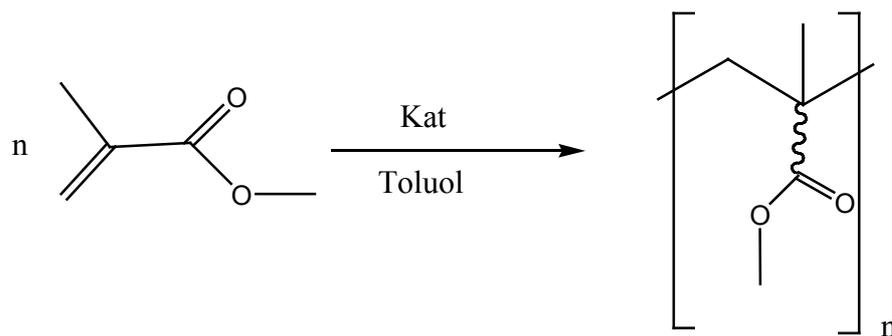


Abb. 3.29 Polystyrolpräpolymer (rechts) und Endprodukt (links) der Blockcopolymerisation mit Methylacrylat (UV-Signal der GPC)

4. Methylmethacrylat als Comonomer

4.1 Homopolymerisation von Methylmethacrylat

Ähnlich wie *tert*-Butylacrylat kann auch Methylmethacrylat durch Komplexe vom Typ $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_2R)(THF)(\mu-H)]_2$ ($R = Me, Et$) polymerisiert werden (Schema 3.7).



Schema 3.7 Polymerisation von Methylmethacrylat.

Die Polymerisation erfolgt dabei wesentlich langsamer. Während *tert*-Butylacrylat bei einem Monomer-Initiatorverhältnis von ca. 200 bereits nach einer halben Stunde zu über 50 % umgesetzt ist, erreicht der Umsatz des Methylmethacrylats unter ähnlichen Bedingungen ($[M]/[I] \approx 140$) nach 24 h etwa 30 % (Tab. 3.17). Die Beobachtung des Umsatzes in

Abhängigkeit von der Zeit zeigt ein deutliches Abflachen der Kurve gegenüber dem für eine kontrollierte Reaktion erster Ordnung zu erwartenden Verhalten (Abb. 3.30).

Tab. 3.17 Homopolymerisation von Methylmethacrylat

Ansatz	T (°C)	t (h)	[M]/[I]	Lösungs- mittel	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	Initiator effizienz
1	25	24	140	Toluol	19.1	2.74	30.0	0.22
2*	25	20	110	Toluol	23.0	1.47	68.0	0.34

Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)_2]$; $[Y]_0 = 22 \text{ mg/mL}$.

* $[Y]_0 = 16 \text{ mmol/mL}$; Aktivierung mit 1-Dodecen.

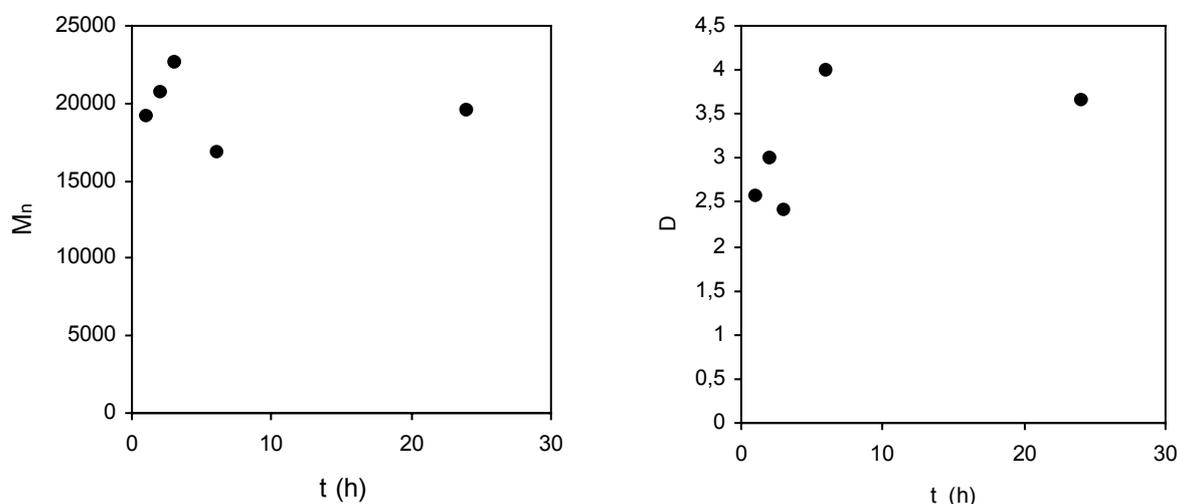


Abb. 3.30 Verhalten von Molekulargewicht und Polydispersität bei der Polymerisation von Methylmethacrylat.

Das Molekulargewicht der entstehenden Polymere wächst nicht mit steigendem Umsatz an. Die auftretenden Veränderungen können auf normale Schwankungen der GPC-Signale zurückgeführt werden. Die Polydispersitäten liegen durchweg über $D = 2.5$. Insgesamt kann hier also nicht von einer kontrollierten Polymerisation gesprochen werden. Aktive Zentren starten offenbar nur langsam die Polymerisation. Die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ist wesentlich größer als die der Erstinsertion und nach einer gewissen Zeit (etwa 200 Polymerisationszyklen) bricht das Kettenwachstum ab. Derartige Charakteristika treffen auch auf radikalische Polymerisationen zu. Es kann daher aufgrund der Polymerisationsdaten nicht ausgeschlossen werden, dass die Polymerisation nach einem anderen als dem Cossee-Mechanismus erfolgt. Darüber hinaus legt die chemische Struktur des Methylmethacrylats den Schluss nahe, dass die Polymerisation der Acrylate in ähnlicher

Weise erfolgt. Diese Annahme könnte auch erklären, warum bei der Blockcopolymerisation des *tert*-Butylacrylats mit Styrol kein Kettenwachstum zu erkennen ist.

Es sind mehrere Methoden bekannt, die Taktizität von Poly(methylmethacrylat) aus ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren zu bestimmen, die Zuordnungen bis hin zu Heptaden erlauben [17]. Da hier keine weitere Untersuchung der Taktizität angestellt werden soll, genügt die Analyse der Triaden, die auf der Basis der CH_3 -Signale im Protonenspektrum erfolgt ($\delta = 0.7\text{-}1.5$ ppm). Das Polymer erweist sich dabei, ähnlich wie das mit den aktivierten Hydriden erzeugte Polystyrol (s. Kapitel II), als syndiotaktisch angereichertes Material. Der Anteil der *rr*-Diaden beträgt 53 % (*mr*: 33 %; *mm*: 14 %).

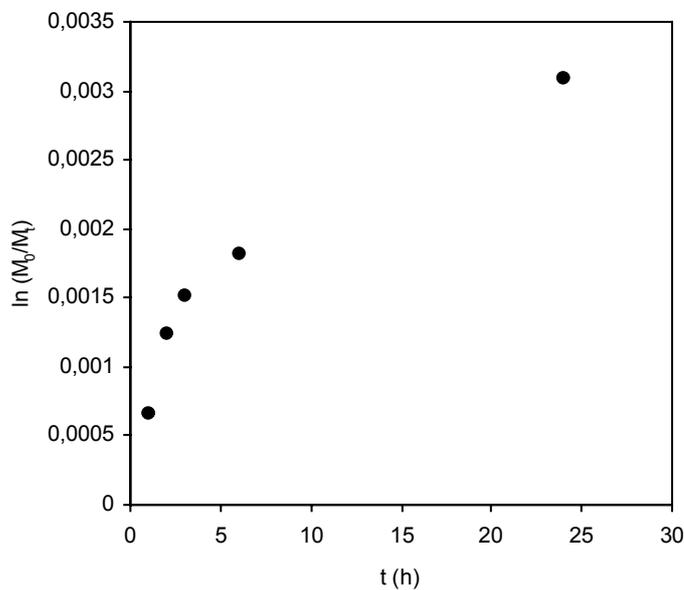
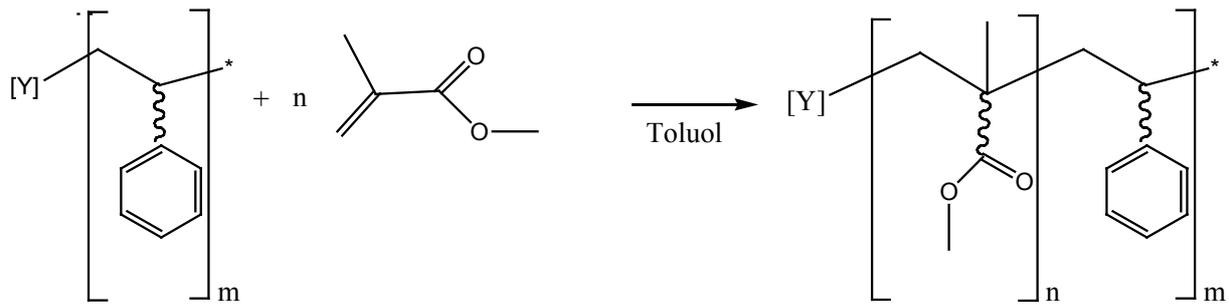


Abb. 3.31 Halblogarithmische Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit bei der Polymerisation von Methylmethacrylat.

4.2 Blockpolymerisation mit Methylmethacrylat [2]

Die Zugabe von Methylmethacrylat zu einem Polystyrolpräpolymer sollte (sofern die Polymethacrylatbildung nach einem Insertionsmechanismus erfolgt) zur Bildung eines Blockcopolymeren gemäß Schema 3.8 führen.



Schema 3.8 Blockcopolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat.

Tatsächlich entsteht unter derartigen Umständen ein Produkt, das im $^1\text{H-NMR}$ sowohl die Signale des Polystyrols als auch die des PMMA zeigt (Abb. 3.32, Tab. 3.18). Bei einer Einwaage von 45 % Methylmethacrylat (molarer Anteil am gesamten Monomer) findet man etwa 38 % PMMA-Signale im Produkt. Die Taktizität des PMMA im Endprodukt entspricht weitestgehend derjenigen, die mit demselben Initiator-Komplex für reines PMMA gefunden wird (57 % *rr*; 29 % *mr*; 14 % *mm*).

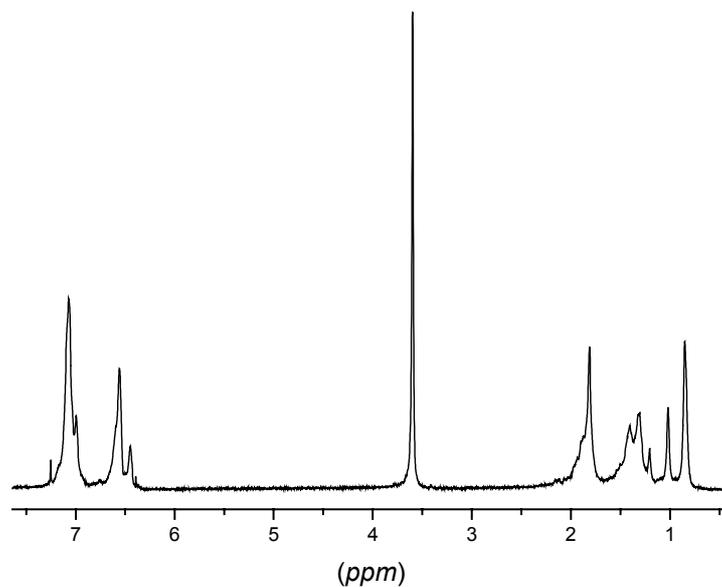


Abb. 3.32 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Endprodukts aus Ansatz 1, Tab. 3.18 (ca. 38 % PMMA).

Tab. 3.18 Blockcopolymerisationen mit Methylmethacrylat

Ansatz		Präpolymer					Blockcopolymer				
		[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
1	UV	16.2	41	15 ^{a)}	5170	1.09	16.2	47	24 ^{b)}	6330	1.26
	RI				5090	1.09				7290	7.73
2	UV	32.8	14	22 ^{c)}	4400	1.13	10.0	69	5 ^{d)}	5810	1.27
	RI				4380	1.13				5850	1.32
3 [*]	UV	12.2	28	26	9770	1.22	12.2	54	24	10 720	1.34
	RI				9530	1.22				12 290	6.11
4 ⁺	UV	11.8	49	24	20 680	1.29	5.9	98	48	20 110	1.59
	RI				19 570	1.25				23 730	1.74
5 [#]	UV	8.9	98	17	27 180	1.16	3.6	102	7	32 200	1.29

Polymerisation mit [Y(η^5 : η^1 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)(THF)(μ -H)]₂; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen.* Aktivierung mit 1-Decen. ⁺ [Y(η^5 : η^1 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₂Et)(THF)(μ -H)]₂; 1-Decen. [†] Gefällt aus MeOH. [#] [Er(η^5 : η^1 -C₅Me₄SiMe₂NCMe₃)(THF)(μ -H)]₂; 1-Decen. ^{a)} 25 % Umsatz des Styrols (spektroskopisch). ^{b)} 50 % Umsatz des Acrylats (spektroskopisch). ^{c)} 100 % Umsatz des Styrols (spektroskopisch). ^{d)} 80 % Umsatz des Acrylats (spektroskopisch).

In der GPC-Messung zeigt das Endprodukt eine deutlich bimodale Verteilung. Dabei kann der niedermolekulare und deutlich intensivere Peak dem Precursor zugeordnet werden. Die GPC-Kurven lassen erkennen, dass eine hochmolekulare Fraktion ohne UV-Aktivität entsteht. Dabei dürfte es sich um PMMA handeln.

Tab. 3.19 Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymere aus Tab. 3.18

Ansatz	M _p (UV) Präpolymer (g/mol)	M _p (UV) Endprodukt (1) (g/mol)	M _p (UV) Endprodukt (2) (g/mol)	M _p (End)/ M _p (Prä)
1	6070	6580	13 200	2.17
2	5500	5950	11 810	2.15
3	12 590	13 500	25 300	2.01
4	31 090	31 850	54 510	1.75
5	36 820	38 530	68 400	1.56

Der niedermolekulare Peak im Endprodukt entspricht unumgesetztem Präpolymer.

Wird die Polymerisation des Styrols zu vollständigem Umsatz geführt (Tab. 3.18, Ansatz 2), ist ausgeschlossen, dass es zu einer weiteren Styrolpolymerisation kommt. Dennoch zeigt diese Fraktion ein deutliches UV-Signal. Daher kann der neu entstandene Peak auf die Bildung eines Blockcopolymeren zurückgeführt werden. Die Blocklängen haben auch hier ein Verhältnis von etwa 1:1 und die Methylmethacrylatblöcke zeigen, ähnlich wie bei *tert*-Butylacrylat eine Tendenz zu kürzeren Ketten bei steigendem Molekulargewicht des Präpolymers.

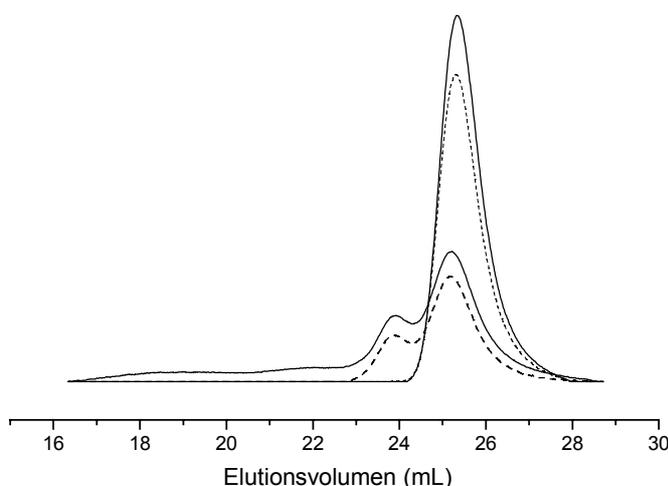
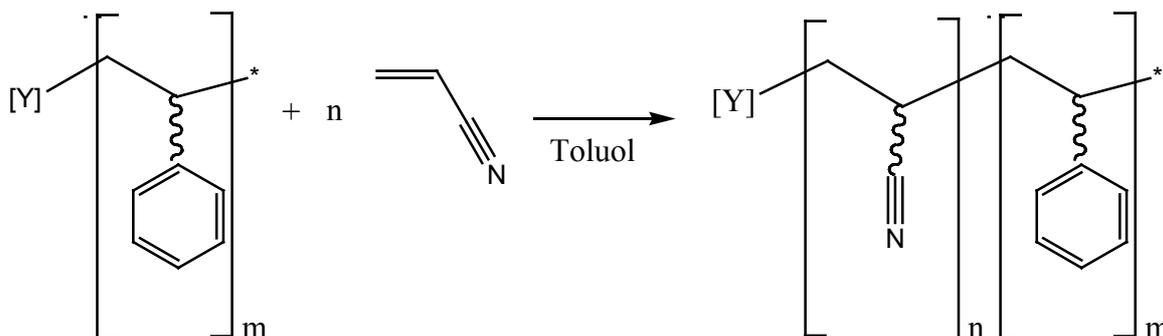


Abb. 3.33 GPC-Kurven des Präpolymers (rechts) und des Endprodukts (links) aus Ansatz 1, Tab. 3.18 (-----: UV-Signal; —: RI-Signal).

5. Blockcopolymerisation mit Acrylnitril

Bereits zu Beginn der Untersuchung war bekannt, dass $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ in der Lage ist, Acrylnitril zu polymerisieren [7]. Dabei entsteht ein breit verteiltes, im Wesentlichen ataktisches Polymer ($D = 14.0$; 30 % *mm*; 41 % *mr*). Gibt man zu einem PS-Precursor in Toluol (bei vollständigem Umsatz des Styrols) Acrylnitril zu, beobachtet man sofort die Veränderung der Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rot. Diese beruht auf der Wechselwirkung der Nitrilgruppe mit dem Metallzentrum. Da die verwendeten Cp-Amido-Komplexe sowohl Acrylate als auch Methacrylate als Blockcomonomere in Polystyrolketten einbauen ist eine Blockbildung gemäß Schema 3.9 wahrscheinlich.



Schema 3.9 Blockcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril

Im Laufe einiger Stunden wird die Polymerisationslösung inhomogen, da Polyacrylnitril (PAN) in Toluol unlöslich ist. Das so erhaltene Polymer zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen erheblichen Anteil PAN. Bei einem Ansatz mit ca. 80 mg Styrol und 136 mg Acrylnitril lassen sich 156 mg Produkt isolieren. Durch Behandlung mit THF können 30-40 % des Endproduktes als lösliche Fraktion gewonnen werden. Diese Fraktion zeigt im NMR-Spektrum eine leichte Erhöhung der Signalintensität im Aliphatenbereich im Vergleich zu reinem Polystyrol. Diese lässt auf einen PAN-Gehalt von etwa 25 % schliessen. In der GPC-Analyse zeigt dieses Produkt einen neu entstandenen Peak bei hohem Molekulargewicht (Tab. 3.20). Dieser kann einem Anteil von löslichem (relativ niedermolekularen) PAN oder Poly(styrol-*block*-acrylnitril) zugeordnet werden.

Tab. 3.20 Blockcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril

Ansatz		Präpolymer					Blockcopolymer				
		[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M _n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M _n (g/mol)	D
1	UV	32.8	12	22*	2780	1.12	10.0	120	5	3390	1.44
	a) RI				2720					1.12	3330
1	UV	32.8	12	22*	2780	1.12	10.0	120	5	10 430	2.73
	b) RI									9890	2.96
1	UV	32.8	12	22*	2780	1.12	10.0	120	5	15 670	5.37
	c) RI									16 100	5.45

Polymerisation mit $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen. ^{a)} In THF lösliche Fraktion (THF-GPC; bimodal). ^{b)} Rohprodukt (DMF-GPC; bimodal). ^{c)} THF-unlösliche Fraktion (DMF-GPC). * Vollständiger Umsatz (spektroskopisch).

Der in THF unlösliche Anteil zeigt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum Anteile sowohl von Polystyrol als auch von Polyacrylnitril (Abb. 3.34). Die Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in DMSO

ergibt etwa 20 % Polystyrolgehalt. Untersucht man das THF-unlösliche Produkt in der DMF-GPC, findet man eine monomodale Verteilung. Im Gegensatz dazu weist eine Rohprobe des gesamten Produkts eine bimodale Verteilung auf, wobei der niedermolekulare Peak, der im Wesentlichen dem Polystyrolprecursor entspricht, durch Reinigung mit THF abgetrennt wird. Ein Vergleich des Gesamtmolekulargewichts der THF-unlöslichen Fraktion mit dem des Precursors ergibt einen Anstieg auf mehr als das Fünffache. Das stimmt mit einem vergleichsweise niedrigen PS-Gehalt, wie ihn das ^1H -NMR-Spektrum anzeigt, überein.

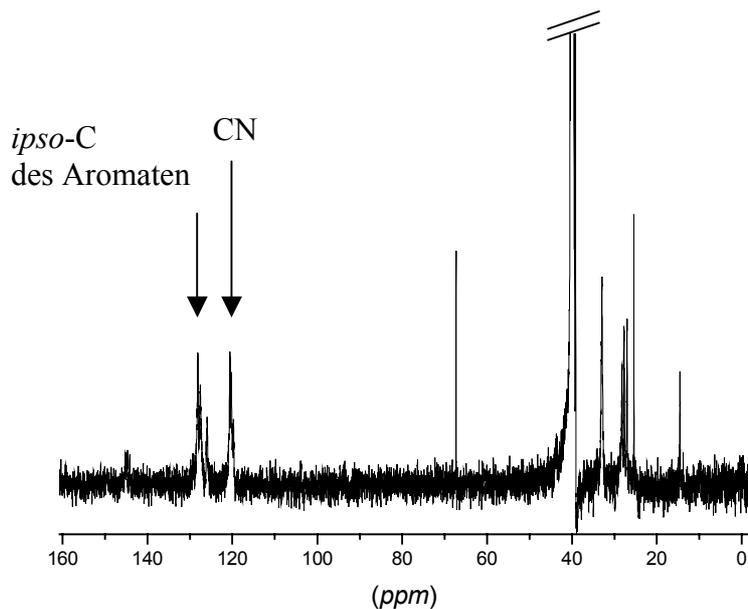
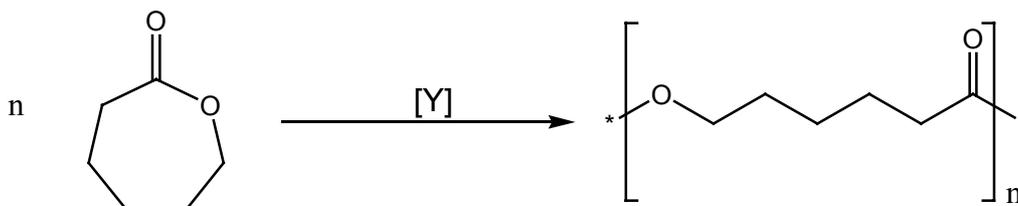


Abb. 3.34 ^{13}C -NMR-Spektrum der THF-unlöslichen Fraktion (Tab. 3.20; 1 c)) (DMSO; 25 °C).

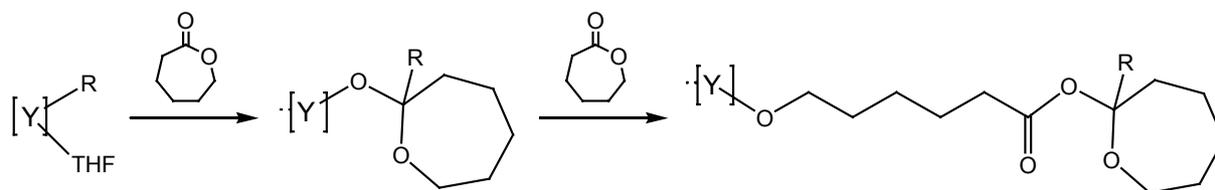
6. Blockpolymerisation mit ϵ -Caprolacton

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Monomeren erfolgt die Polymerisation von ϵ -Caprolacton als ringöffnende Polymerisation (ROP; „Ring opening polymerization“) nach Schema 3.10. Es existiert eine Reihe verschiedener Katalysatoren für diese Reaktion.



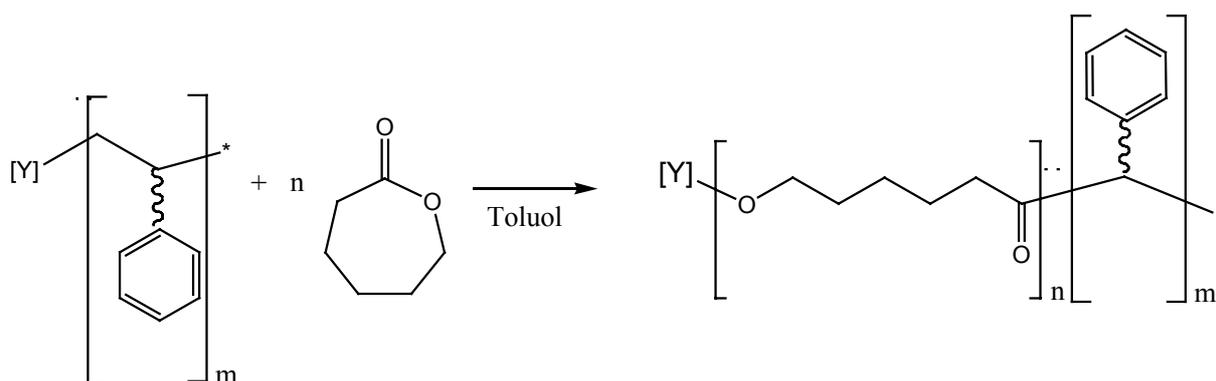
Schema 3.10 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

Es ist bekannt, dass eine Reihe von Seltenerdverbindungen in der Lage ist, diese Polymerisation zu starten [18]. Für Lanthanidocene berichtet YASUDA einen Mechanismus, bei dem zunächst die Addition eines Lanthanoidalkyls bzw. -hydrids an die Carbonyldoppelbindung des Lactons erfolgt [19]. Die Polymerisation erfolgt anschließend durch Einschlebung in die Lanthanoid-Sauerstoff-Bindung unter Ringöffnung (Schema 3.11).



Schema 3.11 Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton nach YASUDA.

Die Bildung eines Blockpolymeren aus Polystyrol und Poly(ϵ -caprolacton) nach einem analogen Mechanismus erscheint aufgrund des hohen sterischen Anspruchs einer Polystyrolkette unwahrscheinlich. Die Bildung eines Blockpolymeren unter Acylspaltung ist dagegen möglich (Schema 3.12) und wird auch von YASUDA für PMMA-*b*-P ϵ CL berichtet [19].



Schema 3.12 Blockcopolymerisation von Styrol und ϵ -Caprolacton.

Die Homopolymerisation von ϵ -Caprolacton ergibt ein breit verteiltes Produkt. Von einer kontrollierten Reaktion kann hier nicht gesprochen werden (Tab. 3.21). Die breite Verteilung kann auch durch Umesterungsreaktionen entstehen, die bei längeren Reaktionszeiten auftreten. Ein derartiges Verhalten findet McLAIN für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit Yttrium-Isopropoxid-Verbindungen [20].

Tab. 3.21 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Ansatz	T	t	[M]/[I]	Lösungs-	M_n	D	Umsatz	Initiator
	(°C)	(h)		mittel	$\times 10^{-3}$		(%)	-effizienz
1	25	0.1	110	Toluol	15.1	2.96	80.0*	0.69

Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; $[Y]_0 = 24$ mmol/mL.

* Spektroskopisch bestimmter Umsatz 100 % ; Effizienz (spektr.): 0.86.

Tab. 3.22 Blockcopolymerisation von Styrol und ϵ -Caprolacton

Ansatz		Präpolymer					Blockcopolymer				
		[I] ₀ (mmol/L)	[M1]/ [I]	t(1) (h)	M_n (g/mol)	D	[I] ₁ (mmol/L)	[M2]/ [I]	t(2) (h)	M_n (g/mol)	D
1	UV	32.8	14	22 ^{a)}	3390	1.13	10.0	28	0.2 ^{b)}	4610	1.22
	RI				3330					1.14	

Polymerisation mit $[Y(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; Toluol; Raumtemperatur; Aktivierung mit 1-Hexen. ^{a)} 100 % Umsatz des Styrols (spektroskopisch). ^{b)} 100 % Umsatz des Lactons (spektroskopisch).

Die Zugabe von ϵ -Caprolacton zu einem Polystyrolpräpolymer nach vollständiger Polymerisation des Styrols führt zur Bildung eines Produkts, das in der GPC-Analyse sowohl im UV- als auch im RI-Detektor deutlich bimodal verteilt ist (Tab. 3.22; Abb. 3.35). Da die UV-Aktivität von Poly(ϵ -caprolacton) praktisch vernachlässigbar ist, handelt es sich bei keiner der beiden Fraktionen um reines P ϵ CL. Die beobachtete Verschiebung des Maximums der UV-Kurve (von 4160 g/mol auf 4910 g/mol) kann auf die Bildung eines kurzen P ϵ CL-Blocks oder, wahrscheinlicher, auf die Überlagerung mit der hochmolekularen Fraktion zurückgeführt werden (vgl. die Verschiebung der Peakmolekulargewichte bei der Blockcopolymerisation mit Methylmethacrylat). Nach Ende der Polymerisationen kann NMR-spektroskopisch keines der beiden Monomere mehr nachgewiesen werden. Die Integration des ¹H-NMR-Spektrums zeigt, dass das aus Methanol gefällte Endprodukt zu etwa 33-38 % aus P ϵ CL besteht (Abb. 3.35) (bei 66 Mol-% Anteil von ϵ CL an der Monomereinwaage). Anteile von Homo-Poly(ϵ -caprolacton) wurden eventuell beim Ausfällen aus Methanol entfernt, könnten aber aufgrund der sehr unterschiedlichen Signalintensitäten auch im Bereich der detektierten Anteile in der Überlagerung unerkannt bleiben.

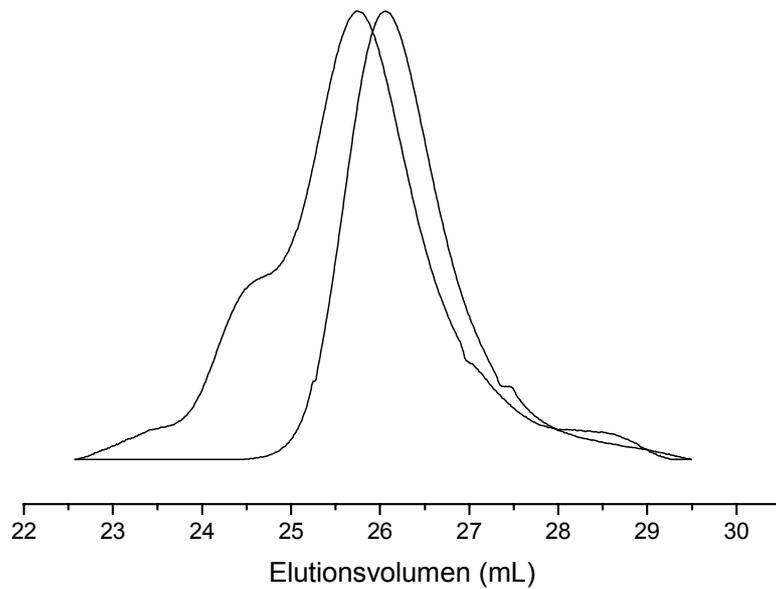


Abb. 3.35 GPC-Kurven des Präpolymers (rechts) und des Endprodukts (links) aus Tab. 3.22 (UV-Signal).

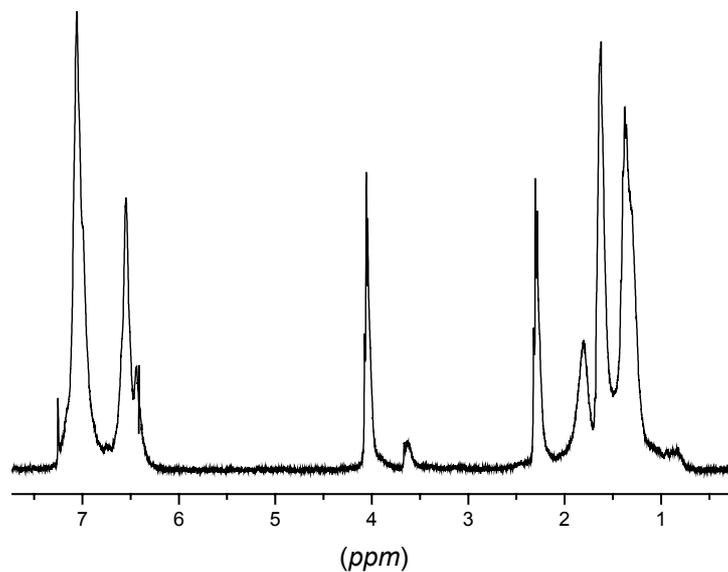


Abb. 3.36 ¹H-NMR-Spektrum des Polymers aus Abb. 3.35

7. Copolymerisationsversuche mit Isobuten

Verschiedene Seltenerdverbindungen, insbesondere Hydride, haben sich als Initiatoren für die Polymerisation von 1-Olefinen erwiesen [21]. Darunter sind neben verbrückten und unverbrückten Metallocenen auch Halbsandwichkomplexe und Cp-freie Verbindungen. Polyethylen und Poly(1-hexen) sowie deren Copolymere gehören zu den Materialien, die auf

diesem Weg zugänglich sind. Die Polymerisation von Propen, die für Gruppe 4-Komplexe gut untersucht ist [22], wurde dagegen noch nicht berichtet. Während $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$ gegenüber Acrylaten hohe Aktivität zeigt, ist es nicht in der Lage, Poly(1-hexen) zu erzeugen. Ethen wird nur langsam polymerisiert [7]. Auch Versuche mit Isobuten ergaben keine Polymere (Tab.3.23).

Tab. 3.23 Versuche zur Polymerisation von Isobuten

Ansatz	T (°C)	t (h)	P (bar)	Lösungs- mittel	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	Initiator -effizienz
1*	25	20	1.5	Toluol	-	-	0	0
2**	25	20	1.5	Toluol	-	-	0	0

* Polymerisation mit $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; $[Y]_0 = 12$ mmol/mL; Aktivierung mit 1-Decen.

** Polymerisation mit $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; $[Er]_0 = 24$ mmol/mL. Aktivierung mit 1-Decen.

Aufgrund der empfindlichen Abhängigkeit der Polymerisation von den Reaktionsbedingungen kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Polymerisation von Styrol anwesendes Isobuten in die Polymerkette inkorporiert wird. Ein entsprechender Versuch zeigt jedoch, dass die Zugabe von Isobuten keinen merklichen Einfluss auf die Polystyrolbildung hat (Tab. 3.24, vgl. Kap. II). Das 1H -NMR-Spektrum des Produkts lässt keinen Einbau des Comonomers über maximal 3 % hinaus erkennen. Im ^{13}C -Spektrum fehlt entsprechend das Signal eines quartären Kohlenstoffs. Während der Reaktion scheint das Isobuten keine Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum einzugehen, da auch keine Verlangsamung der Reaktion zu erkennen ist. Nur die Initiatoreffizienz liegt höher als es bei der Homopolymerisation typischerweise der Fall ist.

Tab. 3.24 Versuche zur Copolymerisation von Isobuten und Styrol

Ansatz	T (°C)	t (h)	[Styrol]/ [Y]	[Isobuten] /[Y]	Lösungs- mittel	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	Initiator -effizienz
1	25	18	36	13	Toluol	5.6	1.11	100	0.67

Polymerisation mit $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$; $[Y]_0 = 39$ mmol/l Aktivierung mit 1-Decen.

8. Polymerisationsversuche mit Propylenoxid

Ein weiteres Monomer, das als Comonomer in einer Blockstruktur interessant wäre, ist Propylenoxid [23]. Derartige Ringöffnungsreaktionen an cyclischen Ethern und Thioethern führen zur Verbindungsklasse der Polyether, unter denen besonders das Polyethylenglykol eine prominente Stellung einnimmt. Versuche, Propylenoxid mit $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)(THF)(\mu-H)]_2$ zu polymerisieren bleiben erfolglos. Weder das reine Hydrid noch das aktivierte Hexenmonoinserionsprodukt liefern ein Polymer (Tab. 3.25). Hier ist anzumerken, dass auch die Ringspaltung von THF nicht beobachtet wird. Weder tritt eine Reaktion mit dem im Festkörper koordinierten THF auf, noch entstehen detektierbare Mengen Polytetrahydrofuran, wenn ringöffnende Polymerisationen in THF durchgeführt werden (siehe Kapitel IV).

Tab. 3.25 Versuche zur Polymerisation von Propylenoxid

Ansatz	T (°C)	t (h)	[M]/[I]	Lösungs- mittel	M_n $\times 10^{-3}$	D	Umsatz (%)	Initiator -effizienz
1	25	24	220	Toluol	-	-	0	0
2*	25	24	220	Toluol	-	-	0	0

Polymerisation mit $[Y(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCMe_2Et)(THF)(\mu-H)]_2$; $[Y]_0 = 15$ mmol/mL.

* Aktivierung mit 1-Octen .

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechnik

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

9.2 Analytik und Charakterisierung

9.2.1 NMR-Spektroskopie

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

9.2.2 Gaschromatographie

GC-Analysen wurden auf einem Gerät der Bauart GC 8000 Top der Firma Fisons (CE-Instruments) durchgeführt. Die Proben zur Umsatzmessung wurden ohne weitere Verdünnung eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug 1 μL ; der Injektor wurde im Split-Modus (1/10) bei einer konstanten Temperatur von 350 $^{\circ}\text{C}$ betrieben. Als mobile Phase (Trägergas) wurde Stickstoff der Reinheit 5.0 der Firma Linde bei einem Druck von 80 kPa eingesetzt. Als Säule wurde eine Kapillarsäule Rtx-5 der Firma Restek verwendet (Länge: 30 m, Durchmesser: 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm). Das Temperaturprogramm für den Säulenofen begann bei 40 $^{\circ}\text{C}$ und lief mit einer Rate von 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zum Erreichen der Endtemperatur von 300 $^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur wurde 5 min gehalten, bevor auf die Starttemperatur abgekühlt wurde.

9.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

9.2.4 Differentialkalorimetrie (DSC)

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

9.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen der Blockcopolymere wurden bei der BASF AG in Ludwigshafen von Herrn Doktor Heckmann bzw. an der Universität Mainz im AK Prof. M. Schmidt durchgeführt. Die Aufnahmen der BASF AG wurden entweder an Proben durchgeführt, die bei 150 $^{\circ}\text{C}$ zu einem Film verpresst wurden oder an solchen, bei denen das in THF gelöste Polymer auf eine Wasseroberfläche getropft und der sich bildende Film mit Trägernetzen aufgefangen wurde. Diese Proben wurden mit RuO_4 kontrastiert. Die im AK Schmidt gemessenen Bilder wurden mit einem Philips EM 420 (120 kV) auf kohlenstoffbedampften Kupfernetzchen aufgenommen. Das Kontrastieren der Probe erfolgte mit 2 Gewichtsprozent Uranylacetat im jeweiligen Lösungsmittel.

9.2.6 Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM-Messungen wurden im AK von Prof. Schmidt an einem Digital Instruments MMAFM2 Rasterkraftmikroskop mit Nanoscope IIIa Scanning Probe Microscope Controller durchgeführt. Die Proben wurden durch Schleuderbeschichten auf frisch gespaltenem Graphit

als Substrat aufgebracht. Die Bilder wurden im tapping mode bei Resonanzfrequenzen um 300 kHz aufgenommen.

9.2.7 MALDI-TOF-Spektroskopie

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

9.3 Arbeitsvorschriften

9.3.1 Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten

Der Initiator wurde in Toluol gelöst (sofern ein Aktivierungsschritt vorgeschaltet wurde entsprach die Vorbereitung derjenigen bei der Polymerisation von Styrol) und das jeweilige Monomer wurde mittels einer Einwegspritze zugegeben. Bei *tert*-Butylacrylat kam es dabei zu einer deutlichen Erwärmung der Probe. Die farblosen Reaktionslösungen wurden bis zum Abbruch der Reaktion gerührt. Der Abbruch erfolgte durch Zugabe von ca. 0.1 mL Methanol. Das entstandene Polymer wurde durch Fällung aus ca. 20 mL destilliertem Wasser aufgearbeitet.

9.3.2 Blockcopolymerisationen

Zur Herstellung der Blockcopolymeren wurde zunächst wie bei der Homopolymerisation von Styrol verfahren. Nach der angegebenen Zeit zur Bildung des Polystyrolprecursors wurde das Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur gebracht und das Comonomer im Argongegenstrom zugegeben. Precursorproben wurden direkt vor Zugabe des Comonomeren mit einer Einwegspritze entnommen. Nach der Zugabe von Acrylaten kam es (aufgrund der hohen Reaktivität) bei konzentrierten Lösungen zur Erwärmung des Polymerisationsansatzes, sofern nicht gekühlt wurde. Die Polymerisationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Falle hoher Viskosität zunächst verdünnt, andernfalls direkt mit Methanol gequenchet. Die erhaltenen Produkte wurden aus dem 10- bis 20fachen Volumen Methanol gefällt, wobei sich in einigen Fällen eine milchig trübe Lösung bildete, aus der das Polymer erst im Laufe einiger Wochen im offenen Gefäß abgeschieden wurde.

9.3.3 Verseifung von Blockpolymeren

Zur Verseifung von Acrylatblöcken wurden 50 mg des Polymers in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst (sollten größere Mengen verseift werden, wurden die Mengen entsprechend angepasst). Zu

dieser Lösung wurden 2 mL halbkonzentrierte HCl gegeben. Das zweiphasige System wurde mit einem Magnetrührer 24 h gerührt. Dabei entstand ein Feststoff, der in keiner der beiden Phasen löslich war. Anschließend wurde der Rührer angehalten, so dass sich die Phasen trennen konnten. Die wässrige Phase wurde mit einer Spritze vorsichtig entfernt. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die organische Phase wurde mit der Waschlösung vereinigt und abgedampft.

9.3.4 Versuche zur Polymerisation von Isobuten

Die eingesetzten Seltenerdverbindungen wurden in einem Schlenkkolben mit 1-Olefinen analog zur Polymerisation von Styrol aktiviert. Die Reaktionslösung wurde nach einer Stunde in der Glovebox mit einer Einwegspritze in einen 100 mL-Glasautoklaven der Firma Buechi überführt. Dieser wurde anschließend an der Vakuumlinie zum Entfernen des Lösungsmittels und des Olefins evakuiert. Der feste Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und Isobuten wurde aufgepresst. Die Lösung wurde 24 h mit einem Magnetrührer gerührt, dann wurde der Druck abgelassen und die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen Methanol gequenchet. Die Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Durch Fällern aus Methanol konnte kein Polymer isoliert werden.

9.3.5 Copolymerisation von Styrol und Isobuten

Vorbereitung der Monomerlösung: In einem Schlenkkolben wurde über Calciumhydrid getrocknetes und entgastes Styrol (10 mL) vorgelegt. Im Argongegenstrom wurde ein Gaseinleitungsrohr eingeführt. Isobuten wurde eine Stunde langsam durch das Styrol geleitet und über den Schlenkhahn zur Vakuumlinie abgeführt. Die so entstandene Lösung enthielt etwa 23 mol-% Isobuten und 77 mol-% Styrol (NMR-spektroskopisch bestimmt).

Polymerisationsversuch: 32 mg (38.9 μmol) $[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)(\text{THF})(\mu\text{-H})]_2$ wurden wie oben beschrieben mit 1-Decen aktiviert. Der im Vakuum getrocknete Feststoff wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und 350 mg der Monomerlösung wurden mit einer Einwegspritze unter Argon zugegeben. Die Polymerisationslösung färbte sich dabei kräftig gelb. Nach 18 Stunden wurde eine Probe von 0.1 mL zur Bestimmung des Umsatzes entnommen und die Reaktion in 20 mL Methanol gequenchet, wobei ein farbloses Polymer ausfiel.

9.3.6 Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Zur Polymerisation von ϵ -Caprolacton wurde dieses zunächst in der angegebenen Menge des Lösungsmittels in einem Schlenkrohr gelöst (0.5 mL weniger als die den Tabellen zu entnehmende Gesamtmenge an Lösungsmittel). Anschließend wurde der Initiator in 0.5 mL des Lösungsmittels aus einer Einwegspritze zugegeben und unter Argon gerührt. Zum Abbruch wurde die Reaktionslösung in 2 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, in 10 mL Hexan gegeben und das abgeschiedene Polymer durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt.

9.3.7 Polymerisationsversuche mit Propylenoxid

Der Initiator wurde in Toluol gelöst (sofern ein Aktivierungsschritt vorgeschaltet wurde entsprach die Vorbereitung derjenigen bei der Polymerisation von Styrol) und das Monomer wurde mittels einer Einwegspritze zugegeben. Die farblosen Reaktionslösungen wurden bis zum Abbruch der Reaktion gerührt. Der Abbruch erfolgte durch Zugabe von ca. 0.1 mL Methanol.

10. Literatur

- [1] Elias, H.-G.; *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthese, Stoffe, Technologie*, 4. Aufl., Hüthig und Wepf 1981.
- [2] a) Eastwood, E. A.; Dadmun, M. D.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 5069. b) Dadmun, M. D.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 3868.
- [3] a) Eastwood, E. A.; Dadmun, M. D.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 740. b) Cassebras, M.; Pascual, S.; Polton, A.; Tardi, M.; Vairon, J.-P.; *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 261. c) Sedjo, R. A.; Mirous, B. K.; Brittain, W. J.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 1492. d) Shen, Y.; Zhu, S.; Zeng, F.; Pelton, R.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 5399. e) Burguière, C.; Dourges, M.-A.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 3883. f) Burguière, C.; Pascual, S.; Bui, C.; Vairon, J.-P.; Charleux, B.; Davis, K. A.; Matyjaszewski, K.; Betremieux, I.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 4439. g) Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2274. h) Ramakrishnan, A.; Dhamodharan, R.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 1039. i) Farcet, C.;

- Lansalot, M.; Pirri, R.; Vairon, J.-P.; Charleux, B.; *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 921.
- [4] a) Zhang, H.; Hong, K.; Mays, J. W.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 5738. b) Tortosa, K.; Smith, J.-A.; Cunningham, M. F.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 957. c) Opresnik, M.; Koller, J.; Šebenik, A.; *J. Macrom. Sci. A* **1996**, *33*, 759.
- [5] a) Hautekeer, J.-P.; Varshney, S. K.; Fayt, R.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph.; *Makromolekules* **1990**, *23*, 3893. b) Pitsikalis, M.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 5460.
- [6] You, Y.-Z.; Hong, C.-Y.; Pan C.-Y.; *Chem. Commun.* **2002**, *17*, 2800.
- [7] Hultsch, K. C.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [8] Matyjaszewski, K.; *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 197.
- [9] a) Schmitt, B.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**. b) Pasch, H.; Mequanint, K.; Adrian, J.; *e-Polymers* **2002**, *5* (www.e-polymer.org).
- [10] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. (Eds.), *Polymer Handbook*, Wiley **1999**.
- [11] a) Chaudhary, A. K.; Critchley, G.; Diaf, A.; Beckmann, E. J.; Russell, A. J.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 2213. b) Suddaby, K. G.; Hunt, K. H.; Haddleton, D. M.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 8642. c) (zur Instabilität von Polymethacrylaten) Lehrle, R. S.; Sarson, D. S.; *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *51*, 197.
- [12] a) Ihara, E.; Morimoto, M.; Yasuda, H.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 7886. b) (*back-biting* in ionischen Polymerisationen) Janata, M.; Lochmann, L.; Müller, A. H. E.; *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2253.
- [13] a) Maurer, J. J.; Eustace, D. J.; Ratcliffe, C. T.; *Macromolecules* **1987**, *20*, 196. b) Jin, Y.; Huang, R. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 1799.
- [14] Fiegler, S. L.; Heckmann, J. W.; Klomparens, K. L.; *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Verlag **1995**.
- [15] Löwenhaupt, B.; Hellmann, G. P.; *Polymer* **1991**, *32*, 1065.
- [16] Löwenhaupt, B.; Steurer, A.; Hellmann, G. P.; Gallot, Y.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 908.
- [17] Ferguson, R. C.; Ovenall, D. W.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1985**, *26 (1)*, 182.
- [18] a) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y.; Kanehisa, N.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134. b) Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 8296. c) Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Yao, K.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 8289.

- [19] Yasuda, H.; Ihara, E.; *Makromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2417.
- [20] McLain, S. J.; Drysdale, N. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 174.
- [21] a) Yasuda, H.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 573. b) Yasuda, H.; Tamai, H.; *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 573. c) Jeske, G.; Schock, L. E.; Swepstone, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103. d) Mogstad, A. N.; Waymouth, R. M.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 2282. e) Schaverien, C. J.; *Organometallics* **1994**, *13*, 69. f) Song, X.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M.; *Organometallics* **1997**, *17*, 1004.
- [22] a) Ewen, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355. b) Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507. c) Jüngling, S.; Mühlhaupt, R.; Stehling, U.; Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Langhauser, F., *J. Polym. Chem., Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1305. d) Coates, C. W.; Waymouth, R. M.; *Science* **1995**, *267*, 217.
- [23] Braune, W.; Okuda, J.; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 67.

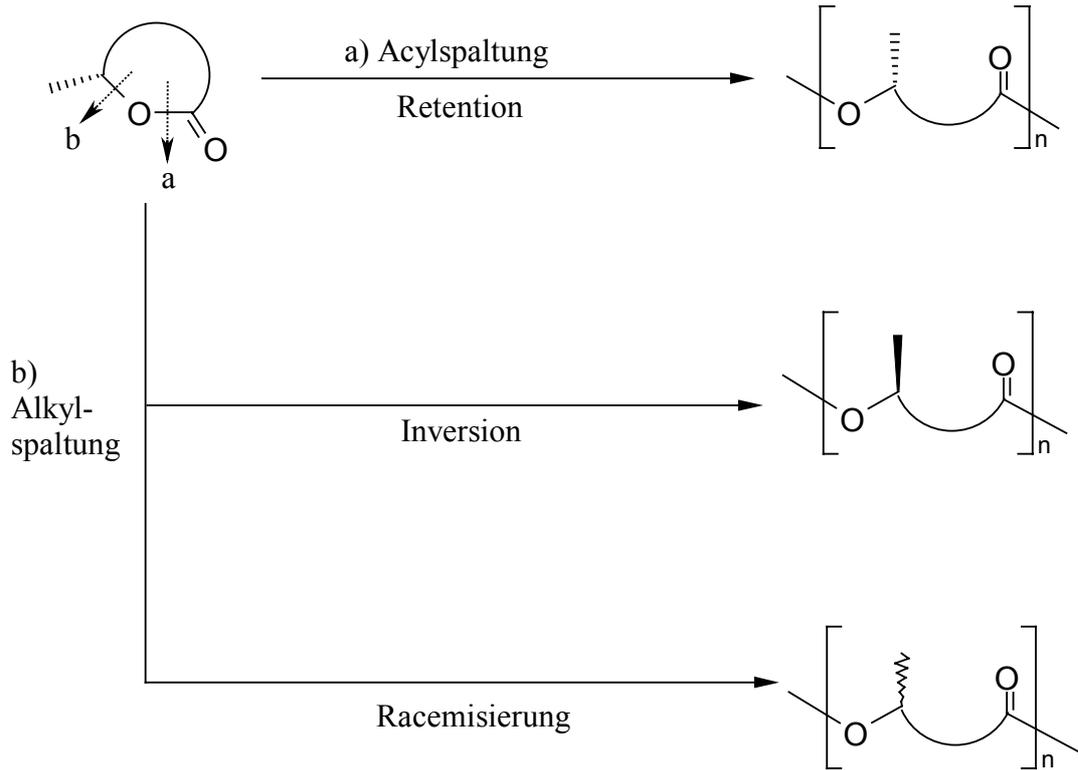
IV. Ringöffnende Polymerisation von Lactonen und Lactid

1. Allgemeines

Aufgrund der Sensibilisierung für Umweltfragen seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts besteht ein großes Interesse an der Entwicklung umweltfreundlicher Materialien. Eine prominente Rolle spielt in diesem Zusammenhang das Ersetzen klassischer Kunststoffe durch biologisch abbaubare Produkte. Dadurch können die Probleme, die beim Recycling von polymeren Werkstoffen auftreten ebenso umgangen werden wie Kunststoffmüll, der aufgrund seiner enormen Haltbarkeit langfristig zu wachsenden Lagerungs- bzw. Entsorgungsschwierigkeiten führen dürfte.

Im Rahmen dieser Entwicklung wurde in den vergangenen Jahren ein breites Spektrum biologisch abbaubarer Kunststoffe entwickelt, das von Verbundmaterialien über (modifizierte) Polysaccharide [1] und den Proteinen ähnliche Polyamide [2] bis hin zu synthetischen Polymeren reicht. Für die Synthese solcher Polymere sind besonders Monomere geeignet, die einen Lacton- bzw. Lactidring besitzen und durch ringöffnende Polymerisation an Metallzentren in die gewünschten Materialien überführt werden können. Ein weiterer Vorteil dieser Monomere ist, dass sie sich meist leicht miteinander copolymerisieren lassen, so dass, insbesondere, wenn die Polymerisation lebenden Charakter besitzt, eine Reihe von Materialien zugänglich sind, deren physikalische Eigenschaften durch geeignete Auswahl der Zusammensetzung leicht variiert werden können.

Die Mikrostruktur der durch ringöffnende Polymerisationen erhaltenen Polymere ist für deren physikalische Eigenschaften von großer Bedeutung [3], so dass die Steuerbarkeit der Taktizität es ermöglichen würde, Schmelztemperaturen und Glasübergänge nach Bedarf einzustellen. Die auftretende Mikrostruktur hängt neben dem eingesetzten Monomeren auch vom Mechanismus der Reaktion ab. Verläuft diese über eine Acylspaltung, so bleibt die absolute Konfiguration eines chiralen Monomeren erhalten, erfolgt dagegen eine Alkylspaltung, kann es zur Racemisierung der Wiederholungseinheit oder zur vollständigen Inversion kommen (Schema 4.1).



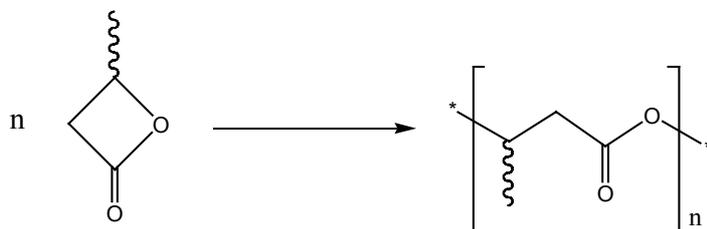
Schema 4.1 Ringöffnende Polymerisation von Lactonen

2. Poly-3-hydroxybutyrat

Neben den kommerziellen Polymeren auf Lactonbasis (BIOPOL [4], Polylactid) ist auch das Poly-3-hydroxybutyrat von einigem Interesse, da es sich hier einerseits um ein biomimetisches Produkt handelt, seine biologische Verträglichkeit also sicher ist, und andererseits weil der Schmelzbereich des isotaktischen Polymers mit T_m zwischen 130 und 180 °C dem des Polyethylens vergleichbar ist, so dass hier die Möglichkeit besteht, ein biologisch abbaubares Produkt für den gleichen Anwendungsbereich wie Polyethylen zu erhalten (Verpackungen, Folien) [5]. Dennoch ist die Zahl der Untersuchungen zur Polymerisierbarkeit von β -Butyrolacton mittels metallbasierter Initiatoren, besonders im Vergleich mit den gut untersuchten Lactiden, gering.

Das β -Butyrolacton ist industriell durch Carbonylierung von Propylenoxid zugänglich, wobei aus den üblichen Verfahren das racemische Monomer gewonnen wird [6]. Neben Bestrebungen, Katalysatoren zu entwickeln, mit deren Hilfe das enantiomerenreine Produkt direkt synthetisiert werden kann, wodurch man die gewünschte Mikrostruktur des Polymers

mit klassischen Polymerisationskatalysatoren erhält [6,7], besteht Interesse an Initiatorsystemen, die in der Lage sind, aus dem Racemat ein bevorzugt isotaktisches Polymer zu erzeugen.



Schema 4.2 Polymerisation von β -Butyrolacton

Als Katalysatoren für die Polymerisation von β -Butyrolacton (Schema 4.2) eignen sich eine Reihe von Verbindungen. Hierzu zählen neben ionischen Initiatoren auf der Basis von Alkalimetallen auch metallorganische Systeme mit Zinn- bzw. Zinkzentren sowie eine Reihe von Al-Verbindungen [8]. Mehrere Gruppen untersuchten ferner die Eignung von Lipasen als Katalysatoren [9]. Keines der bisher untersuchten Systeme zeigt jedoch mehr als eine Anreicherung meist syndiotaktischer Diaden im erzeugten PHB [10]. NOVAK berichtet, dass ein Zn-Katalysator mit Ligand vom Typ einer Schiff'schen Base in der Lage ist eine Anreicherung auch isotaktischer Diaden zu induzieren, jedoch ist diese Anreicherung mit einem ee-Wert von maximal 7.4 % nur gering [11].

Verbindungen der Seltenerdmetalle zeigen in der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen und Lactiden zumeist hohe Aktivitäten und sind daher auch für die Herstellung von PHB vielversprechende Initiatorsysteme [12]. Die wenigen in diesem Zusammenhang untersuchten Verbindungen der Seltenerdmetalle (vornehmlich Alkoxide) zeigen keine Selektivität bezüglich der Taktizität, führen aber zu syndiotaktisch angereicherten Mikrostrukturen [13]. Aus statistischen Überlegungen folgt, dass im PHB zwei isotaktische und zwei syndiotaktische Diaden, i (isotaktisch) und s (syndiotaktisch), auftreten können. Betrachtet man analog die möglichen Triaden, so findet man vier unterscheidbare Formen, da jeweils zwei der acht theoretisch möglichen Abfolgen ununterscheidbar sind, solange die absolute Konfiguration nicht bestimmt wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Diaden anhand der Signale der CH_3 -Gruppe sowie des Carbonylkohlenstoffes bestimmt werden; die Signale des Methylen- und des Methinkohlenstoffes zeigen die Triadenverteilung an (Abb. 4.1) [14].

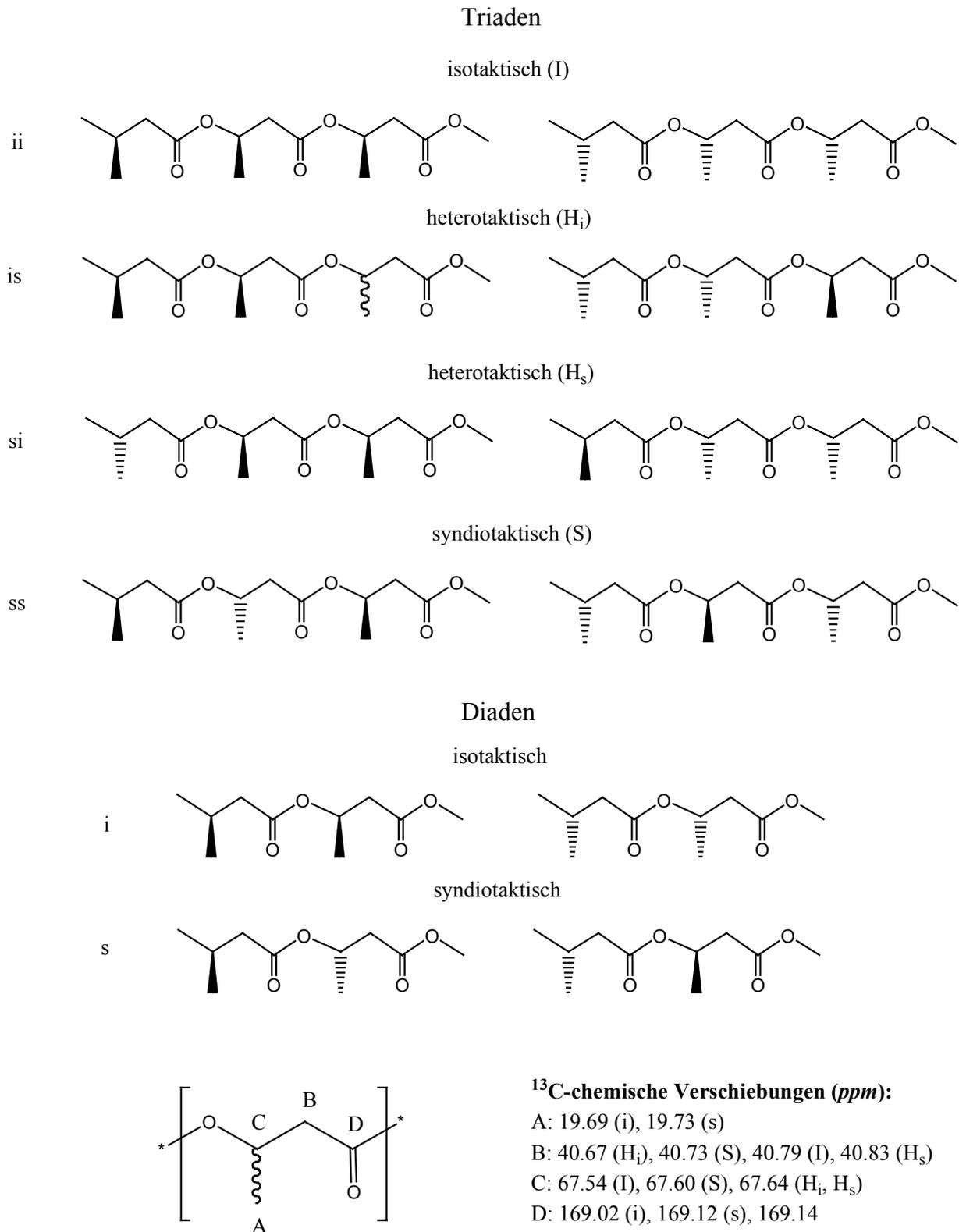


Abb. 4.1 Diaden und Triaden im Poly-2-hydroxybutyrat und ihre Zuordnung im ¹³C-NMR-Spektrum.

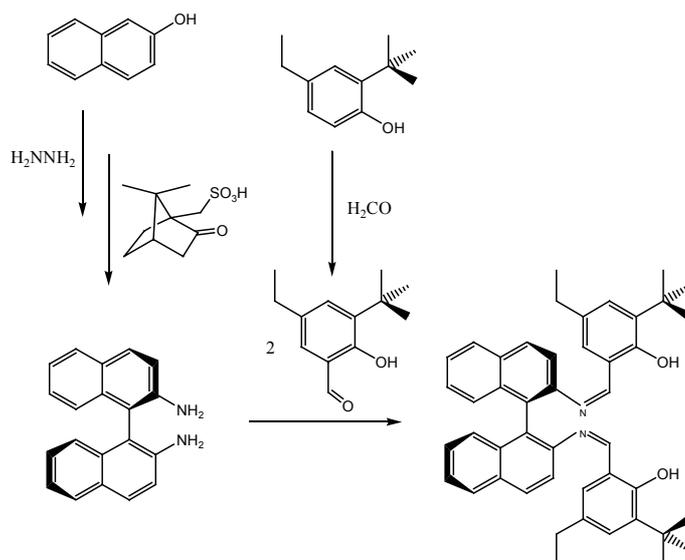
3. Synthese der Initiatorkomplexe

3.1 Komplexe mit Binaphthylliganden

Um von einem racemischen Monomer ausgehend ein stereoreguläres Polymer zu erhalten bietet sich die Strategie an, eine stereochemische Information bereits in den Initiator der Polymerisation einzubringen. Diese Information kann entweder in der Anordnung der Liganden oder in einem einzelnen Liganden stecken. Letzteres ist besonders vorteilhaft, wenn ein Teil der Liganden in Lösung Austausch- und damit Racemisierungsprozesse durchlaufen kann, wie es für das an Seltenerdcomplexen häufig koordinierte THF der Fall ist.

Eine bedeutende Klasse chiraler Auxilliare sind atropisomere Liganden, die eine 1,1'-Binaphthylgruppe als Grundgerüst enthalten. Komplexe mit derartigen Liganden finden unter anderem auch in der enantioselektiven Synthese von (R)- β -Butyrolacton Anwendung [7]. Darüber hinaus sind verwandte Komplexe von Gruppe IV-Metallen in der Lage, die Polymerisation von Lactonen zu starten [15].

R(-)-2,2'-Bis(6-^tbutyl-4-R-salicylideniminat)-1,1'-binaphthyl kann ausgehend von 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl und 6-^tButyl-4-R-salicylaldehyd durch Kondensation dargestellt werden (Schema 4.3) [15] und verbindet die stereochemische Information des Binaphthylgerüsts mit dem starken Chelateffekt eines vierzähligen Liganden. Verwandte Salen-Liganden finden in der asymmetrischen Katalyse breite Anwendung, wie z.B. das von JACOBSEN eingesetzte H₂SALCYCLOH [16].



Schema 4.3 Synthese von R(-)-2,2'-Bis(6-^tbutyl-4-Ethyl-salicylideniminat)-1,1'-binaphthyl (*R*-H₂BuEtSalBinap)

Chirale vierzählige Liganden dieser Verbindungsklasse können in oktaedrischen Koordinationsgeometrien drei verschiedene Diastereomere bilden. Für Komplexe vierwertiger Metalle wie Titan und Zirconium, die zusätzlich zwei identische Liganden enthalten, bleibt die C_2 -Symmetrie des Salicylidenimin-Liganden in den „cis-cis“- und „trans-trans“-Konfigurationen erhalten. Bei dreiwertigen Lanthaniden kann zusätzlich zum chiralen und dem (formal) anionischen Alkyl- oder Amidligand noch THF koordinieren. In diesem Fall entsteht am Metall ein zusätzliches Chiralitätszentrum. Sofern die Bindung des THFs schwach genug ist, um einen (im Vergleich zur NMR-Zeitskala) schnellen Austausch zu ermöglichen, können diese Konfigurationen (Abb. 4.2) im Spektrum symmetrisch erscheinen.

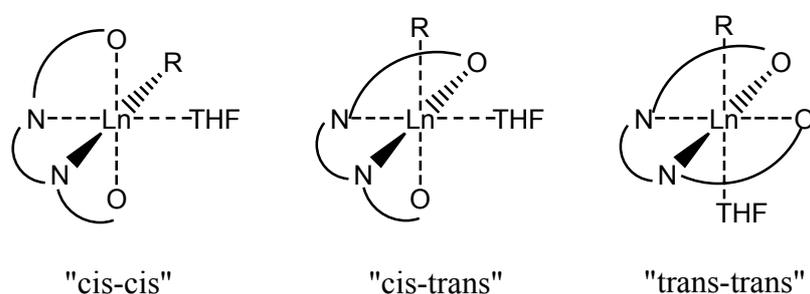
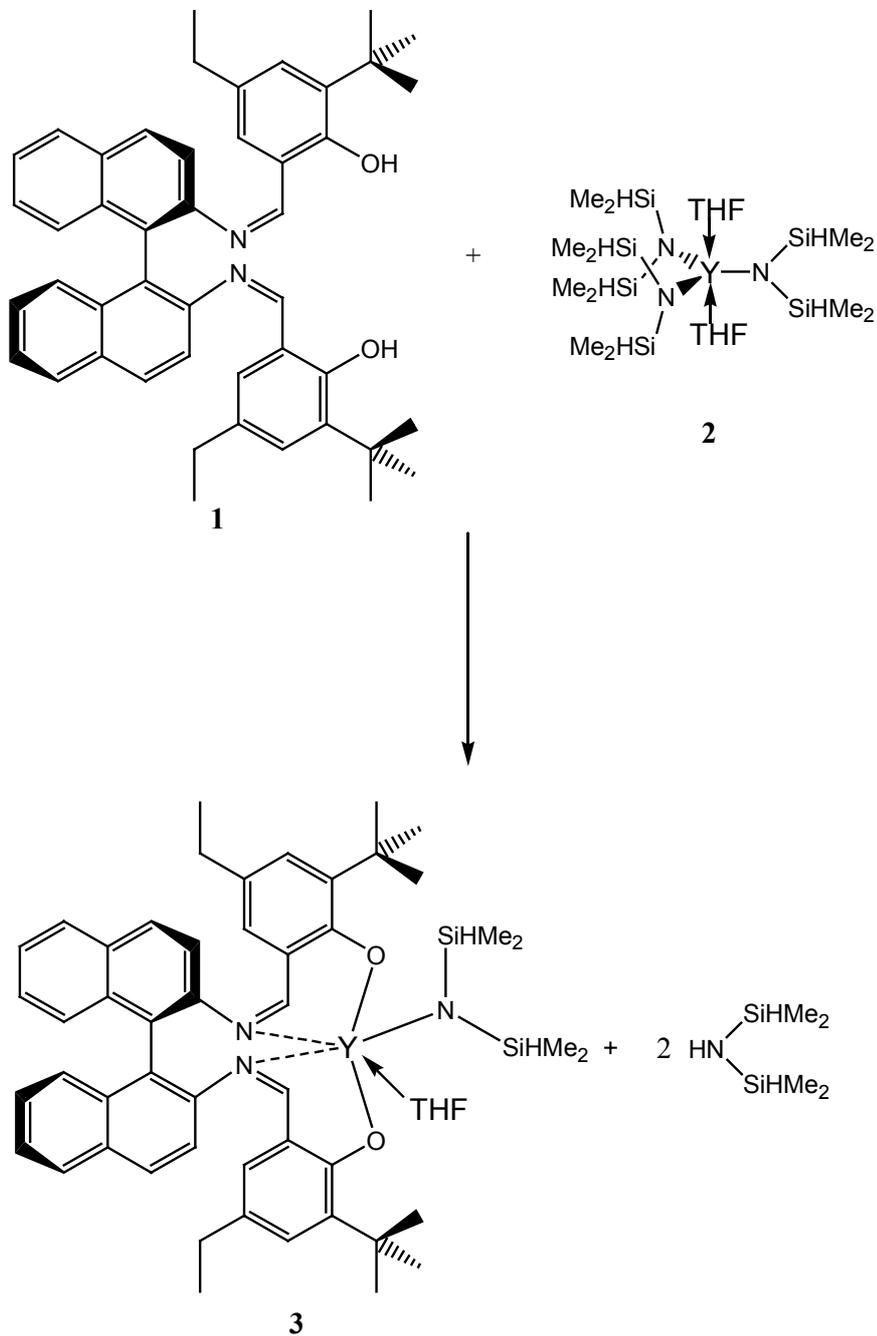


Abb. 4.2 Mögliche Komplexgeometrien mit **1**. Zusätzlich können R und THF ausgetauscht werden.

Die Umsetzung von *R*(-)-2,2'-Bis(6'-Butyl-4-*R*-salicylidenimin)-1,1'-binaphthyl (**1**) mit $Y(N(SiHMe_2)_2)_3(THF)_2$ (**2**) [17] nach Reaktionsgleichung 4.1 erfolgt in verschiedenen Lösungsmitteln zu großen Ausbeuten. Die spektroskopische Beobachtung zeigt, dass die Reaktion vollständig verläuft. Nach der Isolierung des Produkts enthält dieses noch ein Äquivalent THF (Abb. 4.3). Daher ist von einer monomeren Spezies auszugehen. COATES berichtet die Synthese eines verwandten Yttriumkomplexes, der im Festkörper dimer vorliegt [18]. Dabei kommt aber ein sterisch weniger anspruchsvoller Ligand, dem die aliphatischen Reste am Phenolring fehlen, zum Einsatz. Außerdem ist der zusätzliche Ligand mit einer weiteren Donorfunktion in der Kette versehen, die die Bildung einer verbrückten Struktur ermöglicht.

Die vergleichsweise geringe Zahl von Signalen lässt darauf schließen, dass von den möglichen Spezies selektiv nur eine gebildet wird. Sowohl für die Ethyl- als auch für die *tert*-Butylreste findet man nur ein Singulett. Das Signal der Methylprotonen am Stickstoff erscheint als Dublett von Dubletts; eine Aufspaltung findet man auch für die CH_2 -O-Protonen des THFs. Die Aminprotonen zeigen ein breites Signal. Eine exakte Zuordnung des

dargestellten Komplexes zu einer räumlichen Struktur ist nicht möglich, jedoch dürfte eine Koordination an die Stickstoffe des Liganden (ähnlich wie in der von COATES gefundene Struktur), wahrscheinlich sein.



Reaktionsgleichung 4.1 Bildung von $[Y(R\text{-BuEtSalBinap})(N(\text{SiHMe}_2)_2)(\text{THF})]$ (**3**).

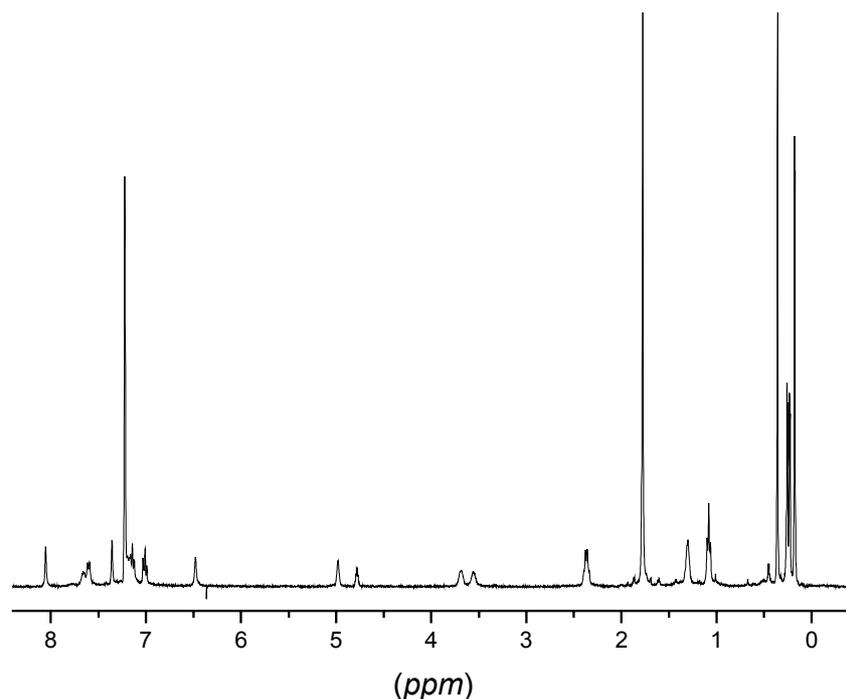
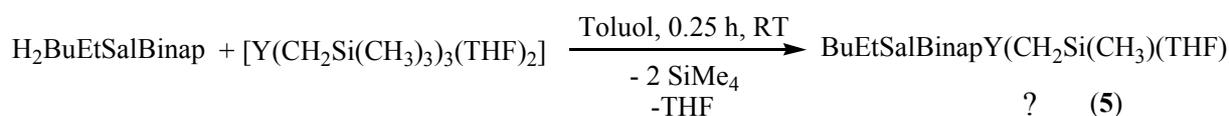


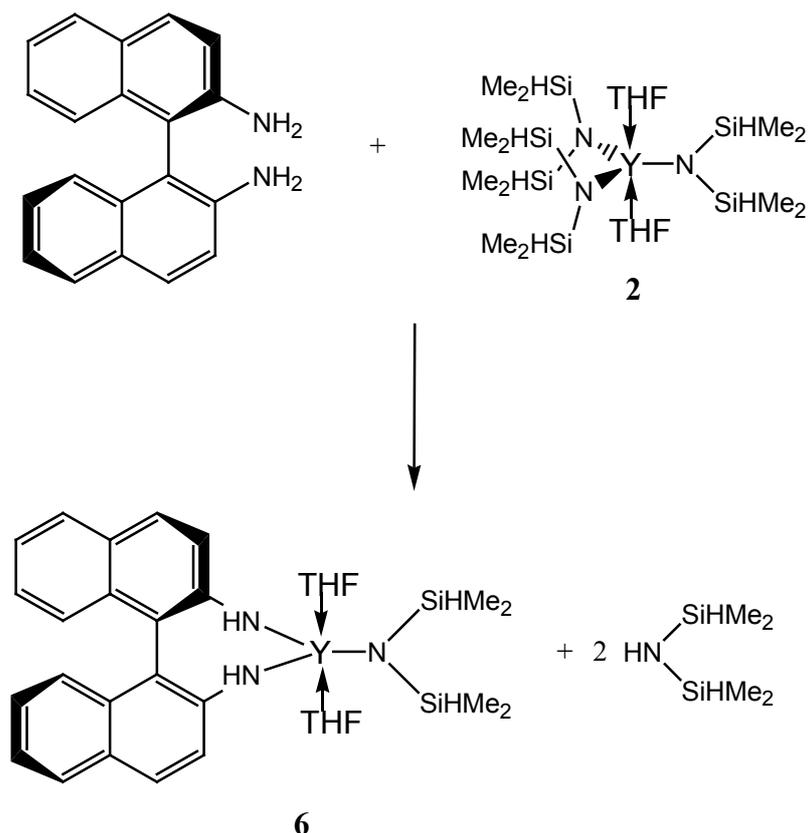
Abb. 4.3 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Y}(\text{R-BuEtSalBinap})(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)(\text{THF})]$ (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Die analoge Reaktion mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ (**4**) [19] anstelle des Trisamids **2** erfolgt ebenfalls schnell (Schema 4.4). Anhand des vollständigen Verschwindens des Signals der phenolischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass die Umsetzung vollständig ist. Im Aromatenbereich des Spektrums ist eine Vielzahl von Signalen mit komplizierten Aufspaltungsmustern zu erkennen. Die Protonen der $\text{Y-CH}_2\text{-Si}$ -Gruppe sind nicht eindeutig zuzuordnen, jedoch finden sich einige verbreiterte Signale im Bereich von 0 ppm. Die intensiven Signale bei -0.19 sowie 0.29 ppm könnten auf die SiMe_3 -Gruppe zurückzuführen sein. Von 0.8 bis 1.5 ppm werden mehrere Multipletts beobachtet, die Tripletts bei 1.2 und 1.4 ppm sind der Methylgruppe der Ethylreste zuzuordnen. Zwei Singulett bei 1.62 und 1.78 ppm zeigen, dass die *tert*-Butylsubstituenten am phenolischen Ring nicht äquivalent sind. Die Aminprotonen und das THF zeigen breite Signale. Insgesamt legt die große Anzahl beobachteter Signale die Bildung mehrerer verschiedener Spezies nahe.



Schema 4.4 Reaktion von $\text{R-H}_2\text{BuEtSalBinap}$ mit dem Alkyl **4**.

Da das Ziel der Synthese von Komplexen mit Binaphthylresten im Ligandengerüst die Übertragung einer sterischen Information ist, besteht Interesse daran, zu prüfen, ob diese Anforderung bereits bei einer Umsetzung eines Vorläuferkomplexes mit *S*(-)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl erfüllt wird. Diese Reaktion kann nach Reaktionsgleichung 4.2 zu einem einfachen Komplex führen, der die chirale Information bei wesentlich geringerem sterischen Anspruch enthält.



Reaktionsgleichung 4.2 Hypothetische Reaktion mit Binaphthyldiamin.

Gibt man in einen NMR-Versuch ca. 1.3-fachen Überschuss des Amins zu dem Trisamid **2**, beobachtet man im Protonen-Spektrum eine deutlich Verschiebung des Si-H-Signals von 4.64 auf 4.46 ppm. Ähnliche Verschiebungen treten auch bei den Wasserstoffen des THF auf. Im Protonenbereich sind die Signale breit und stark überlagert. Außerdem entstehen neue Signale im Bereich von -0.10 bis -0.27 ppm.

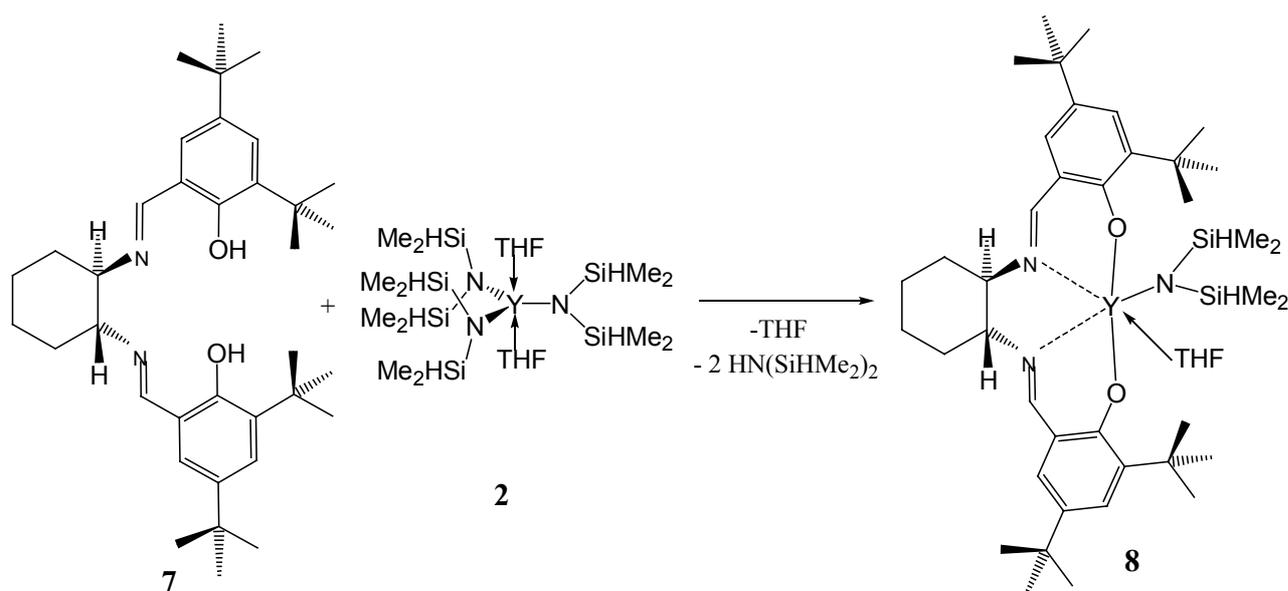
Versuche, eine reine Verbindung zu isolieren schlugen fehl. Nach Trocknen im Vakuum erhält man ein gelbes Pulver, das sich schnell braun verfärbt. Möglicherweise kommt es zur Bildung mehrkerniger Cluster. Derartige Verbindungen sind für die analoge Reaktion mit Bis(salicyliden)ethyldiamin bekannt. Letzteres verfügt jedoch über eine flexible Kohlenstoffkette, die zur Bildung vebückender Strukturen deutlich besser geeignet ist. Auch

die Bildung von At-Komplexen kann nicht ausgeschlossen werden. Bei der Umsetzung von Lanthanidverbindungen mit Binaphthylidiol wird ebenfalls die Bildung von (heterobimetallischen) Clustern berichtet [20].

3.2 Komplexe mit dem Jacobsenliganden

Das von JACOBSEN in die asymmetrische Katalyse eingeführte H₂SALCYCLOH [16] eignet sich als Ligand für eine Reihe von Metallen, darunter auch Seltene Erden.

Die Umsetzung mit **2** gemäß Schema gelingt zügig und mit guten Ausbeuten. Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt eine Aufspaltung der Signale der im Liganden symmetrischen *tert*-Butyl-Gruppen. Die Methylprotonen am Amidligand erscheinen als Dublett von Dubletts (Abb. 4.4). Vergleichbare Ergebnisse findet auch ANWANDER bei Verwendung von H₂SALCYCLOH und H₂SALEN [21].



Reaktionsgleichung 4.3 Reaktion von **2** mit H₂SALCYCLOH (**7**) zu
 [Y(SALCYCLOH)(N(SiHMe₂)₂)(THF)] (**8**).

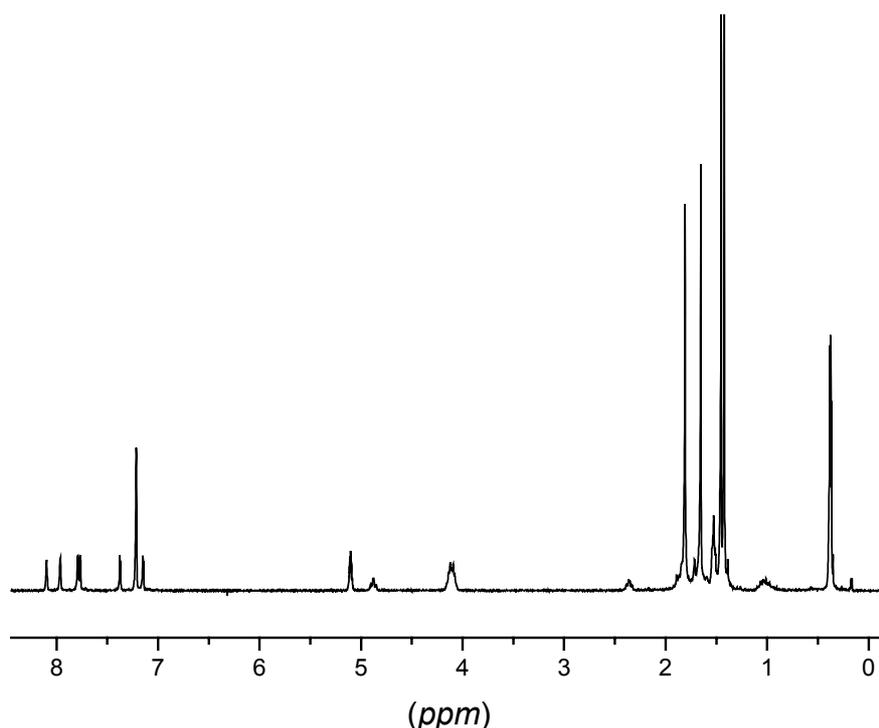
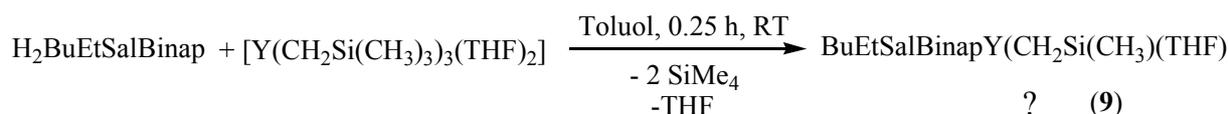


Abb. 4.4 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Y}(\text{SALCYCLOH})(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)(\text{THF})]$ (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$).

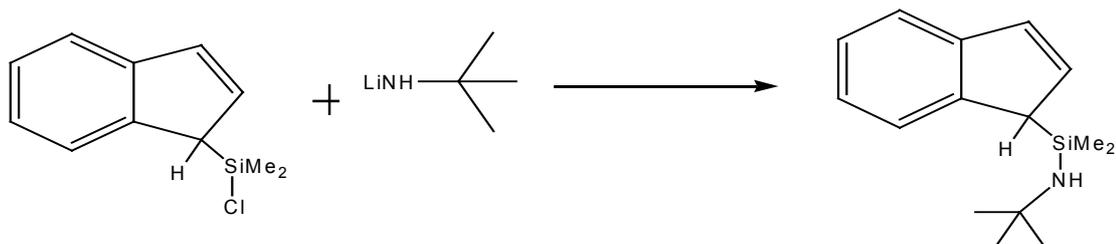
Die Reaktion des Jacobsen-Liganden mit dem Trisalkyl **4** (Schema 4.5) führt, ähnlich wie bei *R*(-)-2,2'-Bis(6-*t*-Butyl-4-*R*-salicylidimin)-1,1'-binaphthyl zu einer Verbindung, die im Protonen-NMR-Spektrum nicht sauber charakterisierbar ist.



Schema 4.5 Reaktion von $\text{H}_2\text{SALCYCLOH}$ mit dem Alkyl **4**.

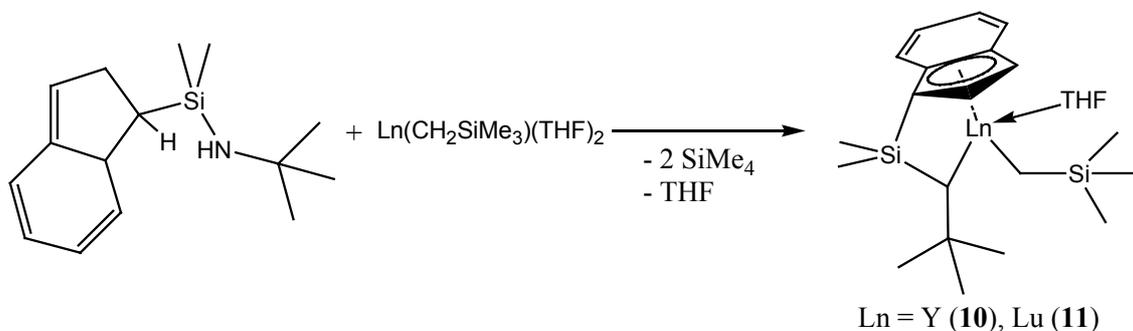
3.3 Komplexe mit Cp-Amido-Liganden

Analog zur Darstellung von Cp-Amido-Komplexen ist die Synthese von Indenylamido-Verbindungen durchführbar. Die Synthese des Liganden (Schema 4.6) ist dabei durch die Bildung mehrerer Isomere erschwert, jedoch lässt sich das gewünschte 1-Isomer bei vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten als kinetisches Produkt in hoher Ausbeute erhalten [22]. Die damit gebildeten Komplexe sind aufgrund ihrer Chiralität geeignete Systeme, um die Übertragung der sterischen Information während der Polymerisation zu untersuchen.



Schema 4.6 Synthese des Indenylliganden.

Die Umsetzung des Indenyl-Amido-Liganden mit dem Yttriumtrisalkyl **4** nach Reaktionsgleichung 4.4 war zu Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt. Sie lässt sich, ohne weitere Komplikationen, auf andere Seltenerdtrisalkyle erweitern.



Reaktionsgleichung 4.4 Synthese der Indenyl-Amido-Komplexe.

Um den Einfluss der Ligandensphäre auf die Polymerisation zu maximieren, erscheint es wünschenswert, ein kleines Metall zu wählen, da hier der Reaktionsraum beschränkt ist. Die Reaktion mit Lutetiumtrisalkyl erfolgt unter Bedingungen, die derjenigen mit **3** entsprechen. Es ist zu erwarten, dass das Produkt aus gleichen Teilen der enantiomeren Strukturen zusammengesetzt ist. Die Koordination des THFs führt dann zur Bildung von Diastereomerenpaaren (Abb. 4.5).

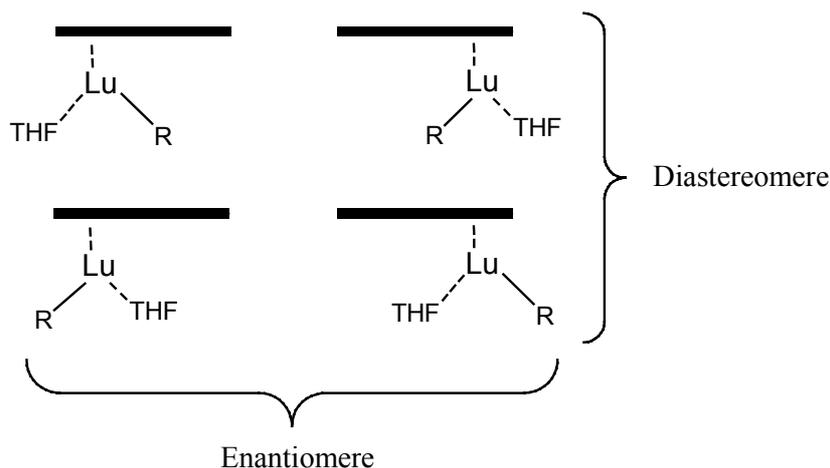


Abb. 4.5 Diastereomere und Enantiomere des Lutetium-Indenyl-Amido-Komplexes (vereinfacht; die Amidogruppe liegt in Blickrichtung hinter dem Lu-Atom).

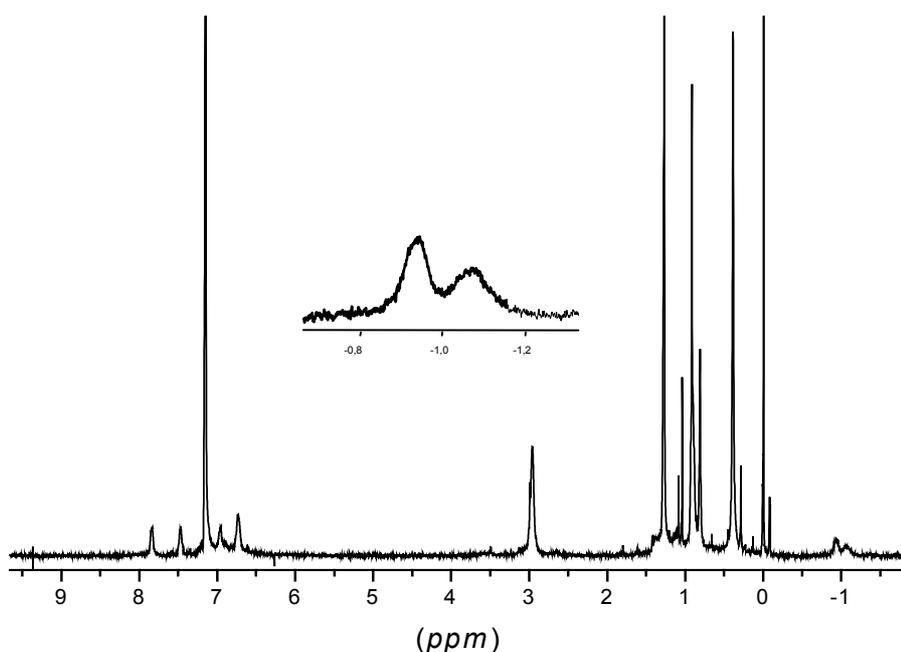
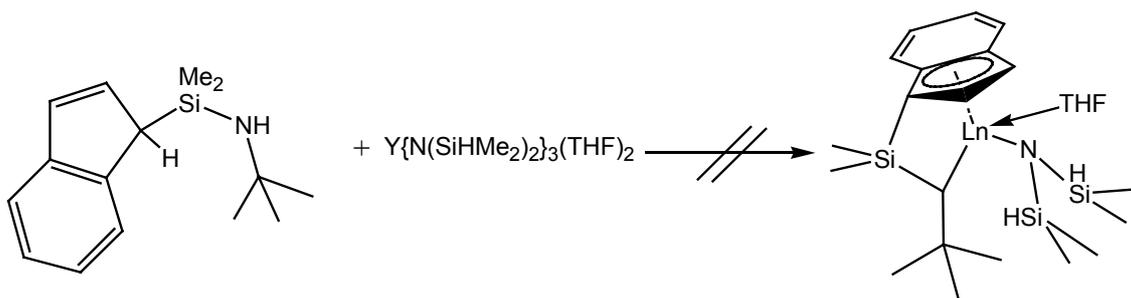


Abb. 4.6 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Lutetium-Indenyl-Amido-Komplexes **11** (die Vergrößerung zeigt das Signal der Y- CH_2 -Protonen).

Das NMR-Spektrum der Lutetiumverbindung zeigt zwei breite Signale für die Protonen der Lu- CH_2 -Si-Gruppe. Diese sind nicht gleichmäßig verteilt. Das weiter tieffeldverschobene Signal hat die größere integrale Intensität. Es ist daher vermutlich den Diastereomeren zuzuordnen, bei denen sich das sterisch weniger anspruchsvolle THF unterhalb des Sechsrings befindet. Eine erkennbare Aufspaltung der Signale dieser diastereotopen Protonen, wie sie bei der analogen Yttriumverbindung beobachtet wird, liegt aufgrund des schnellen Austauschs zwischen den Diastereomeren durch Dissoziations- und Koordinationsprozesse

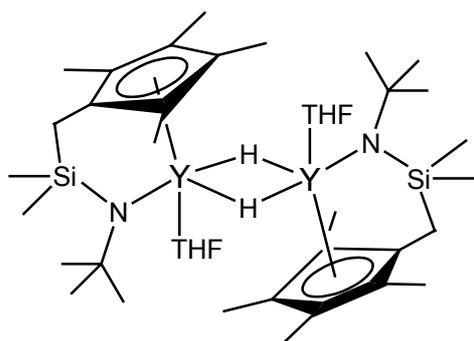
des THFs nicht vor. Die Methylgruppen der SiMe_2 -Gruppe spalten deutlich auf, so dass sie zwei deutlich separierte Signale ergeben.

Versuche, den Indenyl-Amido-Liganden mit dem Trisamid **2** nach Schema 4.7 umzusetzen, scheiterten. Weder auf einer zur Darstellung des Alkyls analogen Route, noch unter Bedingungen, wie sie von PIERS für die Reaktion mit Lanthanoidtris(di(trimethylsilyl))amid berichtet (Reaktion in siedendem Toluol unter Rückflusskühlung) [23], konnte die Bildung des gewünschten Produkts beobachtet werden.



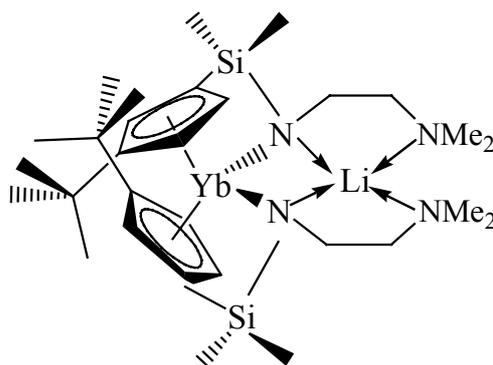
Schema 4.7 Umsetzung des Indenyl-Amido-Liganden mit dem Trisamid **2**.

Der Einfluss einer längeren, und daher flexibleren Brücke in einem Cp-Amido-Komplex kann anhand von Verbindung **12** untersucht werden. Dieses Hydrid ist auf dem in Kapitel II dargestellten Syntheseweg für Cp-Amido-Hydride zugänglich. Die Synthese wird von TRIFONOV beschrieben [24].



Formel 4.1 Cp-Amido-Komplex mit verlängertem Henkel (**12**).

Eine weitere Gruppe von Seltenerdkomplexen mit Cp-Amido-Liganden sind helical chirale Verbindungen (Formel 4.2), die sich bilden, wenn man die Vorläuferverbindungen mit Cp-Amido-Liganden umsetzt, die in der vom Stickstoff ausgehenden Seitenkette eine zusätzliche Donorfunktion enthalten [22 a),25].



Formel 4.2 Helical chiraler Ytterbium-Komplex (**13**).

4. Polymerisationen

4.1 Vorläuferkomplexe

Verbindungen der Seltenen Erden sind als Initiatoren der Polymerisation von Lactonen, speziell auch von β -Butyrolacton, bekannt. So sind Yttrium-Alkoxid-Komplexe wie das als Cluster vorliegende $[Y(OC_2H_4OMe)_3]_{10}$ [13b),26] geeignet, um die kontrollierte Polymerisation von β -Butyrolacton zu starten.

Um einen aktiven Initiator zu erhalten ist es von Bedeutung, dass die Verbindung nicht zu stabil gegen den Angriff des Monomers ist. Die Eignung der Vorläuferkomplexe **2** und **4** kann durch Zugabe eines Überschusses an β -Butyrolacton überprüft werden. Das Trisamid zeigt im NMR-Versuch keine Anzeichen für die Entstehung des Polymers (Tab. 4.1). Da die untersuchten heteroleptischen Amidokomplexe in der Lage sind, die Polymerisation auszulösen (*vide infra*), kann dieser Befund nicht allein in der Stabilität der Y-Amid-Bindung begründet sein. Möglicherweise ist der hohe sterische Anspruch der Salicylidenimin-Liganden für eine höhere Reaktivität der entsprechenden Amidbindung verantwortlich. Auch in größeren Ansätzen, die eher den typischen Bedingungen einer Polymerisation entsprechen wird kein Polymer gebildet.

Tab. 4.1 Polymerisationen mit den Vorläuferkomplexen

Initiator	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)
2	35	95	C ₆ D ₆	25	15	0	-	-	-
2	13	220	CH ₂ Cl ₂	25	24	0	-	-	-
4	7.5	124	Toluol	25	24	46.7	5000 ^{***}	1.33	50
4 [*]	23	200	Toluol	25	20	0 ^{**}	n.d.	n.d.	n.d.

* Zugabe von 0.9 Äquivalenten BPh₃. ** Spektroskopisch bestimmt; nach Fällung und Trocknung ca. 10 % öliges Polymer. *** Entsprechend einer Initiatoreffizienz von 1.00.

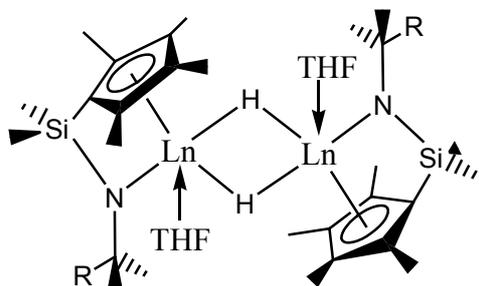
Das Trisalkyl **4** ist dagegen geeignet, die Reaktion in Gang zu setzen. Das erzeugte Polymer ist mit einem Polydispersitätsindex von 1.33 vergleichsweise eng verteilt. Umesterungsreaktionen, die zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führen, spielen demnach in diesem System keine bedeutende Rolle. Die Berechnung der Initiatoreffizienz zeigt, dass diese bei 99.7 % liegt (wenn man M_n zugrunde legt, bei Verwendung des Peakmolekulargewichts sinkt sie auf 76.8 %). Pro Metallzentrum wird also im Durchschnitt nur eine (bzw. weniger als eine) Polymerkette gestartet. Da die drei Alkylgruppen äquivalent sind, wäre zu erwarten, dass die Effizienz deutlich höher (idealerweise 300 %) liegt. Ob dieser Effekt auf Abbruchreaktionen oder die Bildung einer Spezies, die nur eine Kette zu starten vermag, zustande kommt kann anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Die Bestimmung der Mikrostruktur des Produkts anhand des Diadensignals zeigt keine Stereoanreicherung.

Setzt man das Trisalkyl mit Triphenylboran um, um ein Kation zu erzeugen, findet man keine Beschleunigung der Reaktion. Hier wird spektroskopisch kein Umsatz beobachtet.

4.2 Cp- und Indenyl-Amido-Komplexe

Cp-Amido-Komplexe des in Formel 4.3 dargestellten Typs lassen nur dann die Übertragung einer chiralen Information erwarten, wenn während der Polymerisation das im System vorhandene THF oder die Polymerkette am aktiven Zentrum koordiniert ist. Andernfalls ist zu erwarten, dass das von drei Liganden (Cp, Stickstoff, Polymerkette) umgebene Zentralatom keine Selektivität gegenüber den beiden Enantiomeren im

racemischen Monomer zeigt. Allerdings ist eine Anreicherung von iso- oder syndiotaktischen Sequenzen auch durch eine Kettenendkontrolle möglich.



$\text{Ln} = \text{Y}, \text{R} = \text{Me}$ (14)

$\text{Ln} = \text{Y}, \text{R} = \text{Et}$ (15)

$\text{Ln} = \text{Er}, \text{R} = \text{Et}$ (16)

$\text{Ln} = \text{Lu}, \text{R} = \text{Me}$ (17)

Formel 4.3 Zur Polymerisation von β -Butyrolacton eingesetzte Cp-Amido-Komplexe.

Diese Verbindungen sind ohne weitere Aktivierung als Initiatoren zur Polymerisation von β -Butyrolacton geeignet. Bei dieser Reaktion kommt es jedoch zu einem starken Anstieg der Viskosität, so dass nach 24 Stunden kein Rühren der Polymerisationslösung mehr möglich ist. Diese hohe Viskosität ist vermutlich auf die Bildung koordinativer Netzwerke zurückzuführen. Seltenerdmetalle können aufgrund ihrer Größe hohe Koordinationszahlen erreichen. Sie sind darüber hinaus sehr oxophil. Da β -Butyrolacton bzw. Poly-2-hydroxybutyrat eine Vielzahl von nucleophilen Sauerstoffzentren zur Verfügung stellen ist die Entstehung vernetzter Polymerstrukturen außer in hoch verdünnten Lösungen nicht vermeidbar [27]. Als Folge dieses Verhaltens werden keinen hohen Umsätze erreicht und die Unterschiede zwischen Komplexen verschiedener Metalle bleiben gering (Tab. 4.2, Abb. 4.6). Besonders in konzentrierter Lösung kommt die Polymerisation dadurch zum Erliegen, so dass auch nach langen Reaktionszeiten nur geringe Mengen des Polymers isoliert werden können (Tab. 4.2).

Tab. 4.2 Polymerisation von β -Butyrolacton mit Cp-Amido-Komplexen

Nr	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)	Effizienz
1	14	16.2	200	THF	25	16	7.0*	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2	14 ^{a)}	16.2	170	CH ₂ Cl ₂	25	16	22.5*	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	14	17.5	140	CH ₂ Cl ₂	25	24	65.6**	10 980	1.88	50	0.72
4	14	24.3	540	-	50	96	31.1	11 240	13.8	53	1.29
5	14 ^{a)}	7.5	120	Toluol	25	24	55.5	11 010	1.86	50	0.52
6	15	9.4	270	CH ₂ Cl ₂	25	24	9.1*	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7	15	18.8	120	CH ₂ Cl ₂	25	24	67.5	14 410	2.23	59	0.48
8	15	4.5	390	CH ₂ Cl ₂	25	120	33.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
9	15	9.4	280	CH ₂ Cl ₂	-20	24	38.7	19 880	1.99	64	0.47
10	15	6.3	360	CH ₂ Cl ₂	-20	24	23.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
11	16	16.7	130	THF	25	24	56.9*	7090	1.32	n.b.	0.90
12	16	27.8	140	THF	25	96	39.4*	7520	1.40	n.b.	0.63
13	16	27.8	140	THF	25	216	12.0*	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14	16	16.7	130	CH ₂ Cl ₂	25	24	58.4**	13 600	1.16	n.b.	0.48
15	16	16.7	140	CH ₂ Cl ₂	0	24	52.3*	12 400	1.37	n.b.	0.51
16	17	16.4	140	CH ₂ Cl ₂	25	24	52.9/ 66.4**	14 400	2.23	57	0.44 / 0.56
17	12	18.8	130	CH ₂ Cl ₂	25	24	9.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18	12	18.8	130	CH ₂ Cl ₂	-20	24	23.1	n.b.	n.b.	63	n.b.

^{a)} Aktivierung mit 1-Hexen.

* Isoliertes Polymer.

** GC

Da THF gewöhnlich an Metallzentren zu koordinieren vermag, besteht die Möglichkeit, durch Verwendung von THF anstelle von Methylenechlorid ein Aufbrechen der Vernetzungsstellen zu erreichen. Gleichzeitig ist bekannt, dass die Koordination von THF die Polymerisation von Styrol nahezu zum Erliegen bringt (siehe Kapitel II). Mit *rac*- β -Butyrolacton findet man jedoch in THF keine wesentliche Veränderung der Polymerisationseigenschaften. Die Bildung von Polytetrahydrofuran durch ringöffnende Polymerisation wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet (Tab. 4.2).

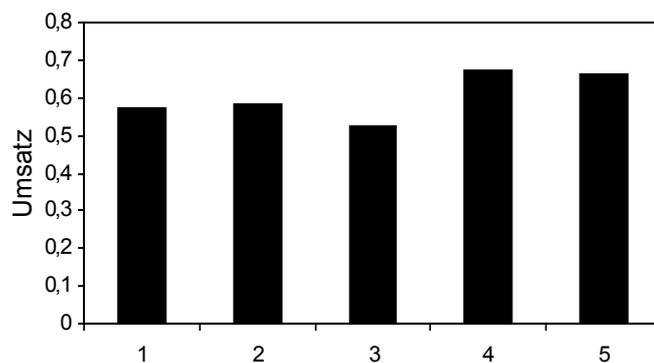


Abb. 4.7 Umsätze nach 24 Stunden. 1: **16** in THF, 2: **16** in CH_2Cl_2 , 3: **16** in CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 4: **15** in CH_2Cl_2 , 5: **16** in CH_2Cl_2 . (Ansätze 7,11,14-16, Tab. 4.2).

Im NMR-Spektrum findet man die typischen Signale für ataktische Poly-2-hydroxybutyrate. Diese Messungen lassen keinen Hinweis auf die Endgruppen erkennen (Abb. 4.7). Dies ist vermutlich auf die zu geringe Empfindlichkeit der Messung zurückzuführen. Möglicherweise findet auch ein Teil der Abbruchreaktionen durch Zyklisierung der Polymerketten statt. Derartige Reaktionen von Polylactonen sind als Spezialfall der Umesterung bereits beschrieben [28].

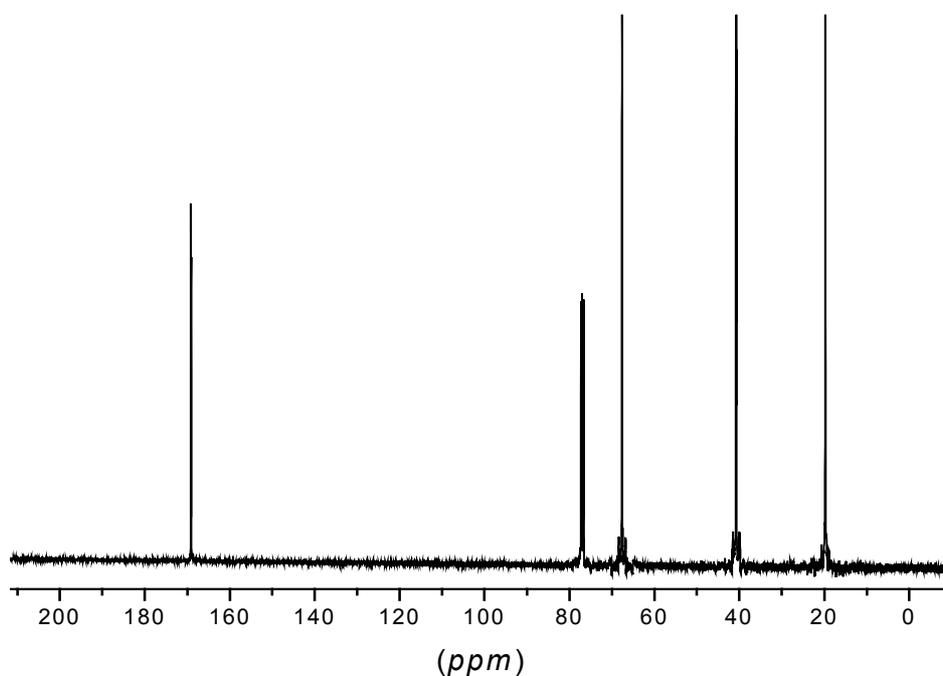


Abb. 4.8 ^{13}C -NMR-Spektrum des mit **17** erzeugten Polybutyrolactons ($35\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3).

Eine Aktivierung der Hydride durch vorherige Bildung eines Monoinsertionsproduktes (analog zur Polymerisation von Styrol, siehe Kapitel II) erfolgt nicht. Das Vorschalten dieser Reaktion führt zu keinen wesentlichen Veränderungen (Tab.4.2).

Variert man die Temperatur der Reaktion, zeigt sich, dass eine Erhöhung nicht zu einer deutlichen Beschleunigung führt. Ebenso nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich bis etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht wesentlich ab.

Vergleicht man die Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit, für verschiedene Initiatoren bzw. Reaktionsbedingungen, findet man in allen Fällen im wesentlichen dasselbe Verhalten (Abb. 4.8). Während der Umsatz zu Beginn der Reaktion schnell ansteigt, flacht er im Laufe der Zeit deutlich ab. Diese Abflachung ist auf die Gelbildung zurückzuführen.

Verfolgt man die Entwicklung der Molekulargewichte bei Raumtemperatur, erkennt man einen schnellen Anstieg am Anfang der Reaktion. In THF fällt dabei die vergleichsweise enge Verteilung gegenüber der Reaktion unter vergleichbaren Bedingungen in Methylenchlorid auf. Im weiteren Verlauf findet man in beiden Lösungsmitteln stark schwankende Werte, die nur noch wenig ansteigen, und typischerweise Polydispersitätsindices um 1.4 bis 1.5 aufweisen (Tab. 4.3). Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass die Umesterung in den betrachteten Systemen eine große Rolle spielt. Das Molekulargewicht des Endproduktes liegt bei der Polymerisation in Methylenchlorid deutlich höher als in THF.

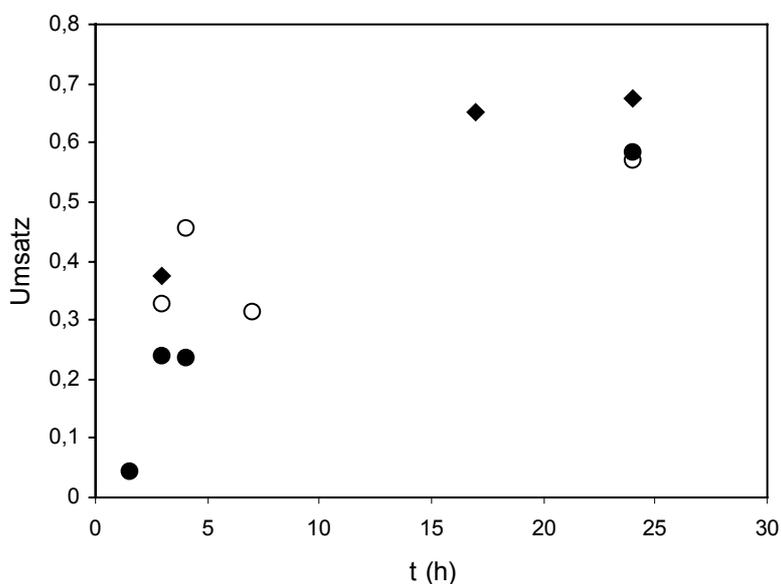


Abb. 4.9 Anstieg des Umsatzes bei der Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton mit verschiedenen Initiatoren (Rauten: **15** in CH₂Cl₂ (NMR), Kreise: **16** in THF (GC), Punkte: **16** in CH₂Cl₂ (GC)). Tab. 4.2, Ansätze 7, 11 und 14.

Tab. 4.3 Molekulargewichte in der Anfangsphase der Reaktion

t (h)	Ansatz 11 (THF)		Ansatz 14 (CH ₂ Cl ₂)	
	M _n (g/Mol)	D	M _n (g/Mol)	D
1.5	5610	1.28	5522	1.76
3	4470	1.38	7120	1.56
4	5840	1.26	6170	1.53
7	6100	1.36	7250	1.43

Unter Kühlung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt sich schließlich der Anstieg des Molekulargewichts mit steigendem Umsatz beobachten (Abb. 4.9). Dieser Anstieg verläuft nicht linear, sondern steigt gegen Ende schneller an, bis es zuletzt wieder zu einem Absinken kommt. Dabei fällt auf, dass die Polydispersität ebenfalls anwächst. Ein derartiges Verhalten kann auf Abbruchreaktionen zurückzuführen sein. Da allerdings mit Einsetzen der Gelbildung gegen Ende der Reaktionszeit auch ein Absinken des Zahlenmittels des Molekulargewichts (M_n), verbunden mit einem starken Anstieg des PDI auftritt (Abb. 4.10), ist es wahrscheinlich, dass diese Effekte die Folge von Umesterungsreaktionen in der Polymerisationslösung sind. Das Peakmolekulargewicht steigt auch zum Ende der Polymerisation noch an, zeigt aber ebenfalls ein Abknicken. Auffallend ist weiter, dass sich das Wachstum des Molekulargewichts zu beschleunigen scheint. Ein solches Verhalten tritt typischerweise bei Kondensationsreaktionen auf. Eine ähnliche Auswirkung könnten auch Umesterungsreaktionen haben, bei denen zwei Polymerketten zusammengefügt werden. Zusammen mit der halblogarithmischen Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit (Abb. 4.11), die einen nahezu linearen Anstieg aufweist (mit Ausnahme des Abflachens infolge der Gelbildung), zeigt das Molekulargewichtswachstum, dass es sich hier um eine Polymerisation mit kontrolliertem Charakter handelt. Die Gleichzeitigkeit des Kettenstarts an allen aktiven Zentren ist jedoch nicht gegeben. Versuche, ein Monoinsertionsprodukt zu erzeugen scheitern, weil bereits bei Zugabe von nur einem Äquivalent Butyrolacton Polymer gebildet wird.

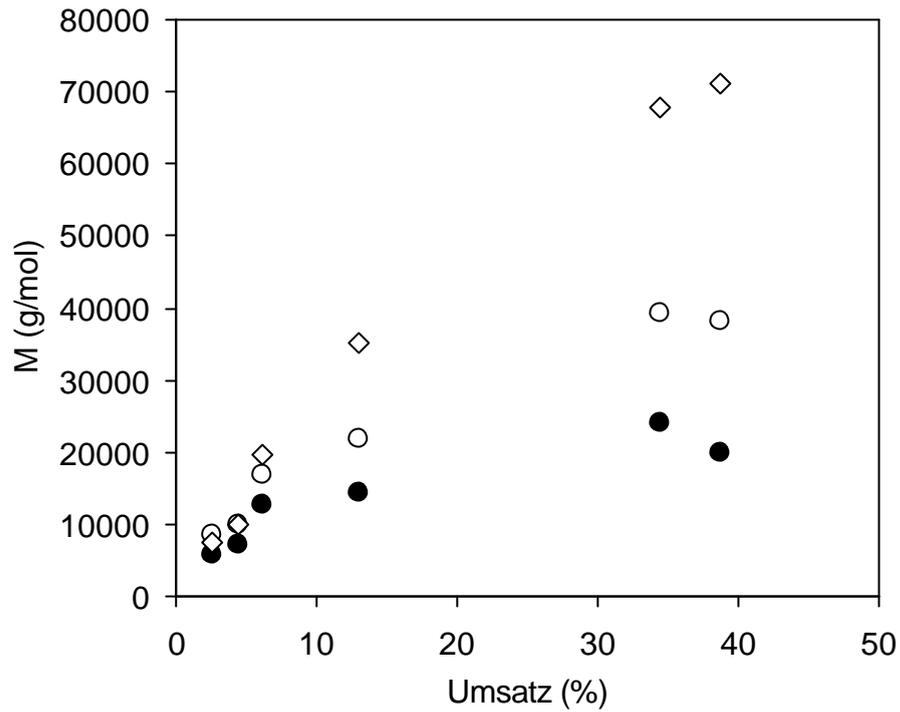


Abb. 4.10 Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 4.2, Ansatz 9; M_n : Punkte, M_w : Kreise, M_p : Rauten,).

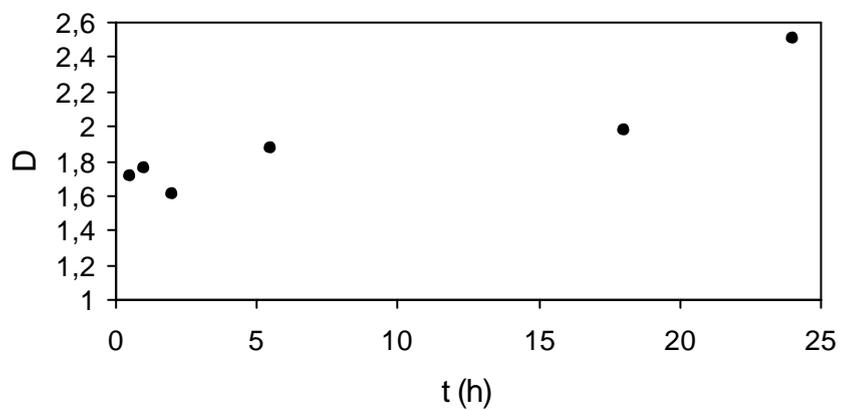


Abb. 4.11 Anstieg der Polydispersität mit der Zeit bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 4.2, Ansatz 9).

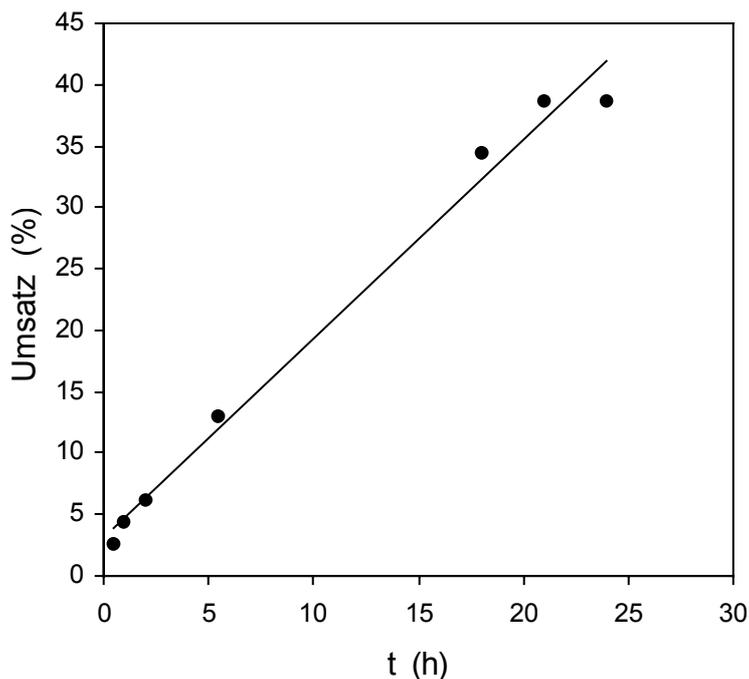


Abb. 4.12 Anstieg des Umsatzes mit der Zeit bei -20 °C (Tab. 4.2, Ansatz 9).

Die Mikrostruktur der Polymere zeigt nur wenig Abhängigkeit von der Temperatur. Polymerisiert man mit **14** bei Raumtemperatur, sind syndio- und isotaktische Diaden gleich verteilt. Bei 50 °C findet man bei Polymerisation mit dem Yttriumkomplex **14** eine geringfügige Anreicherung an syndiotaktischen Diaden. Eine deutlichere Bevorzugung syndiotaktischer Sequenzen wird durch Verwendung von **15** als Initiator erreicht. Erst bei niedrigen Temperaturen kann dann eine Anreicherung über 60 % erzielt werden (Tab. 4.2). Auch die Variation des Zentralatoms hat keinen wesentlichen Einfluss. Mit dem Lutetiumkomplex **17** wird bei Raumtemperatur keine signifikante Veränderung gegenüber **15** beobachtet. Aufgrund des Paramagnetismus des noch in der Probe vorhandenen Erbiums ist die Bestimmung der Mikrostruktur der mit **16** erzeugten Polymere mittels NMR-Messung nicht möglich. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens zeigt keine auffälligen Veränderungen gegenüber den nur mäßig angereicherten Proben. Man findet nur einen Glasübergang bei 6.5 °C (zum Vergleich: eine Probe mit 50 % syndiotaktischen Diaden (initiiert mit **14**) hat unter vergleichbaren Messbedingungen einen Glasübergang bei 6.8 °C). Ein deutlich anderes thermisches Verhalten zeigt eine Probe des bei -20 °C erhaltenen Polymers. Während niedermolekulare und sterisch kaum angereicherte Polybutyrolactone eine klebrige Konsistenz haben, ist dieses Material bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff. Neben einem ausgeprägten Glasübergang bei 6.5 °C , der sich von den

Glasübergängen der anderen Proben praktisch nicht unterscheidet, findet man hier auch in der zweiten Heizphase noch einen breiten und wenig intensiven Schmelzbereich mit einem Maximum bei 92 °C (Abb. 4.12).

Diese Analyse der Triaden dieser Probe zeigt, dass die Anreicherung der Syndiotaktizität auf einem deutlich größeren Anteil der syndiotaktischen Triaden gegenüber einer statistischen Verteilung beruht. Der Anteil der isotaktischen Triaden nimmt ab, während die Anteile der heterotaktischen Triaden im Wesentlichen gleich bleiben (Tab. 4.4).

Tab. 4.4 Diaden- und Triadenanalyse des Polymers aus Ansatz 16, Tab. 4.2

Diaden		Triaden			
s (%)	i (%)	H _s (%)	S (%)	I (%)	H _i (%)
57	23	22	35	20	23

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die durchschnittliche Länge der Stereoblöcke gleich bleibt, wobei diejenige der syndiotaktischen Sequenzen zu-, die der isotaktischen Blöcke dagegen abnimmt.

Die längere Kette zwischen dem Cyclopentadienyl- und dem Amidorest in **12** führt zu keiner erkennbaren Veränderung bezüglich der Taktizität der Polymere (die deutliche Anreicherung in Ansatz 18, Tab. 4.2 ist auf die Kühlung zurückzuführen). Die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt dagegen merklich ab. Da sich der Komplex bei der Polymerisation von Styrol als instabil erweist, ist es wahrscheinlich, dass auch bei der Polymerisation von β -Butyrolacton Zersetzung auftritt.

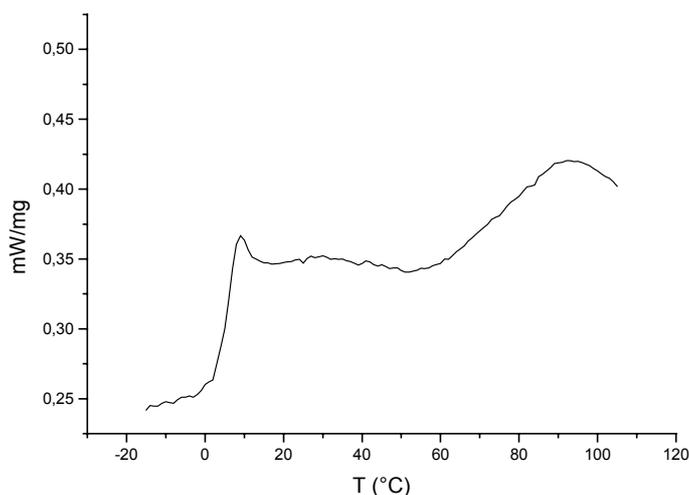


Abb. 4.13 DSC-Kurve des Polymers aus Ansatz 9, Tab. 4.2.

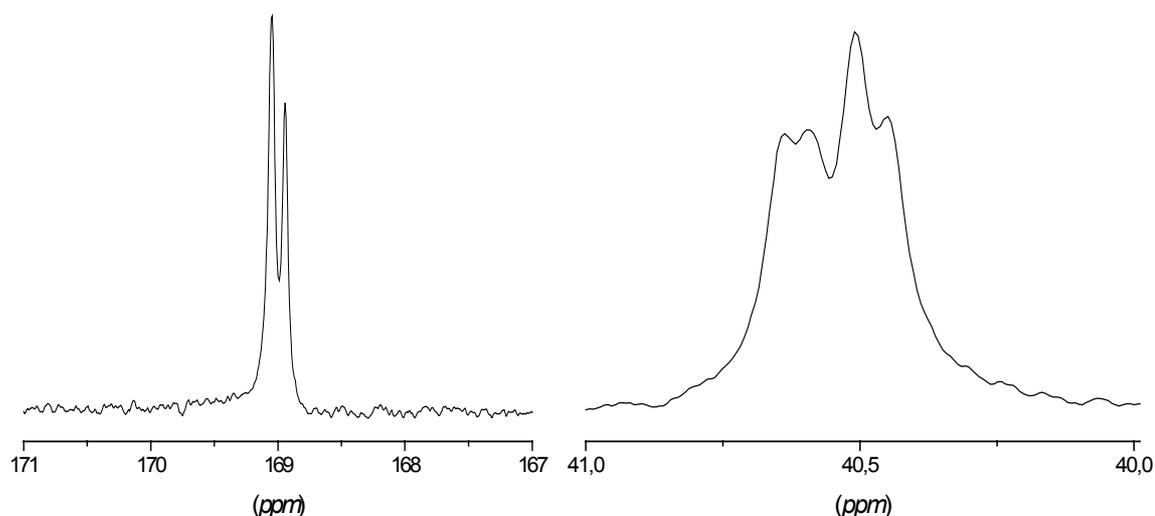


Abb. 4.14 Diaden- (links) und Triadensignal (rechts) eines Polybutyrolactons mit 57 % syndiotaktischen Diaden ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , $35\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Indenylkomplexe zeigen hinsichtlich der Reaktivität ein Verhalten, das dem der Cyclopentadienylverbindungen ähnlich ist. Die Umsätze nach 24 Stunden sind dabei geringer. Die Polydispersitätsindizes sind bei beiden Initiatoren klein. Die Initiatoreffizienzen sind relativ niedrig. Insgesamt scheint die Polymerisation kontrollierten Charakter zu zeigen. Die Verkleinerung des Reaktionsraumes im Lutetiumkomplex (im Vergleich zu seinem Yttriumanalogon) führt zu einer verminderten Syndiotaktizität (Tab. 4.5). Im Vergleich zu den Cp-Amido-Komplexen wird keine Verbesserung der Taktizitätskontrolle erreicht.

Tab. 4.5 Polymerisationen mit Indenyl-Amido-Komplexen

Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	Umsatz (%)	M_n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)	Effizienz
1	10	8.1	110	Toluol	25	24	27.8	5370	1.28	56	0.40
2	11	9.8	130	Toluol	25	24	14.8	6540	1.37	48	0.26

4.3 Standardtests

Aufgrund der Empfindlichkeit der verwendeten Initiatorverbindungen gegenüber protischen Verunreinigungen (Wasser, freie Säure, ...) und Sauerstoff, ist eine Untersuchung der Tauglichkeit verschiedener Aufbereitungsmethoden für das Monomer von einigem Interesse. Um einen Vergleich zu ermöglichen, kann Tetrabutylammoniumacetat (**18**) [29] als Starter einer ionischen Polymerisation eingesetzt werden. Derartige ionische Initiatoren sind ebenfalls sehr empfindlich und sollten in Anwesenheit von schon geringen Spuren störender Verunreinigungen deutliche Unterschiede in der Polymerisationsaktivität zeigen.

Dazu kann *rac*- β -Butyrolactons wie üblich bei Raumtemperatur über Calciumhydrid bei Raumtemperatur getrocknet werden. Eine weitere Probe wird vor Verwendung bei 80 °C über CaH₂ getrocknet.

Tab. 4.6 Trocknungsbedingungen unterschiedlicher Monomerchargen (*rac*- β -Butyrolacton)

Monomer	I	II	III
T (°C)	25	80	80
t (d)	3	3	3
Bemerkung	-	1. Fraktion	2. Fraktion

Die ersten fünf Milliliter dieser Probe werden bei der Destillation als erste Fraktion gesondert aufgefangen (Tab. 4.6). Bei dieser Prozedur fällt zunächst auf, dass bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit des Trocknungsmittels ein Polymer entsteht. Dieses Polymer lässt keine reguläre Mikrostruktur erwarten und weist nur ein geringes Molekulargewicht auf.

Die Ergebnisse der Polymerisationen der drei so gewonnenen Monomerchargen mit **18** zeigen signifikante Unterschiede. Bei Verwendung des standardmäßig getrockneten Lactons bildet sich ein Polymer mit hohem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung (Tab. 4.7). Dieses ähnelt dem mit der zweiten Fraktion des bei erhöhter Temperatur getrockneten Monomer erzeugten Polymer. Letzteres hat ein wesentlich höheres Molekulargewicht und ist ebenfalls eng verteilt. Der Umsatz ist hier am Ende der Reaktionszeit nahezu vollständig und wesentlich höher, als mit der Standardtrocknung. Die Polymerisation mit dem gesondert abgenommenen Vorlauf findet nicht kontrolliert statt. Das Produkt dieser Reaktion ist niedermolekular und vergleichsweise breit verteilt. Außerdem sinkt der Umsatz hier wieder ein wenig ab.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten dürfte der variierende Gehalt störender protischer Verunreinigungen sein. Die scheinbar geringe Eignung des Vorlaufs der bei 80 °C

getrockneten Probe ist auf die heftige Reaktion und die dabei entstehende Reaktionswärme zurückzuführen, die die Lösung stark aufheizt (innerhalb weniger Minuten beginnt die Reaktionsmischung zu sieden).

Tab. 4.7 Polymerisationen mit unterschiedlichen Monomerchargen

Initiator	Monomer-charge	[I] (mmol/L)	[M]/[I] [*]	LM	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Effizienz
18	I	66.3	180	-	4	75.3	12 170	1.13	0.97
18	II	66.3	180	-	4	91.6	3410 ^{**}	1.74	4.32
18	III	69.6	180	-	4	96.9	19 790	1.15	0.73
4	II	7.5	110	Toluol	24	59.0 ^{a)}	5662	1.51	1.02
4	III	7.5	110	Toluol	24	59.0 ^{b)}	6378	1.41	0.90
14	II	3.5	280	CH ₂ Cl ₂	24	35.5	n.b.	n.b.	n.b.
					72	47.4	8260	1.56	1.36
14	III	3.5	280	CH ₂ Cl ₂	24	16.7	n.b.	n.b.	n.b.
					72	28.6	5820	1.70	1.21
3	II	7.7	520	Toluol	24	28.6	22 960	1.22	0.56
3	III	7.7	520	Toluol	24	23.1	9550	1.78	1.07

Polymerisation bei 25 °C. ^{*} +/- 10 Äquivalente. ^{**} Starke Erwärmung der Polymerisationsmischung in den ersten Minuten. ^{a)} Isolierte Ausbeute 60 %. ^{b)} Isolierte Ausbeute 55 %.

Polymerisiert man das Monomer der Chargen **II** und **III** mit **4**, findet man in allen wesentlichen Resultaten nur geringfügige Abweichungen. Auch im Vergleich mit dem standardmäßig vorbereiten Butyrolacton gibt es keine Auffälligkeiten (vgl. Tab. 4.1).

Versuche, die verschiedenen Monomere mit dem Hybrid **14** zu polymerisieren, zeigen über lange Reaktionszeiten nur vergleichsweise geringe Unterschiede. Die Resultate der GPC-Messungen zeigen, dass zwischen den beiden Fraktionen des heiß getrockneten Monomers keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Die erste Fraktion liefert ein höheres Molekulargewicht. Auch die Effizienz und der Umsatz sind deutlich höher. Dennoch wird in keinem Fall vollständiger Umsatz erreicht. Bei beiden Versuchen findet man eine höhere Initiatoreffizienz als bei standardmäßig vorbereitetem Monomer mit demselben Initiator (vgl. Tab. 4.2); die Molekulargewichte liegen bei den Monomerchargen **II** und **III** vergleichsweise niedrig.

Das Amid **3** ergibt mit **II** ein wesentlich höheres Molekulargewicht als mit **III**. Auffällig ist hier besonders die geringe Initiatoreffizienz bei **II**, die mit Verunreinigungen des Monomers nicht zu erklären ist.

Bezüglich der Mikrostruktur findet man bei Verwendung von in der Hitze getrockneten Monomeren keine wesentlichen Veränderungen. Mit **14** erhält man 56 (**II**) bzw. 53 (**III**) % Syndiotaktizität, mit **3** werden 63 % erreicht.

4.4 Komplexe mit Binaphthylliganden

Eine Reihe von Polymerisationen mit **3**, zeigt, dass dieser Komplex eine deutliche Anreicherung syndiotaktischer Sequenzen im Polymer induziert. So findet man für eine Polymerisation in Methylenchlorid 73 % syndiotaktischer Diaden (Tab. 4.8). Das Polymer ist allerdings breit verteilt. Aus dem gemessenen Umsatz und dem Molekulargewicht des Produkts ergibt sich eine sehr geringe Initiatoreffizienz. Führt man die Reaktion in Toluol durch, sinkt die Stereoselektivität leicht ab. Die Effizienz des Initiators bleibt niedrig, kann jedoch durch Erhöhung der Temperatur deutlich gesteigert werden. Bei Polymerisation in Substanz ist schließlich die Stereokontrolle bei Raumtemperatur geringer als in Lösung. Auch hier lässt sich die Effizienz bei erhöhter Temperatur steigern. Dabei steigt auch die Syndiotaktizität auf den höchsten im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Wert an. Insgesamt sind die erreichten Werte für die Stereokontrolle recht hoch und gehören zu den höchsten Anreicherungen, die für die Polymerisation des racemischen β -Butyrolactons bekannt sind. Die Polymerisation verläuft jedoch langsam und im Hinblick auf die Initiatoreffizienz sowie die Breite der Molekulargewichtsverteilung nicht kontrolliert.

Setzt man das analoge Yttriumalkyl **5** als Initiator ein, wird ebenfalls nur eine relativ geringe Initiatoreffizienz erreicht. Die syndiotaktische Anreicherung der Mikrostruktur ist hier deutlich geringer (Tab. 4.8), weshalb auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde. Die verminderte Stereoselektivität ist wahrscheinlich eine Folge der im Vergleich zum Amido-Komplex veränderten Komplexstruktur (*vide supra*). Die Erhöhung der Effizienz passt sich in das Bild der Untersuchungen an den Precursoren ein.

Tab 4.8. Polymerisationen mit Binaphthylhaltigen Verbindungen

Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)	Effizienz
1	3	4.6	550	CH ₂ Cl ₂	25	24	8.6	28 350	2.08	73	0.14
2	3	7.7	550	Toluol	25	18	9.9	26 060	1.72	69	0.18
3	3	9.2	310	Toluol	50	24	26.9	23 890	2.05	69	0.52
4	3	23.1	560	-	25	38	13.5	22 230	1.80	65	0.29
5	3	23.1	500	-	100	24	25.7	11 470	2.09	75	0.96
6	5	9.5	110	Toluol	25	24	77.6	13 850	1.65	56	0.53
7	6	48.0	250	-	25	3	37.0	6450	1.39	50	1.22

Das Amid kann durch Zugabe des Binaphthyldiamins aktiviert werden. Es wird dabei keinerlei sterische Information übertragen, der Anteil syndiotaktischer Diaden im Endprodukt liegt bei 50 %. Das Verschwinden der Stereoselektivität im Vergleich zu den Polymerisationen mit **3** kann möglicherweise auf die geringe Stabilität der *in situ* wahrscheinlich erzeugten Verbindung **6** zurückgeführt werden. Es ist nicht klar, ob der Ligand in der aktiven Spezies ein- oder zweizählig gebunden ist. Darüber hinaus ist auch die Bildung mehrkerniger Komplexe nicht auszuschließen.

4.5 Komplexe mit dem "Jacobsen"-Liganden (SALCYCLOH)

Die Yttriumkomplexe **8** und **9**, die den sogenannten Jacobsen-Ligand enthalten, sind beide in der Lage, die Polymerisation von β -Butyrolacton zu starten. Während die Initiatoreffizienz des Amids bei größerem Monomer-Initiator-Verhältnis nicht absinkt, ist das erreichbare Molekulargewicht, und damit der maximale Umsatz beschränkt. Möglicherweise führen der hohe sterische Anspruch des Liganden und seine geringe Flexibilität dazu, dass der Zugang zum Metallzentrum von der Polymerkette blockiert wird. In diesem Fall ist eine begrenzte Beeinflussung des Molekulargewichts über die Wahl des Lösungsmittels bzw. der Verdünnung denkbar. Die Stereokontrolle ist deutlich geringer als bei Verwendung von **3**. Die Molekulargewichtsverteilung ist bei einer kurzen Reaktionszeit vergleichsweise eng, zeigt aber die Tendenz, breiter zu werden (Tab. 4.9).

Tab 4.10. Polymerisationen mit Komplexen des Jacobsenliganden

Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)	Effizienz
1	8	81.5	37	C ₆ D ₆	25	0.5	73.1	4850	1.57	57	0.48
2	8	10.3	100	CH ₂ Cl ₂	25	22	54.3	n.d	n.d.	n.d.	n.d.
						90	53.2	9530	1.97	60	0.49
3	9	9.2	120	Toluol	50	24	58.9	13 020	1.32	47	0.47

Das Alkyl **9** liefert, ähnlich wie **5**, ein ataktisches Polymer mit engerer Verteilung als das Amid.

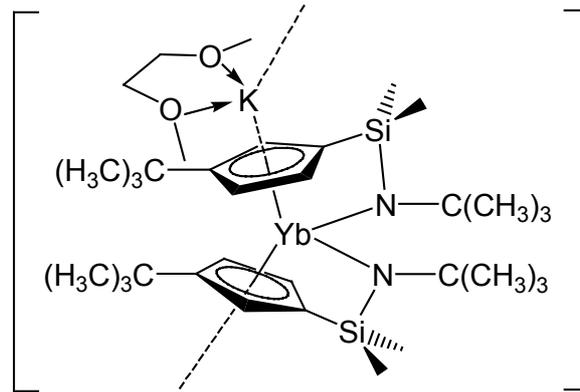
4.6 Helical chirale Komplexe

Setzt man Cp-Amido-Liganden, die am Stickstoff Seitenketten mit zusätzlichen Donoren tragen, mit Precursorverbindungen wie dem Trisalkyl **3** um erhält man helical chirale, heterobimetallische Komplexe. Derartige Komplexe starten die kontrollierte Polymerisation von *L*-Lactid und ϵ -Caprolacton, übertragen aber keine chirale Information in der Reaktion mit *D,L*-Lactid [30].

Lässt man einen Vertreter dieser Verbindungsklasse (**13**) mit β -Butyrolacton reagieren, beobachtet man innerhalb weniger Sekunden eine Verfärbung der Reaktionslösung, allerdings bildet sich kein Polymer (Tab. 4.10). Ein verwandter Komplex mit zwei Cp-Amido-Liganden ist **18**. Es zeigt gegen β -Butyrolacton dasselbe Verhalten wie **13**.

Tab. 4.10 Polymerisationsversuche mit helical chiralen Komplexen

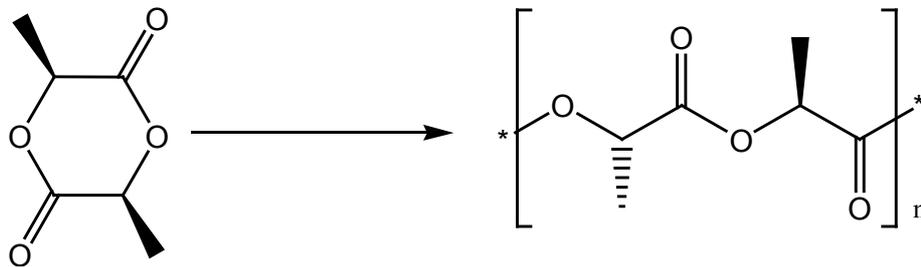
Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Synd. Diaden (%)	Effizienz
1	13	11.8	200	THF	25	24	0	-	-	-	0
2	18	10.8	100	CH ₂ Cl ₂	25	24	0	-	-	-	0



Formel 4.4 Der Ytterbium-At-Komplex **18**.

4.7 Polymerisation von Lactid

Die zur Polymerisation von β -Butyrolacton geeigneten Initiatoren sind aufgrund der leichten Polymerisierbarkeit von Lactiden im Allgemeinen auch in der Lage, *L*-Lactid nach Schema 4.8 zu polymerisieren.



Schema 4.8 Polymerisation von *L*-Lactid.

Bei den entsprechenden Untersuchungen zeigt sich, dass auch das Trisamid die Reaktion zu Polylactid startet. Die Polymerisation des Lactids erfolgt in allen Fällen schnell und vollständig (Tab. 4.11). Da enantiomerenreines *L*-Lactid eingesetzt wird, ist ein nicht rein isotaktisches Produkt nur dann zu erwarten, wenn der Mechanismus über eine Alkylspaltung verläuft (Schema 4.1). In der Tat zeigen auch die NMR-Spektren der gewonnenen Polymere keinen Hinweis auf Racemisierung der Wiederholeinheiten, wie man am sauberen Quartett des Methinprotons erkennt (Abb. 4.15).

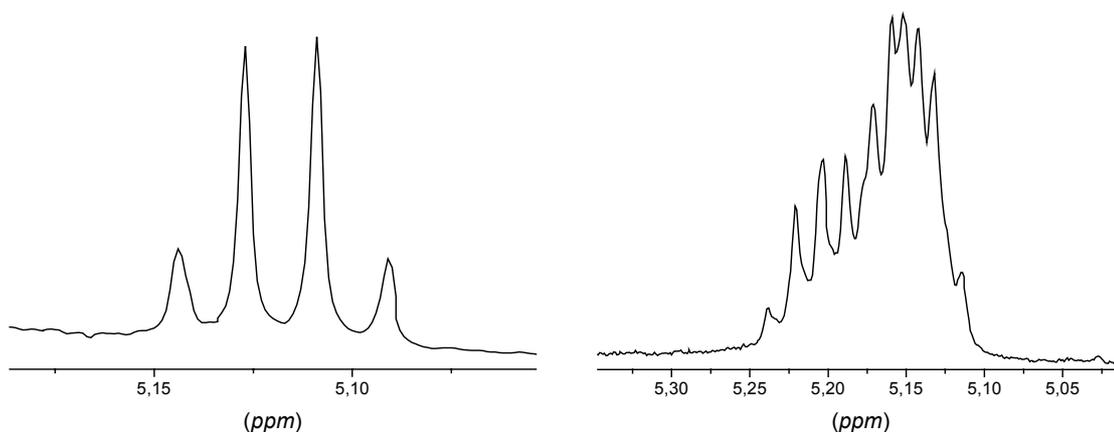


Abb. 4.15 ¹H-NMR-Signale der Methinprotonen des Poly-*L*-Lactids aus Ansatz Nr. 2, Tab. 4.11 (links) und eines Poly-*D,L*-Lactids (rechts).

Das Yttriumhydrid **14** polymerisiert *D,L*-Lactid in Toluol schnell, jedoch ist die Molekulargewichtsverteilung relativ breit. Die Polymerisation von *L*-Lactid mit **15** verläuft ebenfalls relativ schnell und zeigt eine hohe Katalysatoreffizienz. Die Polydispersität liegt hier über $D = 2$. Ähnliche Polydispersitätsindices werden auch bei den anderen Initiatoren beobachtet. Diese Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilungen könnte auf Umesterungsreaktionen zurückzuführen sein, die bei längeren Reaktionszeiten auftreten. Die Polymerisationen mit kurzer Reaktionszeit zeigen allerdings, dass auch hier schon breit verteilte Produkte entstehen. Auffallend ist die enge Verteilung des mit dem Yttrium-Amid **3** erzeugten Polylactids, die auf einen kontrollierten Charakter der Polymerisation hinweist.

Auch bezüglich der Initiatoreffizienz fällt dieser Komplex auf. Er zeigt als einzige der untersuchten Verbindungen eine Effizienz, die deutlich über 100 % liegt (der Trisamid- und der Trisalkylkomplex sollten in der Lage sein, pro Metallzentrum drei Polymerketten zu starten). Daher ist davon auszugehen, dass hier Kettenübertragungsreaktionen eine beträchtliche Rolle spielen. Die Effizienz des Trisalkyls in Methylenchlorid zeigt starke Schwankungen. Nach Erreichen des vollständigen Umsatzes findet hier offensichtlich Umesterung statt, die zu einem deutlich erhöhten Molekulargewicht führt. Aufgrund der Empfindlichkeit des Alkyls können jedoch Verunreinigungen des Lösungsmittels oder des Monomers sehr große Auswirkungen haben. Eine starke Abweichung vom Erwartungswert liegt auch beim Trisamid vor. Obwohl auch hier eine Initiatoreffizienz von etwa 300 %, entsprechend dreier wachsender Ketten pro Yttriumatom, zu erwarten wäre, liegt der gemessene Wert extrem niedrig. Dieses Verhalten wirft die Frage nach der aktiven Spezies

auf, zumal das Kettenwachstum sehr schnell vonstatten geht. Es ist möglich, dass *in situ* eine kleine Menge eines aktiven Katalysators gebildet wird. Aber auch eine ionische Polymerisation mit Spuren von Lithium(bisdimethylsilyl)amid, das als Vorstufe verwendet wird, ist nicht auszuschliessen. Derartige ionische Polymerisationen von Lactiden sind für ein breites Spektrum von salzartigen Verbindungen bekannt.

Die Ergebnisse der Polymerisationen mit dem Indenylkomplex **10** zeigen, dass hier prinzipiell eine Reaktion mit kontrolliertem Charakter stattfindet. Die Molekulargewichtsverteilungen sind jedoch schon bei kurzer Reaktionszeit verbreitert, was möglicherweise anzeigt, dass die Startreaktion im Vergleich zum Kettenwachstum langsam verläuft (dem entspricht auch der Anstieg der Effizienz). Das Anwachsen der Polydispersität bei langer Polymerisationszeit legt auch hier den Schluß nahe, dass Umesterungsreaktionen an Bedeutung gewinnen.

Tab. 4.11 Polymerisation von Lactid

Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I]	LM	T (° C)	t (h)	Umsatz (%)	M _n (g/mol)	D	Effizienz
1	2	15.8	100	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	100	106 030	1.27	0.08
2	4	8.1	100	CH ₂ Cl ₂	25	0.5	100	7 420	2.26	1.17
3	4	8.1	100	CH ₂ Cl ₂	25	24	100	26 880	1.93	0.32
4	4	8.1	100	Toluol	25	24	100	39 840	1.72	0.22
5	3	11.3	100	CH ₂ Cl ₂	25	24	100	7 850	1.14	1.07
6	8	11.3	100	CH ₂ Cl ₂	25	22	100	24 970	1.95	0.35
7	10	8.1	100	CH ₂ Cl ₂	25	0.5	53	9 960	1.51	0.46
8	10	8.1	100	CH ₂ Cl ₂	25	2	95	12 850	1.55	0.62
9	10	8.1	100	CH ₂ Cl ₂	25	24	100	17 600	2.12	0.49
10	14	4.9	150*	Toluol	25	1	92	56 860	1.45	0.22
11	15	15.7	50	CH ₂ Cl ₂	25	20	83	2890	2.14	1.24

* D,L-Lactid.

4.8 Copolymerisation von Lactid mit Lactonen

Aufgrund der vorhergehenden Ergebnisse, die die Eignung der untersuchten Komplexe als Initiatoren für die Polymerisation von Lactiden und Lactonen zeigen, können auch Untersuchungen zur Copolymerisation verschiedener Monomere dieser Gruppe durchgeführt werden. Im Allgemeinen führen die verwendeten Verbindungen nicht zu einer kontrollierten Polymerisation. Daher ist es nicht möglich, Blockpolymere zu erhalten. Nur falls die

Umsatzraten der verwendeten Monomere deutlich unterschiedlich sind, wäre mit der Entstehung längerer blockartiger Sequenzen bei einer statistischen Polymerisation zu rechnen. Die Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton mit dem Hybrid **15** zeigt zwar die Merkmale einer kontrollierten Reaktion, aufgrund der Gelbildung ist jedoch eine Einstellung des Molekulargewichts unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht möglich.

Die Polymerisation eines Gemisches aus *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid mit **14** ergibt ein Polymer, das neben Polylactid auch eine beträchtliche Menge Poly-2-hydroxybutyrat enthält (Abb. 4.16). Dabei fällt auf, dass neben den typischen Signalen der Homopolymere einige neue Signalgruppen auftreten. Es entsteht offensichtlich zumindest ein Anteil eines Copolymers. Einige der bekannten Signale lassen sich im Endprodukt noch zuordnen, was darauf hinweist, dass sich längere Sequenzen eines Homopolymers bilden. Ein derartiges Verhalten ist aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten der beiden Monomere durchaus zu erwarten. In diesem Fall dürfte zunächst das Lactid bevorzugt werden und mit der Verarmung der Reaktionslösung verstärkt *rac*- β -Butyrolacton eingebaut werden. Ausgehend von den Ergebnissen der Integration des Protonenspektrums ergibt sich, dass etwa 20 % der Methinprotonen in einer Umgebung integriert sind, die keinem der beiden Homopolymere entspricht. Der Umsatz des Lactids ist bei dieser Reaktion praktisch quantitativ, der des Lactons liegt bei etwa 66 % (Tab. 4.12).

Tab. 4.12 Copolymerisation von *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid mit **14**

Nr.	[I] (mmol/L)	[M]/[I] (Lac)	[M]/[I] (BL)	T (° C)	t (h)	Umsatz (Lactid) (%)	Umsatz (BL) (%)	M _n (g/mol)	D
1	15.7	44	140	25	20	100	66	24 970	2.49
2	15.7	5	55	25	20	100	78	9 370	2.55

Alle Umsätze sind aus den NMR-Spektren der Reaktionslösung abgeschätzt. Polymerisation in CH₂Cl₂.

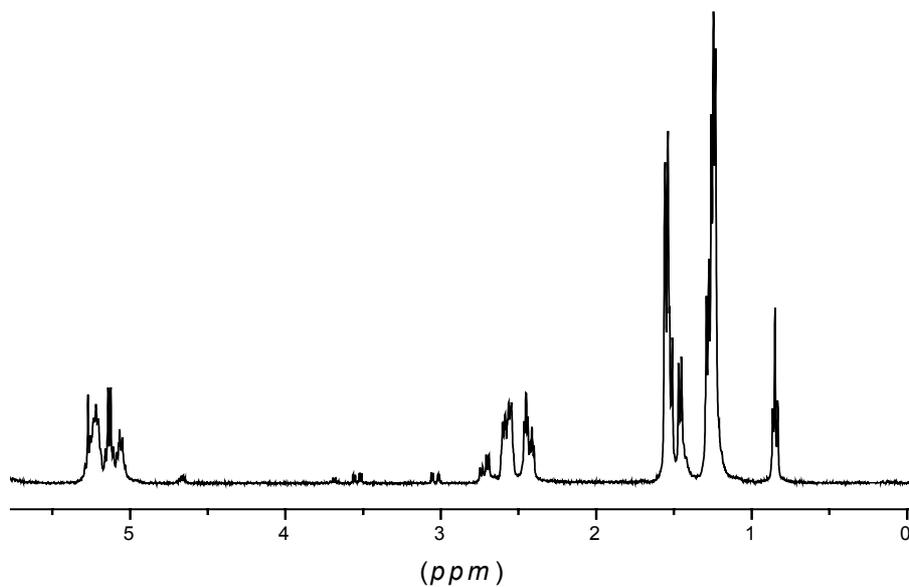


Abb. 4.16 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Copolymers aus Butyrolacton und Lactid (Ansatz 1, Tab. 4.12, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$).

In der GPC-Analyse findet man eine im Wesentlichen monomodale Verteilung für das Copolymer (Abb.4.17). Es ist allerdings ein Tailing zu erkennen, das das Vorhandensein kleinerer Beimischungen der Homopolymere andeutet. Da auch Umesterung und die Gelierung der Reaktionsmischung sowie die Zersetzung des Initiators zur Erklärung dieser niedermolekularen Anteile in Betracht zu ziehen sind, ist keine sichere Aussage über ihren Ursprung möglich.

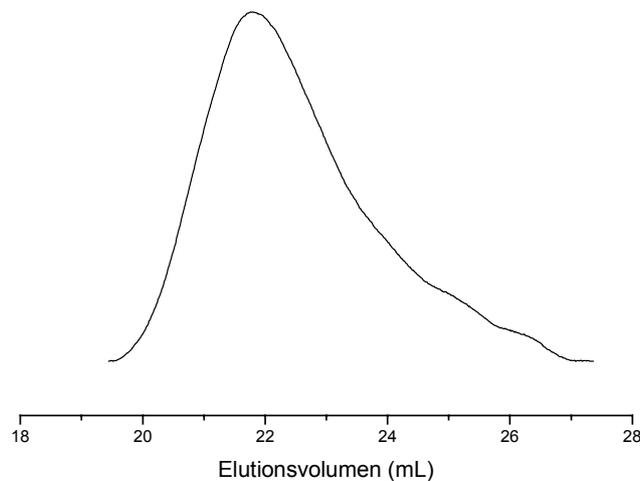


Abb. 4.17 GPC-Kurve des Copolymers aus Butyrolacton und Lactid (Ansatz 1, Tab. 4.12, RI-Signal).

Das isolierte Material zeigt ein thermisches Verhalten, das sich deutlich von den Homopolymeren bzw. einem Blend unterscheidet. In der ersten Heizphase ist ein breiter Schmelzbereich mit einem Maximum bei 93 °C zu sehen. Dieser verschwindet beim zweiten Aufheizen. Hier findet sich stattdessen ein deutlicher Glasübergang bei 20 °C. Daneben werden ein schwacher Glasübergang bei 2.6 °C und ein ebenfalls schwacher Schmelzpeak bei 139 °C beobachtet. Ein derartiges Verhalten zeigt an, dass das Material in der Abkühlphase nicht kristallisiert, da dieser Prozess längere Zeit in Anspruch nimmt. Das Fehlen eines intensiven Übergangs bei der für Poly-*L*-Lactid typischen Schmelztemperatur von 130 bis 150 °C weist zudem darauf hin, dass weder große Mengen des Homopolymers noch ausgedehnte Polylactidblöcke anwesend sind. Der Glasübergang in der zweiten Heizphase liegt zwischen den für die untersuchten Poly-2-Hydroxybutyrate gefundenen (um 6 °C) und dem für Polylactide zu erwartenden (in der Gegend von 40 °C). Damit gleicht das thermische Verhalten, mit Ausnahme des höheren Glasübergangs im zweiten Heizlauf, weitgehend demjenigen des bei tiefen Temperaturen erzeugten syndiotaktisch angereicherten Homopolybutyrolactons.

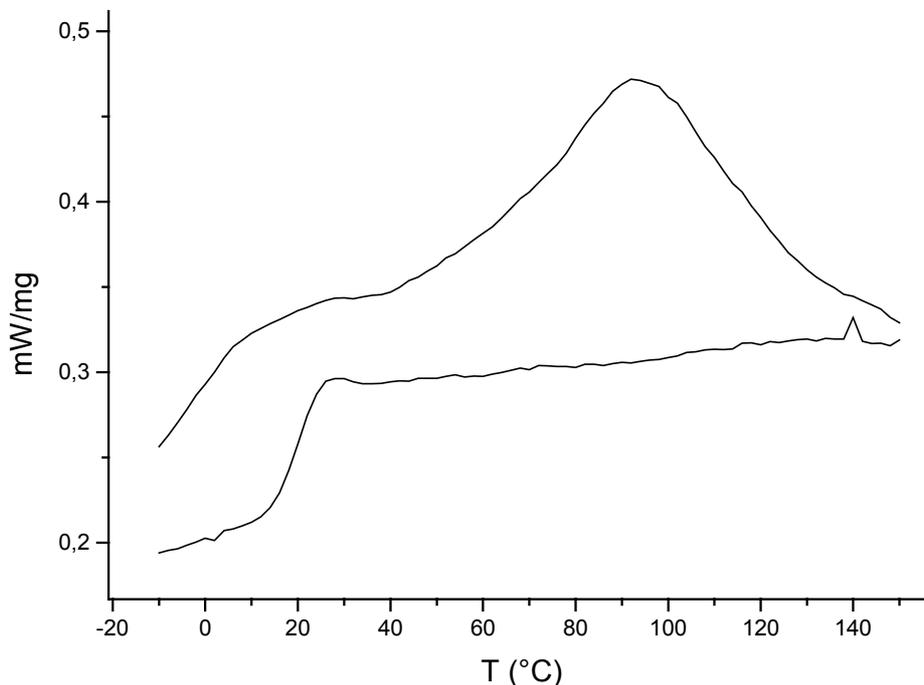


Abb. 4.17 DSC-Kurve des Copolymers aus *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid (Ansatz 1, Tab. 4.12, erster Heizlauf oben, zweiter Heizlauf unten).

Das Amid **3** scheint ebenfalls in der Lage zu sein, zumindest kleinere Mengen Lactid in die Polybutyrolactonkette einzubauen. Die Polydispersität ist dabei vergleichsweise niedrig.

In einem vergleichbaren Versuch (Tab. 4.13) liefert das Amid **8** eine Substanz, die gemäß ihrem NMR Spektrum nur wenig Polybutyrolacton enthält (ca. 9 %). Hier wird offensichtlich das Lactid deutlich bevorzugt polymerisiert. In der GPC-Kurve sind zwei Fraktionen zu erkennen (Abb. 4.18). Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Polymer um einen Blend von Polybutyrolacton und Polylactid handelt. Der Einbau von Comonomer in die jeweiligen Ketten kann nicht ausgeschlossen werden. Insgesamt kann aufgrund des geringen Butyrolactonanteils jedoch nicht von einer Steuerbarkeit der Zusammensetzung in einem breiten Bereich ausgegangen werden.

Tab. 4.13 Copolymerisation von *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid

Nr.	I	[I] (mmol/L)	[M]/[I] (Lac)	[M]/[I] (BL)	T (° C)	t (h)	Umsatz (Lactid) (%)	Umsatz (BL) (%)	M_n (g/mol)	D
1	3	18.5	5	103	25	96	100	42	19 480	1.66
2	8	23.9	22	70	25	24	> 90	< 10	14 760	2.22

Alle Umsätze sind aus den NMR-Spektren der Reaktionslösung abgeschätzt. Polymerisation in CH_2Cl_2 .

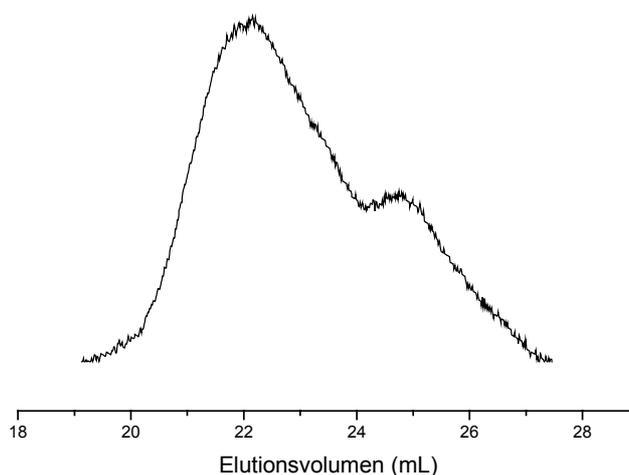


Abb. 4.18 GPC-Kurve eines Copolymers aus Butyrolacton und Lactid (Ansatz 2, Tab. 4.12, RI-Signal).

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Copolymerisation von Lactid mit β -Butyrolacton, läßt ein Versuch die Möglichkeit, dass die Copolymerisation verschiedener Lactone mit **8** erfolgt, offen. Die gleichzeitige Polymerisation von β -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton führt zu einem

Material mit Anteilen beider Monomere (ca. 5 % Poly- ϵ -Caprolacton) (Tab.4.14). Die GPC-Kurve ist nicht streng monomodal, zeigt aber auch keine klar zu trennenden Fraktionen, sondern weist eher ein Tailing im Bereich niedriger Molekulargewichte auf (Abb.4.19). Damit kann das gemeinsame Vorliegen zweier Homopolymere im gleichen Molekulargewichtsbereich nicht ausgeschlossen werden. Das NMR-Spektrum zeigt die für die jeweiligen Homopolymere zu erwartenden Signale, lässt aber keine neuen Signalgruppen erkennen, die auf ein Copolymer schließen lassen.

Die Analyse der thermischen Eigenschaften zeigt im ersten Durchlauf einen schwachen Schmelzpeak bei 49 °C und (auch noch in der zweiten Heizphase) einen einzelnen Glasübergang bei -10 °C, der keinem der beiden Homopolymere zugeordnet werden kann (Abb. 4.21).

Tab. 4.14 Copolymerisation von *rac*- β -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton mit **8**

Nr.	[I] (mmol/L)	[M]/[I] (CL)	[M]/[I] (BL)	T (° C)	t (h)	Umsatz (CL) (%)	Umsatz (BL) (%)	M_n (g/mol)	D
1	23.9	23	70	25	24	32	80	18 290	1.80

Alle Umsätze sind aus den NMR-Spektren der Reaktionslösung abgeschätzt. Polymerisation in CH_2Cl_2 .

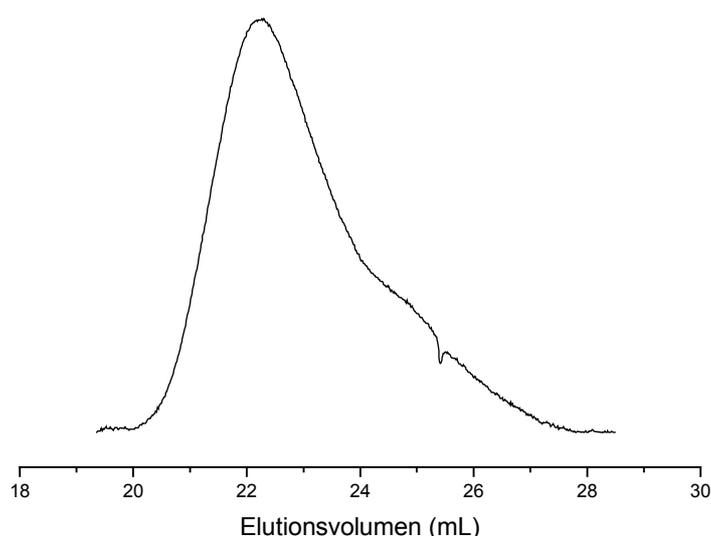


Abb. 4.19 GPC-Kurve eines Copolymers aus Butyrolacton und Caprolacton (Tab. 4.14, RI-Signal).

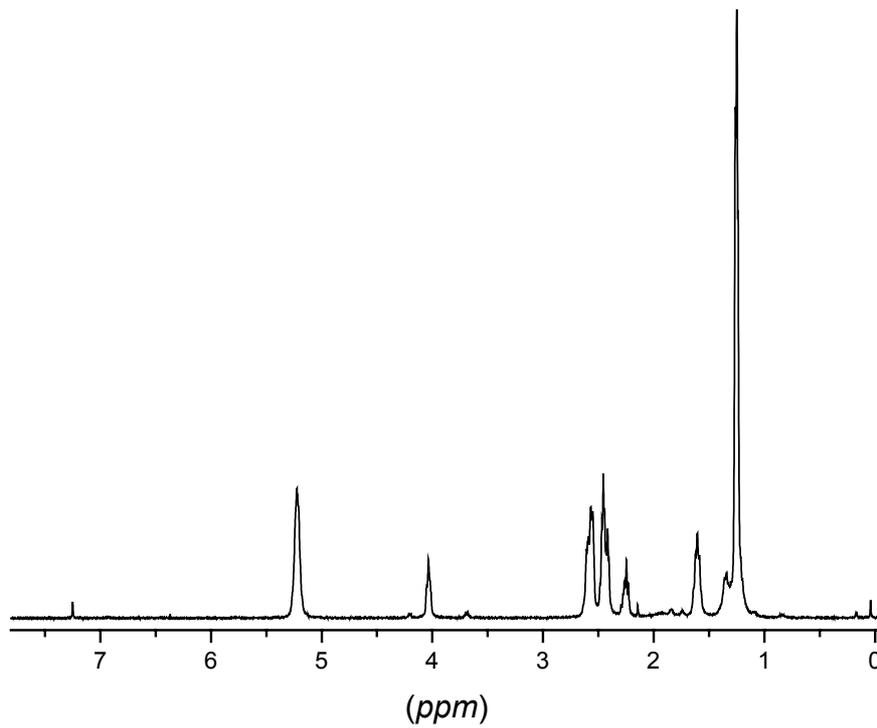


Abb. 4.20 ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers aus *rac*- β -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton (Tab. 4.14, CDCl₃, 25 °C).

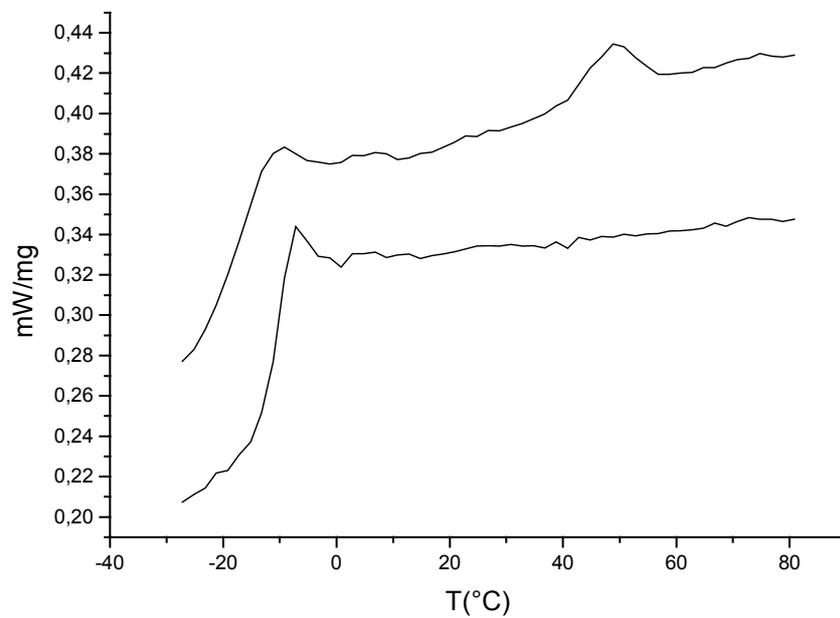


Abb. 4.21 DSC-Kurve des Copolymers aus *rac*- β -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton (Tab. 4.14, erster Heizlauf oben, zweiter Heizlauf unten).

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

5.2 Analytik und Charakterisierung

5.2.1 NMR-Spektroskopie

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

5.2.2 Gaschromatographie

(siehe Experimenteller Teil Kapitel III.)

5.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

5.2.4 Differentialkalorimetrie (DSC)

(siehe Experimenteller Teil Kapitel II.)

5.2.5 Elementaranalysen

Die CHN-Analysen wurden im analytischen Labor des Fachbereichs Chemie/Pharmazie der Universität Mainz unter Leitung von Herrn W. Dindorf durchgeführt. Dazu wurde ein CHN-Gerät vom Typ Heraeus Vario EL eingesetzt. Die Proben (jeweils 5 – 10 mg) wurden in der Glovebox in einen zuvor gewogenen Tiegel abgefüllt, der anschließend mit einer Spezialzange luftdicht verschlossen und bei der Analyse mitverbrannt wurde.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton

Polymerisationen von *rac*- β -Butyrolacton wurden durchgeführt, indem der Initiator zusammen mit dem Lösungsmittel in einen Schlenkkolben gegeben und die Mischung auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Zu dieser Lösung wurde das Monomer unter Argon mittels einer Spritze zugegeben. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde die

Polymerisation durch Zugabe eines Tropfens Methanol gequenchet. Das entstandene, zumeist ölige, Polymer wurde durch Eintropfen der Reaktionsmischung in ca. das zehnfache Volumen *n*-Hexan abgetrennt und an der Luft getrocknet.

Polymerisation von rac-β-Butyrolacton mit in situ erzeugtem [Y((C₁₂H₆NH₂)₂)(N(SiHMe₂)₂): 152 mg Y(N(SiH(CH₃)₂)₃(THF)₂) (0.24 mmol) wurden in 2 mL Benzol gelöst und 95 mg (0.33 mmol) Bisnaphthyldiamin unter Argon zugegeben. 0.2 mL dieser Lösung wurden zu 524 mg (5.97 mmol, ca. 250 Äquivalente bezogen auf Y) *rac-β*-Butyrolacton gegeben. Es kam zu einem schnellen Anstieg der Viskosität. Nach 3 h wurde die Reaktion mit 0.1 mL Methanol abgebrochen. Der Umsatz des *rac-β*-Butyrolactons wurde ¹H-NMR-spektroskopisch zu 37 % bestimmt.

5.3.2 Polymerisation von *L*-Lactid

Zur Polymerisation von *L*-Lactid wurde dieses zunächst in der angegebenen Menge des Lösungsmittels in einem Schlenkrohr gelöst (0.5 mL weniger als die den Tabellen zu entnehmende Gesamtmenge an Lösungsmittel). Anschließend wurde der Initiator (typischerweise etwa 20 mg) in 0.5 mL des Lösungsmittels aus einer Einwegspritze zugegeben und unter Argon gerührt. Zum Abbruch wurde die Reaktionslösung in 2 mL CH₂Cl₂ aufgenommen, in 10 mL Hexan gegeben und das abgeschiedene Polymer durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt.

5.3.3 Copolymerisation von *rac-β*-Butyrolacton mit *L*-Lactid

In einem Schlenkkolben wurde zunächst das *L*-Lactid vorgelegt und in 0.5 mL weniger als der angegebenen Gesamtmenge des Lösungsmittels (CH₂Cl₂) unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wurde das *rac-β*-Butyrolacton zugegeben. Nach ca. einer Minute Durchmischungszeit wurde der Initiator in 0.5 mL des Lösungsmittels zügig eingespritzt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Produkt in Methylenchlorid (2 mL) gelöst und aus 10 ml Hexan gefällt.

5.3.4 Copolymerisation von *rac-β*-Butyrolacton mit ϵ -Caprolacton

In einem Schlenkkolben wurden zunächst das ϵ -Caprolacton (123 mg, 1.1 mmol), das *rac-β*-Butyrolacton (289 mg, 3.4 mmol) und 0.5 mL CH₂Cl₂ unter Rühren gemischt. Nach ca. einer Minute Durchmischungszeit wurden 20 mg des Initiators ((*R,R*)-

(SALCYCLOH)Y(N(SiHMe₂)₂)(THF), 24.9 μmol) in 1 mL des CH₂Cl₂ zügig eingespritzt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Produkt in Methylenchlorid (2 mL) gelöst und aus 10 ml Hexan gefällt.

5.3.5 Synthesen der Initiatorkomplexe

5.3.5.1 [Lu((η⁵: η¹-C₉H₆SiMe₂NCMe₃)(CH₂SiMe₃)(THF)]

80 mg (0.14 mmol) Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ wurden in der Glove-Box in 3 mL Pentan in einem 50 mL-Schlenkrohr gelöst. Die Lösung wurde auf -30 °C gekühlt, dann wurden mit einer Einwegspritze 60 mg (0.25 mmol) C₉H₇SiMe₂NCMe₃ zugetropft. Anschließend wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde unter Argonüberdruck dekantiert und der farblose Niederschlag wurde noch zweimal mit je 2.5 mL *n*-Pentan gewaschen. Verbleibende Lösungsmittelreste wurden im Vakuum entfernt, so dass 22 mg (38.1 μmol) eines farblosen Pulvers isoliert wurden (28 %).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -1.08 (br s, 1 H, Lu-CH_AH_B), -0.95 (br s, 1 H, Lu-CH_AH_B), 0.39 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.81, 0.91 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.90 (br m, 4 H, β-CH₂, THF), 1.27 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.96 (br m, 4 H, α-CH₂, THF), 6.73 (s, 2 H, H-6, H-7), 6.96 (s, 1 H, H-2), ca. 7.1 (s, 1 H, H-3, überlappt mit C₆D₆), 7.47 (s, 1 H, H-5), 7.84 (s, 1 H, H-8).

C₂₃H₄₀LuNOSi₂ (577.73)

5.3.5.2 R-(SALBuEtBINAP)Y(N(SiHMe₂)₂)(THF)

50 mg (0.075 mmol) R(-)-2,2'-Bis-(6-*tert*-butyl-4-ethylsalicylideniminato)-1,1'-binaphthyl wurden in 2.5 mL Ether gelöst. Diese Lösung wurde zu 47 mg (0.075 mmol) Y(N(SiHMe₂)₃(THF)₂ in 2.5 mL Ether in einem 10 mL Schlenkrohr langsam unter Rühren zugetropft. Nachdem der Ligand vollständig zugegeben war wurde noch eine Stunde gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Um das entstandene freie Amid zu entfernen wurde noch eine weitere halbe Stunde evakuiert. Es wurde ein orangeroter Feststoff (90mg, 93 %) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -0.19, -0.14 (2 d, 12 H, SiCH₃), 1.08 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.40 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.78 (br m, 4 H, β-CH₂, THF), 2.41 (q, 4 H, CH₂CH₃),

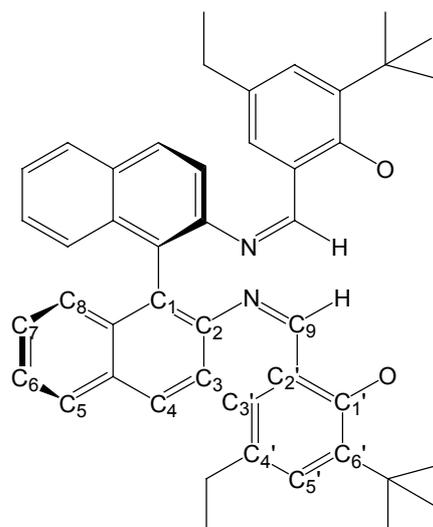
3.69, 3.74 (2 br m, 4 H, α -CH₂, THF), 4.45 (m, 2 H, SiH), 6.69 (s, 2 H, Aromat), 6.92 (d, 2 H, Aromat), 7.21 (m, 4 H, Aromat), 7.39 (s, 4 H, Aromat), 7.86 (d, 2 H, Aromat), 7.92 (d, 2 H, Aromat), 8.06 (s, H an C9).

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 3.0, 3.1 (SiCH₃), 15.8 (CH₂CH₃), 25.7 (CH₂CH₃), 28.2 (β -CH₂, THF), 29.9 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 69.7 (α -CH₂, THF), 123.1, 123.8, 125.8, 126.3, 126.4, 127.3, 127.9, 128.5, 130.4, 130.5, 132.0, 132.3, 133.7, 134.0, 140.0, 164.7 (C(1)-C(8) und C(1')-C(6')), 170.3 (C(9)).

C₅₄H₆₈N₃O₃Si₂Y (952.11) Ber. C, 68.11 %; H, 7.20 %; N, 4.41 %

Gef. C, 65.39 %; H, 7.58 %; N, 4.31 %

Numerierung der aromatischen Kohlenstoffatome in SALBuEtBINAP



5.3.5.3 (R,R)-(SALCYCLOH)Y(N(SiHMe₂)₂)(THF)

Zu 27 mg (0.049 mmol) (R,R)-(-)-N,N'-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin in 1 mL Ether wurden unter Rühren 31 mg (0.049 mmol) Y(N(SiHMe₂)₃(THF)₂) in 1 mL Ether zugegeben. Nach 15 Minuten wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Um das entstandene freie Amid zu entfernen wurde noch eine weitere halbe Stunde evakuiert. Es wurde ein gelber Feststoff (55mg, 95 %) isoliert.

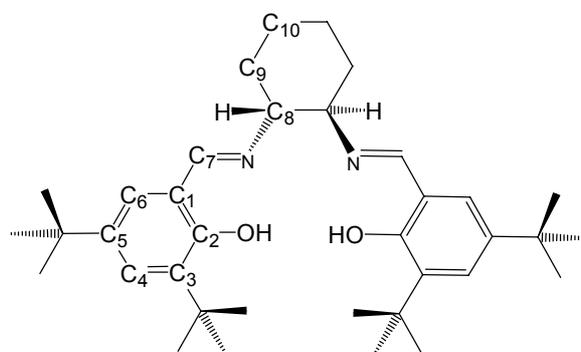
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.29, 0.30, 0.31, 0.32$ (2 d, 12 H, SiCH_3), 1.36 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40-1.90 (br m, 8 H, Ring- CH_2), 1.45 (br m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, THF), 1.53 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.74 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.05 (br m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 5.02 (m, 2 H, SiH), 7.08 (d, 1H, Aromat), 7.31 (d, 1H, Aromat), 7.69 (d, 1H, Aromat), 7.72 (d, 1H, Aromat), 7.91 (s, 1H, $\text{CH}(\text{C}(9))$), 8.04 (s, 1H, $\text{CH}(\text{C}(9))$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 3.0, 3.4$ (SiCH_3), 25.0 (CH_2 , Ring), 25.5 (CH_2 , Ring), 25.7 (CH_2 , Ring), 27.5 (CH_2 , Ring), 30.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 ($\beta\text{-CH}_2$, THF), 34.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.4 ($\text{C}(8)$), 69.3 ($\text{C}(8)$), 72.8 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF), 122.5, 122.9, 129.4, 129.6, 129.7, 130.3, 136.4, 136.6, 139.0, 139.3, 162.4, 162.5, 163.9, 164.9 (12 aromatische Ring-C), 170.8 ($\text{C}(7)$), 170.9 ($\text{C}(7)$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_2\text{Y}$ (838.18) Ber. C, 63.05 %; H, 8.90 %; N, 5.01 %

Gef. C, 62.13 %; H, 8.88 %; N, 5.27 %

Numerierung der Kohlenstoffatome in SALCYCLOH



5.3.5.4 Umsetzung von *R*(-)-2,2'-Bis-(6-*tert*-butyl-4-ethylsalicylidiminato)-1,1'-binaphthyl mit $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$

In einem Schlenkkolben wurden 67 mg (0.10 mmol) *R*(-)-2,2'-Bis-(6-*tert*-butyl-4-ethylsalicylidiminato)-1,1'-binaphthyl in 2 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 mg (0.10 mmol) $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ gegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurden 45 mg eines dunkelroten Pulvers erhalten.

5.3.5.5 Umsetzung von (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexan-diamin mit $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$

In einem Schlenkkolben wurden 67 mg (0.10 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexan-diamin in 2 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 mg (0.10 mmol) $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ gegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurden 38 mg eines blassgelben Pulvers erhalten.

6. Literatur

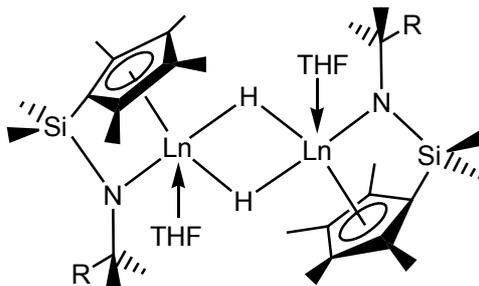
- [1] a) Zdrahala, R. J.; *Makromol. Chem., Makromol. Sym.* **1997**, *123*, 113. b) Griffin, G. J.L.; US Patent 4 125 495 **1978**.
- [2] a) Rypáček, F.; Pytela, J.; Kotva, R.; Skarda, V.; Cívková, I.; *Makromol. Chem., Makromol. Sym.* **1997**, *123*, 9. b) Sikes, C. S.; Martin, F.; Wierzbicki, A.; Wheeler, A. P.; *Makromol. Chem., Makromol. Sym.* **1997**, *123*, 85. c) Dickinson, H. R.; Hiltner, A.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1981**, *15*, 591.
- [3] Jamshidi, K.; Hyon, S. H.; Ikada, Y.; *Polymer* **1988**, *29*, 2229.
- [4] Müller, H.-M.; Seebach, D.; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 483.
- [5] Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1503.
- [6] a) Getzler, D. Y. L. Y.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1175. b) Khumtaveeporn, K.; Alper, H.; *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 414.
- [7] Ohta, T.; Miyake, T.; Takaya, T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1725.
- [8] a) Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Lenz, R.W.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 6718. b) Wu, B.; Lenz, R. W.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 3473. c) Isoda, M.; Sugimoto, H.; Aida, T.; Inoue, S.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 57. d) Jedlinski, Z.; Kowalczyk, M.; Kurcok, P.; Adamus, G.; Matuszowicz, A.; Sikorska, W.; Gross, R. A.; Xu, J.; Lenz, R. W.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 3773. e) Okuda, J.; Koenig, P.; Ngo, S.; Rushkin, I. L.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1994**, *35* (2), 524. f) Kurcok, P.; Matuszowicz, A.; Jedlinski, Z.; Kricheldorf, H. R.; Dubois, P.; Jerome, R.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 513. g) Kurcok, P.; Matuszowicz, A.; Jedlinski, Z.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 201. h) Jedlinski, Z.; Adamus, G.; Kowalczyk, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 59. i) Abe, H.; Doi, Y.; Kumagai, Y.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 6012. j) Le Borgne, A.; Vincens, V.; Jouglard, M.; Spassky, N.; *Makromol. Chem.,*

- Macromol. Symp.* **1993**, *73*, 37. k) Inoue, S.; Aida, T.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *73*, 27. l) Hori, Y.; Takahashi, Y.; Yamaguchi, A.; Nishishita, T.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 4388. m) Hori, Y.; Suzuki, M.; Yamaguchi, A.; Nishishita, T.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 5533. n) Jedlinski, Z.; Kowalczyk, M.; Glowkowski, W.; Grobelny, J.; Szwarc, M.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 349. o) Tanahashi, N.; Doi, Y.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 5732. p) Bloembergen, S.; Holden, D. A.; Bluhm, T. L.; Hamer, G. K.; Marchessault, R. H.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 1656. q) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 286. r) Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S.; *Macromolecules* **1985**, *18*, 2057.
- [9] a) Kikuchi, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 8971. b) Kumar, A.; Gross, R. A.; Jendrossek, D.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7800. c) Dong, H.; Wang, H.; Cao, S.; Shen, J.; *Biotechnol. Lett.* **1998**, *20*, 905. d) Matsumura, S.; Suzuki, Y.; Tsukada, K.; Toshima, K.; Doi, Y.; Kasuya, K.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 6444. e) Xie, W.; Li, J.; Chen, D.; Wang, P. G.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 6997. f) Nobes, G. A. R.; Kazlauskas, R. J.; Marchessault, R. H.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 4829.
- [10] a) Arcana, M.; Giani-Beaune, O.; Schue, F.; Amass, W.; Amass, A.; *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1348. b) Hori, Y.; Hagiwara, T.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *25*, 237. c) Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 5693. d) Kemnitzer, J. E.; McCarthy, S. P.; Gross, R. A.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 6143. e) Hocking, P. J.; Marchessault, R. H.; *Polym. Bull.* **1993**, *30*, 163. f) Kemnitzer, J. E.; McCarthy, S. P.; Gross, R. A.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 1221.
- [11] Satoh, T.; Novak, B. M.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41* (1), 112.
- [12] a) McLain, S. J.; Ford, T. M.; Drysdale, N. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33* (1), 463. b) Yasuda, H.; Ihara, E.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2417. c) Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332. d) Stevels, W. M.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 6132. e) Yasuda, H.; Ihara, E.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745; c) Yasuda, H.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 573.
- [13] a) Spassky, N.; Simic, V.; *ACS Symp. Ser.* **2000**, *764*, 146. b) Le Borgne, A.; Pluta, C.; Spassky, N.; *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 955.
- [14] a) Doi, Y.; Kunioka, M.; Nakamura, Y.; Soga, K.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2860. b) [10] f).
- [15] Müller, S.; *Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, **2000**.

- [16] Chang, S.; Galvin, M.; Jacobsen, E. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6937.
- [17] Hermann, W. A.; Anwander, R.; Munck, F. C.; Scherer, W.; Dufaud, V.; Huber, N. W.; Artus, G. R. J.; *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1789.
- [18] Ovitt, T. M.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**; *124*; 1316.
- [19] Lappert, M.F.; Pearce, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [20] Shibasaki, M.; Sasai, H.; Arai, T.; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290.
- [21] Liu, Q.; Sirsch, P.; Scherer, W.; Anwander, R.; *Posterbeitrag XIII. Tage der Seltenen Erden*, Stuttgart, **2000**.
- [22] a) Hultsch, K. C.; *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**. b) Hermann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169.
- [23] Mu, Y.; Piers, W. E.; McDonald, M.; Zaworotko, M. J.; *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2233.
- [24] Trifonov, A. A.; persönliche Mitteilung.
- [25] Trifonov, A. A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 926.
- [26] Poncelet, O.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daran, J. C.; Astier, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1846.
- [27] Schlaad, H.; Müller, A. H. E.; *Polymer J. (Tokyo)* **1996**, *28*, 954.
- [28] a) Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R.; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67. b) Dubois, P.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 2266. c) Kricheldorf, H. R.; Mang, T.; Jonte, N.; *Macromolecules* **1984**, *17*, 2173. d) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, J. M.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 286. e) Bero, M.; Kasperczyk, J.; Jedlinski, Z. J.; *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 2287. f) Kricheldorf, H. R., Boettcher, C.; Tönner, K. U.; *Polymer* **1992**, *33*, 2817. g) Zhang, X.; Wyss, U. P.; Pichora, D., Goosen, M. F. A.; *Polym. Bull.* **1992**, *27*, 623.
- [29] Hubbs, J. C.; Harrison, M. N. (Eastman Kodak Company, USA); *US-Patent 5281691*, **1994**.
- [30] a) Beckerle, K.; Hultsch, K. C.; Okuda, J.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1702. b) Beckerle, K.; *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**.

V. Zusammenfassung

Die Cp-Amido-Seltenerdhydride der allgemeinen Formel $[\text{Ln}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_2\text{R})(\text{THF})(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tb, Er}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) (Formel 5.1.) sind in der Lage, als Einkomponenteninitiatoren Styrol, acrylische Monomere, Lactone und Lactide zu polymerisieren.

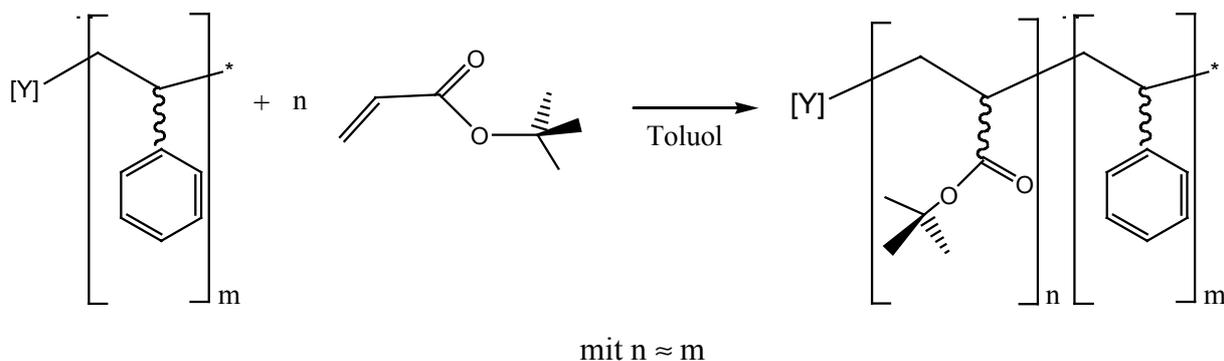


Formel 5.1. Allgemeine Struktur der eingesetzten Cp-Amido-Seltenerdhydride ($\text{R} = \text{Me, Et}$).

Styrol wird von den Hydriden selbst nicht polymerisiert. Es ist allerdings möglich, sie durch Bildung eines Monoinsetionsproduktes eines 1-Olefins und Entfernen des an die Hydride koordinierten THFs im Vakuum zu aktivieren. Das Polymerisationsverhalten dieser Monoinsetionsprodukte hängt vom verwendeten 1-Olefin ab, wobei der restliche Gehalt an THF eine kritische Rolle spielt. Die durch Umkristallisation zugänglichen THF-freien dimeren Monoinsetionsprodukte zeigen ein deutlich anderes Polymerisationsverhalten mit auffallend niedrigen Initiatoreffizienzen. Dagegen führt ein Überschuß an THF zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion. Die Polymerisation liefert nur in einem schmalen Temperaturbereich eng verteilte Polystyrole. Bei Temperaturen um 0 °C kommt die Reaktion zum Erliegen; bei über 50 °C werden breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Die Polymerisation erfolgt über eine regioselektive sekundäre Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung. Die erhaltenen Polymere sind zu etwa 70-80 % syndiotaktisch angereichert. Mit der Vergrößerung des zur Verfügung stehenden Reaktionsraumes bei Seltenerdelementen mit größerem Ionenradius wird eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht.

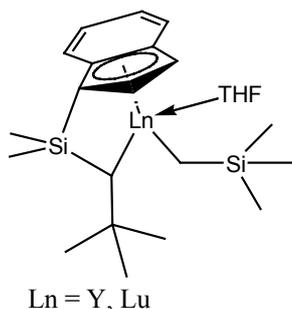
Acrylate und Methacrylate konnten mit den Hydriden nicht kontrolliert polymerisiert werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Acrylate ist sehr hoch. Methylmethacrylat wird deutlich langsamer polymerisiert und zeigt ein Verhalten, das an eine radikalische Polymerisation erinnert (konstantes Molekulargewicht bei steigendem Umsatz).

Dennoch ist es möglich, einen Acrylatblock an ein Polystyrolpräpolymer anzupolymerisieren. Das Molekulargewicht des Precursors kann dabei durch die Reaktionszeit über einen Bereich von 100-10000 g/mol eingestellt werden. Die Länge des Acrylatblocks ist im Wesentlichen von der Länge des Styrolblocks abhängig, so dass Blocklängenverhältnisse von etwa 1:1 erhalten werden (Reaktionsgleichung 5.1.).



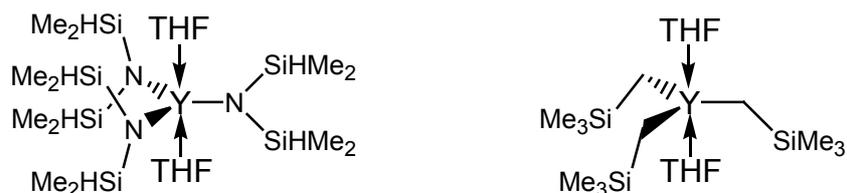
Reaktionsgleichung 5.1. Blockcopolymerisation von Styrol mit *tert*-Butylacrylat.

Die Lanthanoidhydride eignen sich auch zur ringöffnenden Polymerisation von β -Butyrolacton und Lactiden. Die Polymerisation von β -Butyrolacton mit den Lanthanoidhydriden erfolgt schnell, wird aber durch Gelbildung behindert. Bei niedrigen Temperaturen können Umesterungsreaktionen soweit unterdrückt werden, dass der Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz im Sinne einer kontrollierten Polymerisation abläuft. Man findet syndiotaktisch angereicherte Mikrostrukturen. Andere Lactone sowie Lactide können ebenfalls mit hohen Geschwindigkeiten polymerisiert werden und ergeben Polymere mit moderaten Polydispersitätsindices. Daher ist die Copolymerisation verschiedener Lactone und Lactide mit den Hydridokomplexen möglich. Ein ähnliches Verhalten gegen *rac*- β -Butyrolacton wie die Lanthanoidhydride zeigen Komplexe mit Indenyl-Amido-Liganden (Formel 5.2.), jedoch findet man keine Anreicherung der Mikrostruktur in den entstehenden Polymeren.



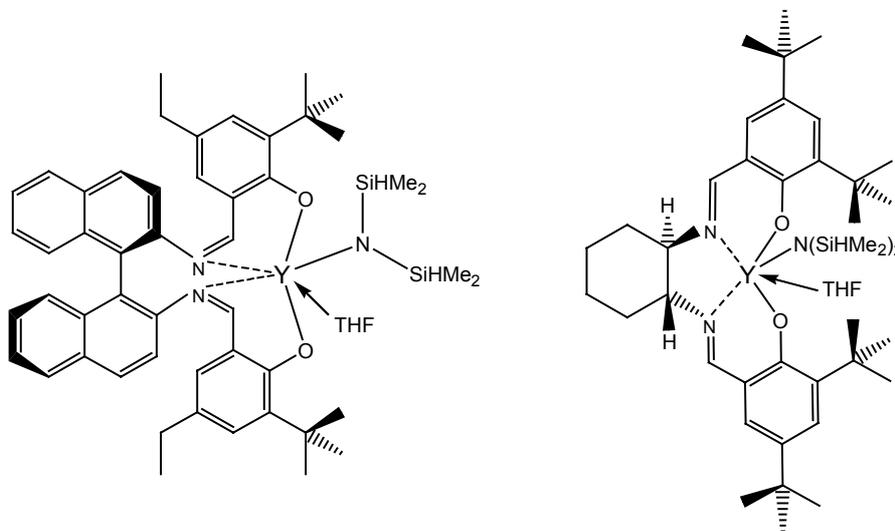
Formel 5.2. Indenyl-Amido-Komplexe zur Polymerisation von Lactonen und Lactiden.

Neben den Lanthanoidhydriden sind auch Alkyl- und Amidkomplexe der Seltenerdmetalle (Tafel 5.1.) geeignete Initiatoren für die Polymerisation von β -Butyrolacton und Lactiden. Man findet hier für Lactide meist eine schnelle Umsetzung und hohe Ausbeuten. Die Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton erfolgt dagegen nur mit dem Yttriumtri(alkyl)komplex $Y(CH_2(SiMe_3))_3(THF)_2$. Hier wird eine ataktische Mikrostruktur gefunden.



Tafel 5.1. Zur Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid eingesetzte Vorläuferkomplexe.

Sowohl der sogenannte „Jacobsen-Ligand“ als auch ein verwandter Schiff-Base-Ligand mit einem Binaphthyl-Rückgrat können problemlos mit einem Yttriumtrisamid, $Y(N(SiHMe_2)_3)(THF)_2$, zu Komplexen des Typs $LigY(N(SiHMe_2)_2)(THF)$ (mit Lig = Schiff-Base-Ligand) umgesetzt werden (Tafel 5.2.). Diese Komplexe sind in der Lage, ohne weitere Aktivierung Lactide und Lactone zu polymerisieren. Der Einbau der Binaphthylgruppe in den Liganden führt dabei zur Übertragung sterischer Information auf das Polybutyrolacton (bis zu 75 % syndiotaktische Diaden), zu der das 1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat des Jacobsen-Liganden nicht befähigt ist.



Tafel 5.2. Schiff-Base-Komplexe für die Polymerisation von *rac*- β -Butyrolacton und *L*-Lactid.