

Norbornenhomo- und Copolymerisation durch Katalysatoren auf Basis der späten Übergangsmetalle

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

des Fachbereiches Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

MATTIS GOSMANN

aus Beckum

Hamburg 2000

Gutachter:

- Prof. Dr. W.Kaminsky

- Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 12.09.2000

für meine Eltern

und

Ulli

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Januar 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Dr. Michael Arndt-Rosenau danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die großzügig gewährte Freiheit bei der Durchführung, die stete Diskussionsbereitschaft und die hilfsbereite Betreuung während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für die wohlwollende und fördernde Unterstützung während meiner Dissertation.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises „Homogene Ziegler-Natta-Katalyse“ und zahlreichen Institutsmitgliedern danke ich für die freundliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft während dieser Zeit. Bei den folgenden Personen möchte ich mich für die besondere Unterstützung bedanken:

- Inken, Oliver, Maud und Michael für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in C315
- Fabian für seine engagierte Schwerpunktsarbeit
- Oliver und Dave für die Zusammenarbeit an der DSC
- Inken, Isabel, Andre, Marc und Frank für den NMR-Service und die zahlreichen Messungen im Keller
- Andrea, Constantin und Stefan für die GPC bzw. Viskosimetriemessungen
- Ulrich und Ralf für das Instandhalten der Glovebox
- Klaus, Peter, Frau Zeise und Herrn Horbarschk für die technische und logistische Hilfe dieser Arbeit

Ohne die Unterstützung meiner Familie, der Familie Otto und vieler Freunden wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihnen allen danke ich sehr herzlich!

1	SUMMARY.....	6
2	ZUSAMMENFASSUNG.....	10
3	EINLEITUNG.....	14
3.1	KATALYSATOREN AUF BASIS FRÜHER ÜBERGANGSMETALLE.....	14
3.2	KATALYSATOREN AUF BASIS SPÄTER ÜBERGANGSMETALLE.....	15
3.3	POLYNORBORNEN.....	19
3.4	ETHEN/NORBORNEN-COPOLYMERE.....	20
3.5	HYDROVINYLIERUNG.....	21
4	PROBLEMSTELLUNG.....	23
5	HOMOPOLYMERISATION VON NORBORNEN.....	24
5.1	ALLGEMEINES.....	24
5.2	KATALYSATORVERGLEICH.....	25
5.3	STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DER POLYNORBORNENE.....	28
5.3.1	<i>Hochauflösende ¹³C-NMR-Spektroskopie</i>	29
5.3.2	<i>¹³C-CPMAS-NMR-Spektroskopie</i>	30
5.3.3	<i>Röntgenweitwinkelstreuung</i>	31
5.3.4	<i>Mikrostruktur der Polynorbornene</i>	34
5.4	POLYMERISATION MIT Ni(ACAC) ₂ , Ni(2ET-HEX) ₂ UND Pd(ACAC) ₂ /MAO.....	36
5.4.1	<i>Kinetische Untersuchungen</i>	36
5.4.2	<i>Einfluß des Al/Metall-Verhältnis</i>	37
5.4.3	<i>Lösungsmiteleinfluß</i>	39
5.4.4	<i>Einfluß der Reaktionstemperatur</i>	41
5.4.5	<i>Molmassen</i>	41
5.5	POLYMERISATION MIT (CH ₃ CN) ₄ Pd(BF ₄) ₂	44
5.6	POLYMERISATION MIT (Pd-ALLYL-CL) ₂	45
5.6.1	<i>Vorreaktion</i>	45
5.6.2	<i>Kinetik</i>	47
5.7	POLYMERISATION MIT [(2,6 <i>t</i> Pr ₂ Ph) ₂ AND]NiBr ₂ /MAO.....	48
6	POLYMERISATION VON DICYCLOPENTADIEN.....	50
6.1	POLYMERISATIONSVERSUCHE.....	51
6.2	IR-SPEKTROSKOPISCHE ANALYSE DER POLYMERE.....	52
6.3	REAKTIONSZEIT.....	54
6.4	MAO-KONZENTRATION.....	55
6.5	LÖSUNGSMITTELEINFLUß.....	56
7	COPOLYMERISATION VON ETHEN UND NORBORNEN.....	58
7.1	MIKROSTRUKTUR DER ETHEN/NORBORNEN-COPOLYMERE.....	58

7.2	PALLADIUM-DIIMIN-KATALYSATOREN	62
7.2.1	<i>Ligandenscreening</i>	62
7.2.2	<i>Auswertung des Ligandenscreenings</i>	66
7.2.3	<i>Definierte Spezies</i>	74
7.3	PALLADIUM-DIPHOSPHIN-KATALYSATOREN	91
7.3.1	<i>Diphenylphosphino-palladiumdichlorid (dppePdCl₂)</i>	92
7.3.2	<i>Diphosphino-Liganden-Screening</i>	97
7.4	NEUTRALE NICKEL-SALICYLALDIMIN-KATALYSATOREN	100
8	COPOLYMERISATION VON ETHEN MIT NORBORNENDERIVATEN	103
9	DISKUSSION	106
9.1	NORBORNENHOMOPOLYMERISATION	106
9.2	DICYCLOPENTADIENHOMOPOLYMERISATION	108
9.3	ETHEN/NORBORNEN-COPOLYMERISATION	108
9.3.1	<i>Diiminliganden</i>	109
9.3.2	<i>Diphosphinliganden</i>	111
9.3.3	<i>Salicylaldimin-Liganden</i>	112
10	EXPERIMENTELLER TEIL	113
10.1	ALLGEMEINES	113
10.1.1	<i>Inertgas</i>	113
10.1.2	<i>Lösungsmittel</i>	113
10.1.3	<i>Monomere</i>	113
10.1.4	<i>Cokatalysatoren</i>	114
10.2	GEFAHRSTOFFE	115
10.3	ENTSORGUNG	116
10.4	KATALYSATOREN	117
10.4.1	<i>Bis[1,2:5,6-h(1,5-cyclooctadien)]nickel</i>	117
10.5	DIIMIN-LIGANDEN	117
10.5.1	<i>[(2<i>t</i>BuPh)₂BUD]</i>	118
10.5.2	<i>[(2<i>t</i>BuPh)₂GLY]</i>	118
10.5.3	<i>[(2,6<i>i</i>Pr₂Ph)₂BUD]</i>	118
10.5.4	<i>[(2,6Me₂Ph)₂AND]</i>	119
10.6	SYNTHESE DER PALLADIUM-KATALYSATOREN	120
10.6.1	<i>(cod)PdMeCl</i>	120
10.6.2	<i>[(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl</i>	120
10.6.3	<i>[(2<i>t</i>BuPh)₂AND]PdMeCl</i>	121
10.6.4	<i>[(2,6<i>i</i>Pr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl</i>	121
10.6.5	<i>[dppb]PdMeCl</i>	121
10.7	POLYMERISATIONEN	122

10.7.1	<i>Polymerisationsapparaturen</i>	122
10.7.2	<i>Durchführung der Polymerisationen im Glaskolben</i>	123
10.7.3	<i>Durchführung der Polymerisationen im Autoklaven</i>	124
10.7.4	<i>Aufarbeitung des Polymers</i>	124
10.8	POLYMERANALYTIK	125
10.8.1	<i>¹³C-NMR-Spektroskopie</i>	125
10.8.2	<i>¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie</i>	125
10.8.3	<i>¹H-NMR-Spektroskopie</i>	126
10.8.4	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	126
10.8.5	<i>Viskosimetrie</i>	127
10.8.6	<i>Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)</i>	128
11	ANHANG	129
12	LITERATUR	130

Abkürzungen

acac	Acetylacetonat-Rest
AND	Acenaphthendiimin-Rest
BUD	2,3-Butandiimin-Rest
tBu	<i>tert</i> -Butyl-Rest
CHEX	Cyclohexandiimin-Rest
COC	Cycloolefincopolymer
cod	Cyclooctadienyl-Rest
Cp	Cyclopentadienyl-Rest
CPMAS	Cross Pulsing Magic Angle Spinning
δ	chemische Verschiebung
D	Polydispersität
DCP	Dicyclopentadien
DMON	1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ocatahydronaphthalen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EENEE	Wahrscheinlichkeit der EENEE-Pentade
2Et-Hex	2-Ethylhexanoat-Rest
Flu	9-Fluorenyl-Rest
GLY	Ethandiimin
GPC	Gelpermeationschromatographie
Ind	1-Indenyl-Rest
Kat	Katalysator
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meso</i> -Diade
M	Metall

M_{η}	mittlere viskosimetrische Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Rest
N	Comonomer Norbornen
n.b.	nicht beobachtet
NB	Norbornen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Polymer-Rest
iPr	<i>iso</i> -Propyl-Rest
PE	Polyethen
PNB	Polynorbornen
PP	Polypropen
PS	Polystyrol
r	racemische Diade
R	Alkyl-Rest
RT	Raumtemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
t_{pol}	Polymerisationszeit
T_{pol}	Polymerisationstemperatur
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering, Röntgenweitwinkelstreuung
x_i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Ansatz
X_i	Stoffmengenanteil des Comonomers i im Polymer

1 Summary

This thesis presents different possibilities to use late transition metal complexes as catalysts for the polymerisation of olefins, especially the homopolymerisation of bicyclo[2.2.1]hept-2-en (norbornene) and the copolymerisation of this strained cycloolefin to cycloolefincopolymers (COC).

Ni(II)- and Pd(II)-salts showed an activity for the homopolymerisation of norbornene of up to four magnitudes higher than for metallocenes in combination with methylaluminoxane (MAO) used as cocatalyst. Ni-catalysed polymers are soluble, whereas Pd-complexes generated insoluble products. Deeper investigation on the microstructure of this polynorbornene led to the conclusion that high isotacticity and partwise crosslinkage were the reason for the insolubility. The Ni-catalysed, atactic polynorbornene showed molar masses of more than 10^6 g/mol, bearing a polydispersity of 2.

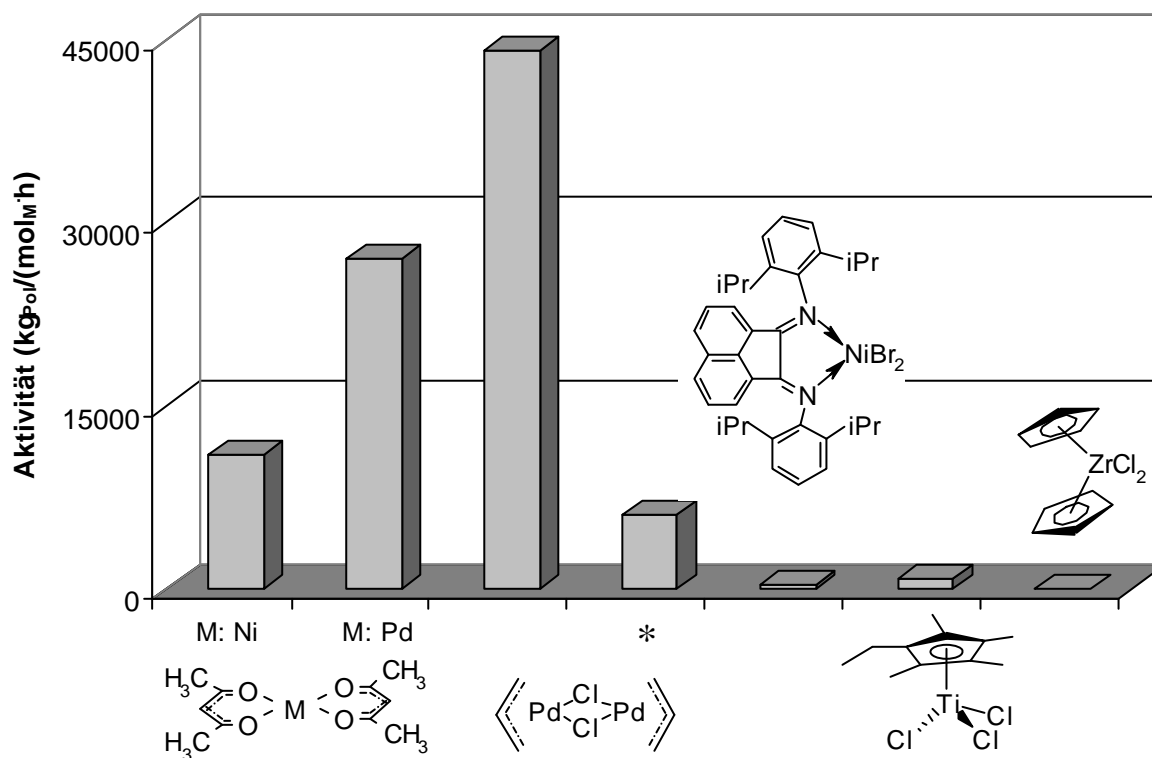


Figure 1.1: Activity of selected catalysts in the polymerisation of norbornene, activated with MAO (* activation with AgSbF_6).

Investigation on the mechanism of the polymerisation showed a cationic active species, due to the increase of activity in polar solvents.

Different ways to generate the cationic active species have been investigated. Highest activities have been found for the activation of the catalysts when using MAO, because it is the biggest and weakest coordinating anion. Silver salts like AgSbF_6 proved to be powerful cocatalysts for the abstraction of chloride in $(\text{Pd-allyl-Cl})_2$. Activities of up to $75000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})$ have been obtained. A direct coherence between preparation of the active species and the resulting activity was found. Moreover the obtained polymers were soluble, although a Palladium catalyst was used. Pd-nitriles like $(\text{CNCH}_3)_4\text{PdCl}_2$ did not need a cocatalyst due to the labile Pd-Cl bond. Insoluble polymers were received.

By using methods of solid state analysis like ^{13}C -CPMAS-NMR or WAXS, it was shown that the structure of polynorbornene depends on the catalyst system used. A classification into five types was advanced.

To improve the processing of soluble polynorbornenes, the molar mass has been regulated by using α -olefins as chain transfer agents (CTA). Less than 5 mol % of CTA in the polymerisation reactor divides the molar mass by two. Using ethene as a CTA led to a decrease of the molar mass as well and generated vinylterminated oligomers, which can be used as interesting macromonomers in further copolymerisations.

In a co-operation with the Hercules AG in Middelburg / NL it was tried to apply the results from the polymerisation of norbornene to polymerize dicyclopentadiene and to use the doublebond of the monocycle to regulate the molar mass to obtain oligomers for the application of adhesives. The vinyl polymerisation of dicyclopentadiene was accompanied by cationic polymerisation, which was initiated by the cocatalyst MAO. Nevertheless there has been an increase of activity due to the use of metal salts, but this did not lead to the expected product. The use of the MAO free catalyst system $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2/\text{AgSbF}_6$ led to the pure vinyl polymer with the desired molar mass, but the activity has still to be increased.

A copolymerisation of ethene and norbornene is only possible if chelating ligands are applied. In this thesis it was tried to sketch a systematic effect of the ligand structure on the resulting copolymer by using methods of the combinatorial chemistry. Diimine ligands, known from ethene polymerisation by Brookhart, as well as diphosphino ligands and derivated salicylaldehyde compounds have been applied.

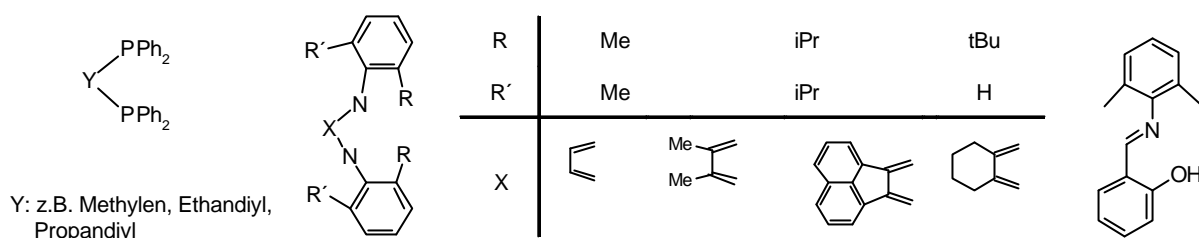


Figure 1.2: Molecular structures of selected chelating ligands used for the copolymerisation of ethen with norbornene.

A ligand screening was done for the diimines, varying the bridge between the two nitrogen atoms, as well as the substituents of the phenyl rings. The active species was obtained by reacting a diimine *in situ* with Pd(acetate)₂, Et₂AlCl and a borane before adding the two monomers to start the copolymerisation. The resulting copolymers were analysed regarding their molar mass, glass transition temperature, microstructure and their composition. A type of microstructure was found, which was yet known from the terpolymerisation of ethene, norbornene and an α -olefines: alkyl branching in the methene chain. The variation of the bridge showed the highest influence on all mentioned polymer characteristics. For almost all *in situ* generated catalysts a high incorporation relative to the amount of norbornene in the reactor was found. It was possible to generate copolymers containing up to 52 mol % norbornene at 33 mol % norbornene in the reactor. The resulting high glass transition temperatures lead to interesting technical applications.

To receive more information about the active species involved during the screening, three catalysts were synthesized as defined, monomethylated species [Diimine]PdMeCl. For the copolymerisation they have been activated with AgSbF₆.

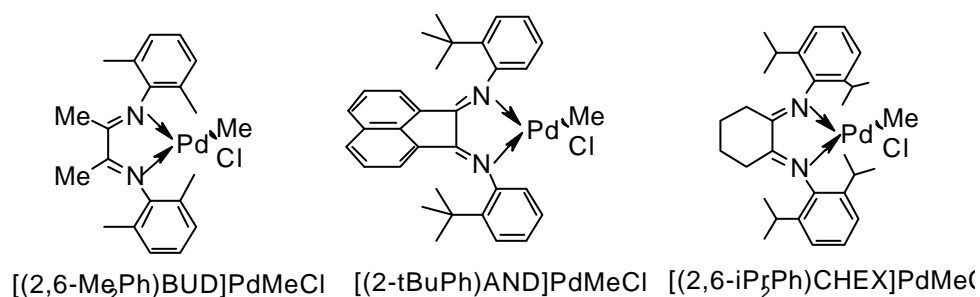


Figure 1.3: Molecular structures of three synthesized diimine-Pd-catalysts.

It was shown that all catalysts support a defected alternating copolymerisation. Nevertheless it was obvious that the results from the ligand screening only prove to be right compared to the defined species when the same reaction conditions are applied.

The investigated diphosphino ligands were reacted with Pd(acetate)₂ as well, but due to the stronger metal-ligand linkage an activation with MAO was possible. The resulting copolymers show an incorporation of norbornene of 50 mol % which seemed to be independent by the amount of norbornene in the reactor, accompanied by low molar masses. For a few copolymers a semicrystallinity was detected. Investigations on the copolymerisation with [diphenyldiphosphinoethane]PdCl₂/MAO showed that this type of ligand supports a strictly alternating copolymerisation, regardless the amount of norbornene in the reactor. The copolymers are erythroatactic and unbranched.

Three N-O-ligands have been investigated by reacting with Ni(cod)₂ to generate the active species. An incorporation of norbornene up to 23 mol % was found. These ethene-norbornene-copolymers were similar to those formed with metallocenes, because they showed a low norbornene content and they were unbranched.

Polymerisation of polar monomers with MAO as cocatalyst are difficult, because it is reacting with the polar substituents. In this thesis copolymerisations of ethene with different norbornene derivatives were performed for the two methylated catalysts ([(2,6-Me₂Ph)BUD]PdMeCl/AgSbF₆) and ([diphenyldiphosphinobenzyle]PdMeCl/AgSbF₆). The measured glass transition temperatures show that copolymers have been formed, but exact explanation of the microstructure prove to be difficult and further investigations have to be carried out.

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Komplexen der späten Übergangsmetalle als Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der vinylicen Homopolymerisation des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen) und der Copolymerisation dieses gespannten Cycloolefins mit Ethen zu so genannten Cycloolefincopolymeren (COC).

Für die Homopolymerisation von Norbornen wird gezeigt, daß Ni(II)- und Pd(II)-Salze, in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator, eine im Vergleich zu Metallocen-Katalysatoren um bis zu vier Größenordnungen höhere Aktivität aufweisen. Die durch Nickel-Katalysatoren hergestellten Polymere sind löslich, wohingegen Pd-Komplexe unlösliche Produkte liefern. Eingehende Untersuchungen zur Mikrostruktur dieser Polynorbornene legen den Schluß nahe, daß eine hohe Isotaktizität und teilweise Vernetzung Ursache der Unlöslichkeit ist. Die durch Nickel-Katalysatoren erzeugten, ataktischen Polymere weisen extrem hohe Molmassen von weit über 10^6 g/mol, bei Polydispersität um 2, auf.

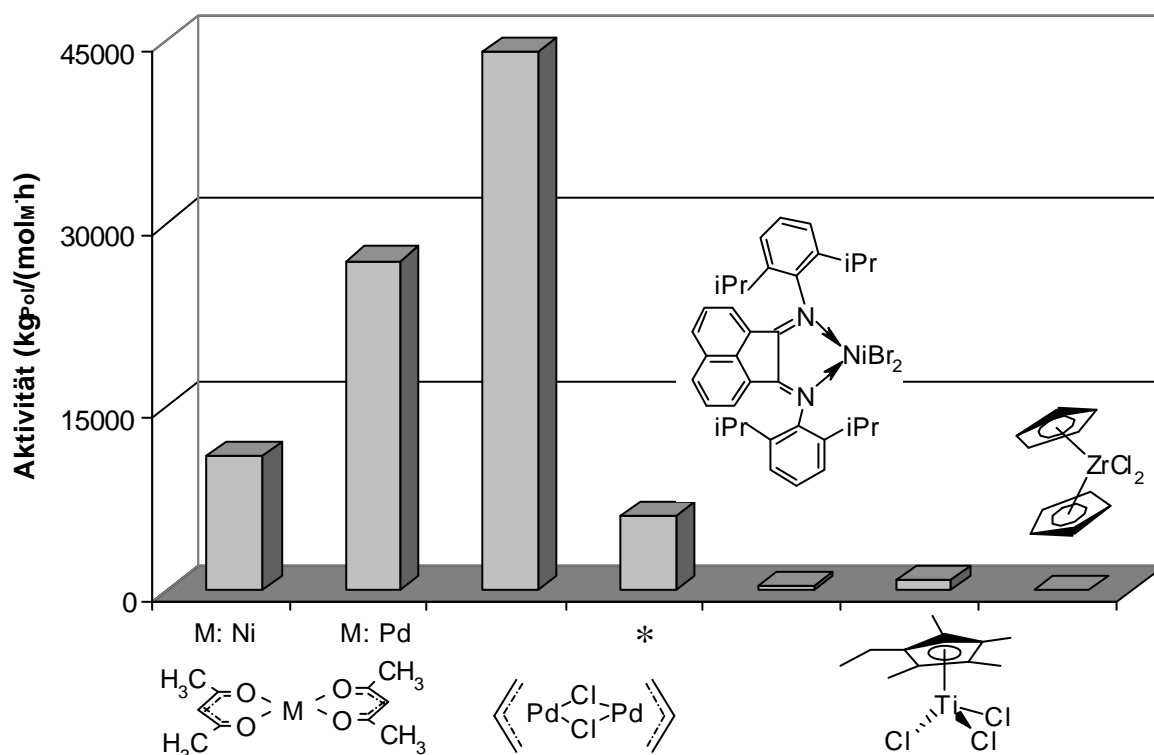


Abbildung 2.1: Aufstellung der Aktivität einiger Katalysatoren in der Polymerisation von Norbornen. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 5.1. Aktivierung mit MAO (* Aktivierung mit $AgSbF_6$).

Untersuchungen zum Mechanismus der Polymerisation zeigen, daß die aktive Spezies kationisch vorliegt, da in polaren Lösungsmitteln eine beachtliche Aktivitätssteigerung erzielt wurde.

Es wurden mehrere Wege zur Bildung der kationischen, aktiven Spezies untersucht. Zum einen das schon erwähnte MAO, das für alle Katalysatoren die höchsten Aktivitäten liefert, da es das größte und am schwächsten koordinierende Anion ist. Zum anderen erweisen sich Silbersalze wie z.B. AgSbF_6 als leistungsstarke Cokatalysatoren für die Chlorabstraktion von $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2$. Es werden Aktivitäten von bis zu $75000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})$ erreicht. Hierbei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Präparation und der Aktivität der resultierenden aktiven Spezies gefunden werden. Zudem wurden trotz eines Palladiumzentralatoms lösliche Polymere erhalten. Pd-Nitrile (z.B. $(\text{CNCH}_3)_4\text{PdCl}_2$) benötigen aufgrund der labilen Pd-Cl-Bindung keinen Cokatalysator zur Aktivierung und liefern unlösliche Polymere.

Mit Hilfe von Festkörperanalysenmethoden wie ^{13}C -CPMAS-NMR oder Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) konnte gezeigt werden, daß die Struktur der Polynorbornene von den eingesetzten Katalysatoren abhängt. Es wurde eine Klassifizierung in fünf Typen erstellt.

Um die Verarbeitbarkeit der löslichen Polynorbornene zu verbessern, kann die Molmasse durch α -Olefine als Kettenübertragungsagencien (CTA) gesteuert werden. Dabei reichen wenige (<5) mol % eines Kettenübertragungsagens im Ansatz der Polymerisation um die Molmasse zu halbieren. Der Einsatz von Ethen als Kettenübertragungsagens bei der Katalyse mit Ni- oder Pd-Salzen führt ebenfalls zu einem Absinken der Molmasse. Diese vinylterminierten Oligomere sind interessante Makromonomere für weiterführende Copolymerisationen.

In einer Kooperation mit der Hercules AG in Middelburg / NL wurde versucht, die Ergebnisse aus der Polymerisation des Norbornens auf das Dicyclopentadien zu übertragen und die Doppelbindung des Monozyklus zur Molekulargewichtsregulierung zu nutzen um so Oligomere für die Anwendung in Klebstoffen zu erhalten. Die vinylische Polymerisation des Dicyclopentadien wird begleitet von einer durch den Cokatalysator MAO initiierten kationischen Polymerisation. Zwar ist eine Aktivitätssteigerung mit Metallsalzen zu verzeichnen, doch führt dies nicht zu den gewünschten Produkten. Der Einsatz des MAO-freien Systems $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2/\text{AgSbF}_6$ liefert das rein vinylische Produkt mit den gewünschten niedrigen Molmassen, doch muß hier die Aktivität noch gesteigert werden.

Eine Copolymerisation von Ethen und Norbornen ist nur möglich, wenn chelatisierende Liganden eingesetzt werden.¹ In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine systematische Struktur-Wirkungs-Beziehung dieser Liganden und der resultierenden Copolymere mit den Methoden der Kombinatorischen Chemie aufzustellen. Hierfür wurden zum einen die aus der

Ethenpolymerisation bekannten Diimin-Liganden von Brookhart, aber auch Diphosphinliganden und derivatisierte Salicylaldimin-Verbindungen (N-O-Liganden), verwendet.

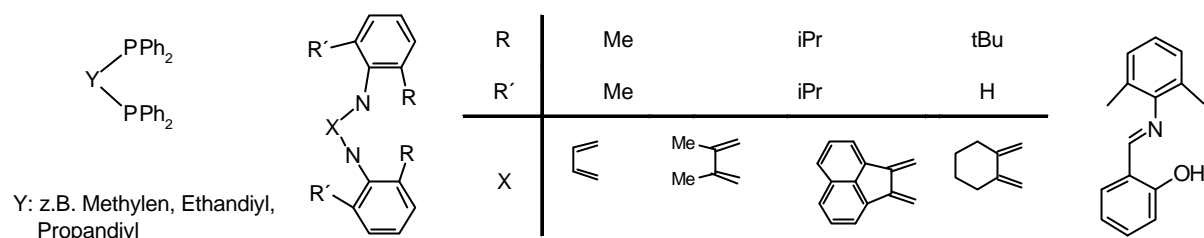


Abbildung 2.2: Darstellung einiger verwendeter Chelatliganden für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Für die Diimin-Liganden wurde ein Screening unternommen, bei dem sowohl die Brücke zwischen den Stickstoffatomen als auch die Substituenten an den Phenylringen systematisch variiert wurden. Diese Liganden wurden *in situ* mit Pd(acetat)₂, Et₂AlCl und einem Boran in Parallelversuchen zur katalytisch aktiven Spezies in der Ethen/Norbornen-Polymerisation umgesetzt. Die dargestellten Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Molmassen und ihres Glasübergangspunktes, sowie ihrer Mikrostruktur und Zusammensetzung untersucht. Es wurde ein Mikrostrukturtyp, der bisher nur aus der Terpolymerisation von Ethen/Norbornen und einem α -Olefin bekannt war, gefunden; Alkylverzweigungen in der Methylenkette. Für alle eben genannten Polymereigenschaften gilt, daß die Art der Brücke den größten Einfluß hat. Für fast alle *in situ* erzeugten Katalysatoren wurde ein im Verhältnis zu dem im Ansatz vorliegenden Monomerverhältnis hoher Einbau an Norbornen gefunden. So konnte bis zu 52 mol % Norbornen ins das Copolymer eingebaut werden, bei einer Monomierzusammensetzung im Ansatz von 33 mol %. Die hieraus resultierenden hohen Glasübergangspunkte lassen auf interessante technischen Anwendungen schließen.

Um Informationen über die aktive Spezies während des Screenings zu erhalten, wurden drei Katalysatoren als isolierte, monomethylierte Spezies [Diimin]PdMeCl synthetisiert und für die Copolymerisation mit AgSbF₆ aktiviert.

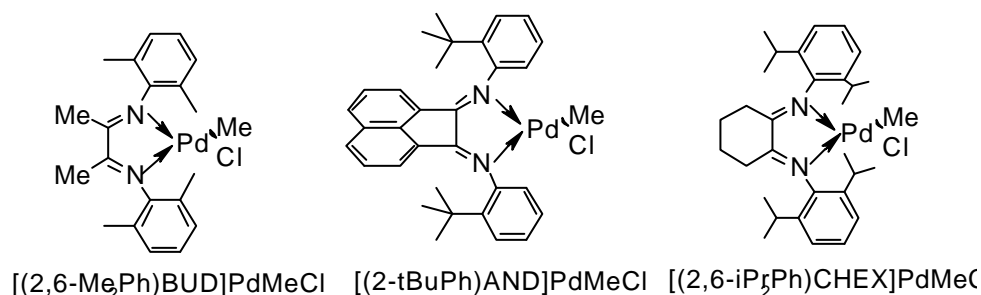


Abbildung 2.3: Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diimin-Pd-Katalysatoren.

Es zeigt sich, daß alle Katalysatoren eine tendenziell alternierende Ethen/Norbornen-Copolymerisation unterstützen. Allerdings wurde auch erkennbar, daß die Ergebnisse aus

dem Screening nur unter den dort gewählten Bedingungen standhalten und Veränderungen zu erwarten sind, wenn die Art der Aktivierung geändert wird.

Die untersuchten Diphosphinliganden wurden ebenfalls mit Pd(acetat)₂ umgesetzt. Die starke Metall-Ligand-Bindung erlaubt eine Aktivierung mit MAO. Die erhaltenen Ethen/Norbornen-Copolymere zeigen einen nahezu vom Liganden unabhängigen Norborneneinbau von 50 mol %, bei zum Teil sehr geringen Molmassen. Ebenso konnte für einige Copolymere eine Teilkristallinität nachgewiesen werden. Untersuchungen zur Copolymerisation mit [Diphenylphosphinoethan]PdCl₂/MAO zeigen, daß dieser Ligandentyp eine streng alternierende Copolymerisation über den gesamten Copolymerisationsbereich bewirkt. Die erhaltenden Copolymere sind erythroataktisch und unverzweigt.

Drei N-O-Liganden wurden *in situ* mit Ni(cod)₂ zur aktiven Spezies umgesetzt. Es wurde ein Norborneneinbau von bis zu 23 mol % gefunden. Diese Copolymere ähneln stark den Ethen/Norbornen-Copolymere aus der Metallocen-Katalyse, da sie wie diese unverzweigt sind und einen geringeren Norbornengehalt aufweisen.

Die Polymerisation polarer Monomere mit dem Cokatalysator MAO erweist sich als sehr schwierig, da dieser mit den polaren Gruppen reagiert. In dieser Arbeit wurde exemplarisch für je einen methylierten Diimin-Palladium- ([(2,6-Me₂Ph)BUD]PdMeCl/AgSbF₆) und einen Diphosphin-Palladium-Katalysator ([Diphenyldiphosphinobenzyl]PdMeCl/AgSbF₆) eine Copolymerisation von mehreren Norbornenderivaten und Ethen durchgeführt. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen, zeigen, daß Copolymerisate entstanden sind. Die Aufklärung der Struktur erweist sich als schwierig, so daß weiterführende Untersuchungen nötig sind.

3 Einleitung

Die Bedeutung der Polyolefine wird anhand ihrer Jahresproduktion 1999 von ungefähr 72 Millionen Tonnen (nur PE und PP) deutlich.² Der Alltag ist heute ohne Kunststoffe mit ihren universellen Materialeigenschaften und sich daraus ergebenden vielseitigen Anwendungsgebieten nicht mehr vorstellbar. Besonders die Polyolefine besitzen aufgrund ihrer einfachen Zusammensetzung eine immer größer werdende Bedeutung im ökonomischen und ökologischen Sinne.

Ausgehend von den bahnbrechenden Untersuchungen von Ziegler³ und Natta⁴ in den 1950er Jahren, setzte eine lebendige Forschungsaktivität in der Industrie, aber auch an den Hochschulen auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation ein. Hierbei erhält man durch Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen polymere Werkstoffe schon bei niedrigen Drücken und Reaktionstemperaturen.

3.1 Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle

Natta erkannte schon früh, daß die Taktizität in Poly- α -olefinen einen großen Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften der Polymere hat und prägte die Begriffe ataktisch, syndiotaktisch und isotaktisch.⁵

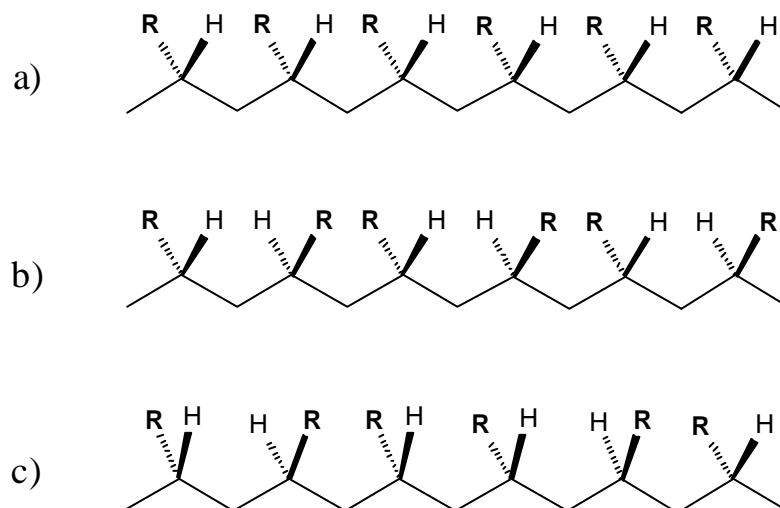


Abbildung 3.1: Mikrostrukturen von Poly- α -olefinen a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) ataktisch.

Neben der Kettenkonfiguration besteht bei der Copolymerisation die Möglichkeit, die Einbaurate und die Verteilung des Comonomers in der Polymerkette zu variieren. Diese Kontrolle gelang aber erst mit den homogenen „single-site“-Katalysatoren in Verbindung mit

dem Methylaluminoxan (MAO), welche ihren Ursprung in den Untersuchungen von Kaminsky und Sinn haben.^{6 7 8}

Die sog. Metallocene erfreuen sich seitdem eines hohen wissenschaftlichen und industriellen Interesses.⁹ Durch die gezielte Synthese von stereorigiden, chiralen *ansa*-Metallocenen mit C_2 -Symmetrie gelangten Brintzinger¹⁰, Kaminsky und andere¹¹ zu hochisotaktischem Polypropylen. Syndiotaktisches Polypropylen,¹² welches durch heterogene Katalyse nicht zugänglich war, wurde von Ewen und Razavi et al.¹³ mit C_3 -symmetrischen Metallocenen dargestellt. So wurde aus dem gleichen Monomer durch die Variation der Polymerisationsbedingungen ein neuer Kunststoff ohne isomere Nebenprodukte erhalten.

Somit ist es mit den Metallocenkatalysatoren möglich, einfache Olefinmonomere durch gezieltes Katalysatordesign mit bisher unerreichter Präzision miteinander zu verknüpfen, so daß Polyolefine mit neuen Materialeigenschaften industriell genutzt werden können.¹⁴

3.2 Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle

Die elektronenreichen Metalle der achten Nebengruppe, bzw. deren Kationen, sind im Gegensatz zu denen der vierten Gruppe keine harten Lewis-Säuren. Sie sind daher eher in der Lage, funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren in katalytischen Reaktionen zu tolerieren.

Im Vergleich zu den Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle zeigten die der späten Übergangsmetalle lange Zeit eine verminderte Polymerisationsaktivität. Des weiteren konkurriert bei diesen die β -Hydrid-Eliminierung mit dem Wachstum der Polymerkette, was sich in der Bildung von Dimeren und Oligomeren zeigte.¹⁵ Dies liegt in der verminderten Energiebarriere der Eliminierungsreaktion und der verstärkten Stabilisierung des resultierenden Metall-Olefinkomplexes, durch die Fähigkeit der elektronenreicheren, späten Übergangsmetalle zur π -Rückbindung in ein antibindendes Molekülorbital des Olefins.¹⁶

Wegen seiner Vielseitigkeit heben sich vor allem das Nickel(II) und das Palladium(II)¹⁷ hervor, die neben Cobalt¹⁸ die am häufigsten technisch genutzten Metalle sind.¹⁹

So sind viele Oligo- und Polymerisationsreaktionen bekannt, die von nickelorganischen Verbindungen katalysiert werden, wie z.B. die Butadienoligomerisationen mit Hilfe eines Systems aus Nickelacetylacetonat $Ni(acac)_2$ und Phosphanen²⁰, der „Nickeffekt“²¹, sowie, technisch am bedeutsamsten, der Aufbau linearer α -Olefine mit einer Kettenlänge von 4 bis

30 Kohlenstoffatomen aus Ethen durch den sog. SHOP-Katalysator (shell higher olefin process).^{22 23}

Die hierbei verwendeten Katalysatorsysteme wurden von Keim entwickelt und zeichnen sich durch ein hohes Maß an Flexibilität aus: Art und Menge der aus dem SHO-Prozeß stammenden linearen α -Olefine können im breiten Rahmen gesteuert werden.

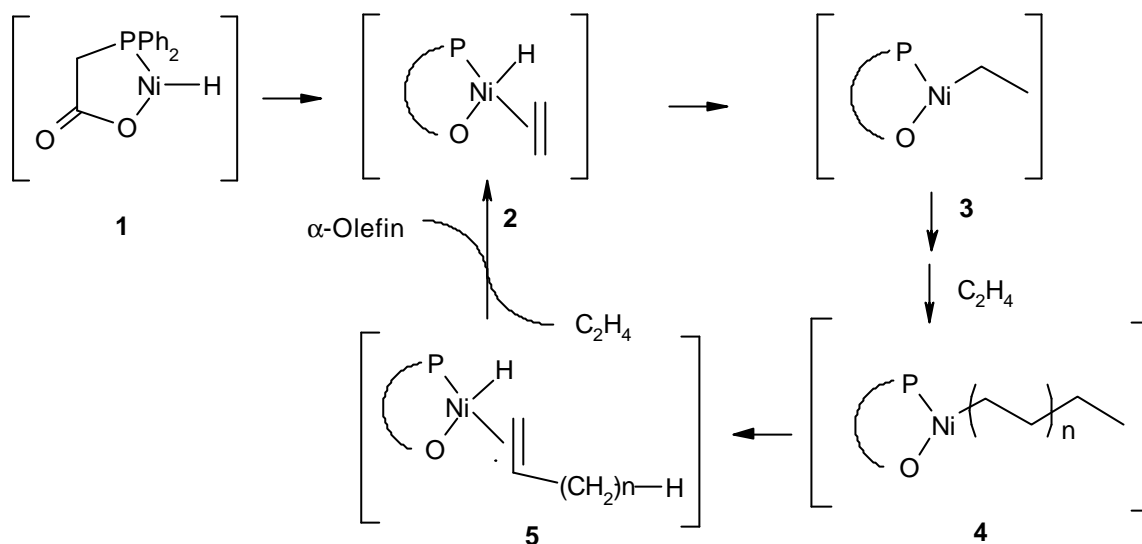


Abbildung 3.2: Vorgeschlagener Mechanismus für den SHO-Prozeß¹⁵.

Als katalytisch aktive Spezies wird der Komplex **1** (s. Abbildung 3.2.) angenommen, welcher ein Ethen anlagern kann (**2**). Das Ethen insertiert in die Nickel-Wasserstoff-Bindung, was zu dem Ethyl-Komplex **3** führt. Weitere Insertionen führen zum Kettenaufbau **4**. Folgt eine β -Wasserstoff-Eliminierung, entstehen die gewünschten linearen α -Olefine. Diese Kettenübertragungsreaktion stellt sich als Austausch des an **1** assoziierten α -Olefins und des freien Ethens dar.

Die π -Koordination des Ethens ist im Fall des Nickels besonders bei quadratisch planarer Koordinationsphäre begünstigt.²⁴ Diese Koordination wird u.a. durch das Einführen von chelatisierenden P-O-Liganden erreicht.²⁵

Versuche von Keim et al. höher molekulare Produkte aus Ethen darzustellen, gelangen mit einem modifizierten SHOP-Katalysator.

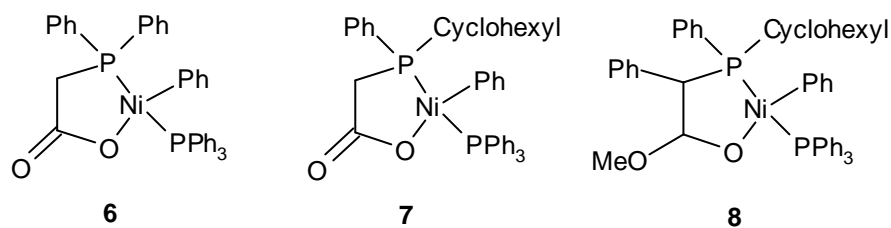


Abbildung 3.3: Darstellung des SHOP-Katalysators **6** und modifizierter Varianten.

Setzt man Komplex **6** in Toluol ein entstehen im SHO-Prozeß lineare α -Olefine, in Hexan allerdings entsteht hochmolekulares Polyethen.²⁶ Erhöht man die Elektronendichte am Phosphor z.B. durch Austausch einer Phenyl- durch eine Cyclohexylgruppe (**7**), erhöht sich die Molmasse und die Polydispersität der erhaltenen Polyethene.²⁷

Klabunde und Ittel zeigten, daß in der Einführung von starken Donorliganden, wie z.B. Trialkylphosphinen der eigentliche Grund für die niedrigen Molmassen der Olefine im SHOP zu sehen ist.²⁸ Durch Modifizierungen am Ligandengerüst, wie in **8** gezeigt, war es hierbei möglich Polyethen darzustellen und sogar Copolymerisationen von Ethen und funktionalisierten Olefinen durchzuführen. Ebenso gelang die Blockcopolymerisation von Ethen und Propen und die Ethen/CO-Copolymerisation.

Cavell et al. untersuchten das Polymerisationsverhalten von Pyridin-Carboxylat-Nickel-Katalysatoren und gelangten über das Verringern der Elektronendichte am Metall zu Polyethen.²⁹ Wilke aktivierte Nickel-Allyl-Phosphine mit Aluminiumalkylen³⁰ und führte später die Diphosphinliganden für die Nickel und Palladium katalysierte Polymerisation und Copolymerisation von Ethen ein.¹⁵

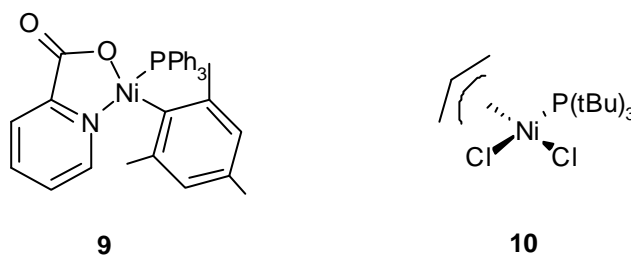


Abbildung 3.4: Darstellung eines Pyridin-Carboxylat-Nickel-Katalysators **9** und eines Nickel-Allyl-Phosphins **10**.

Die bisher genannten Nickelkatalysatoren können zwar Ethen polymerisieren, doch bei Einsatz von α -Olefinen findet nur deren Dimerisierung statt, sieht man einmal von den Ergebnissen von Fink et al. ab, die aber nur Molmassen von ca.1000 g/mol erreicht haben.³¹

Sie fanden heraus, daß mit steigender Länge des α -Olefins der Polymerisationsgrad weiter abnimmt.

Taube et al.³² entwickelten Nickelkatalysatoren für die Polymerisation von Butadien. Sie setzen sowohl neutrale Verbindungen des Typs $[\text{Allyl-NiX}]_2$, als auch die kationischen Verbindung des Typs $[\text{Allyl-NiL}_2] \text{PF}_6$ ein. Welches Stereoisomer gebildet wird, entscheidet hierbei sowohl die Art des neutralen Liganden L als auch die des anionischen Liganden X . Eine entscheidende Rolle bei der Wachstumsreaktion spielt dabei die Insertion einer Doppelbindung des Butadiens in die Nickelallylbindung.

Auf die Katalysatoren der späten Übergangsmetalle in der Polymerisation von Norbornen und dessen Derivaten wird später eingegangen werden.

Mitte der 1990er Jahre entwickelten Brookhart und seine Mitarbeiter leistungsstarke, kationische Pd(II)- und Ni(II)-Diiminokatalysatoren.³³ Diese neue Katalysatorgruppe wurde unter dem Namen *Versipol Katalysatoren* patentiert.³⁴

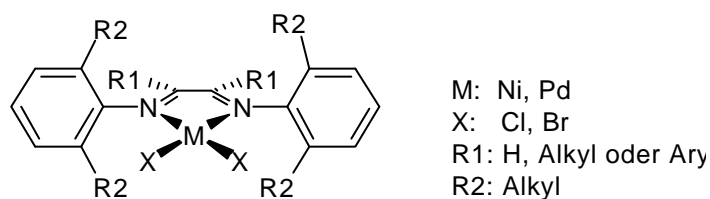


Abbildung 3.5: Allgemeine Struktur der Versipol Katalysatoren nach Brookhart³³.

Diese polymerisieren Ethen, α -Olefine und cyclische Olefine, ebenso vermögen sie unpolare Olefine mit einer Anzahl von funktionalisierten Olefinen zu copolymerisieren.³⁵

Der Schlüssel zu diesem bis dahin unbekanntem Repertoire an Monomeren ist die elektrophile Natur der kationischen Palladium- und Nickel-Komplexe, deren sterisch anspruchsvollen Diiminliganden und der Gebrauch von schwach koordinierenden Gegenionen. Die Insertionsgeschwindigkeit des Olefins korreliert hierbei mit der Elektrophilie des Metallzentrums. Die sterisch sehr anspruchsvollen Liganden unterdrücken dabei die sonst übliche β -Wasserstoff-Eliminierung, was zu hohen Molmassen führt. Dies wurde auch schon bei den besprochenen Phosphinliganden gefunden.^{27 29 30}

Betrachtet man die Produkte der Ethenpolymerisation, fällt auf, daß im Gegensatz zu dem mit Metallocen dargestelltem HDPE ein stark verzweigtes Polyethen entsteht. Der Mechanismus, welcher zu diesen Alkylverzweigungen führt, ist analog dem von Möhring und Fink³¹ für die Polymerisation von α -Olefinen gefundenen und wird von Fink als *2w-Polymerisation*

bezeichnet. Brookhart³³ nennt diesen Mechanismus der Insertionspolymerisation unter Isomerisierung der wachsenden Kette *chain migration*.

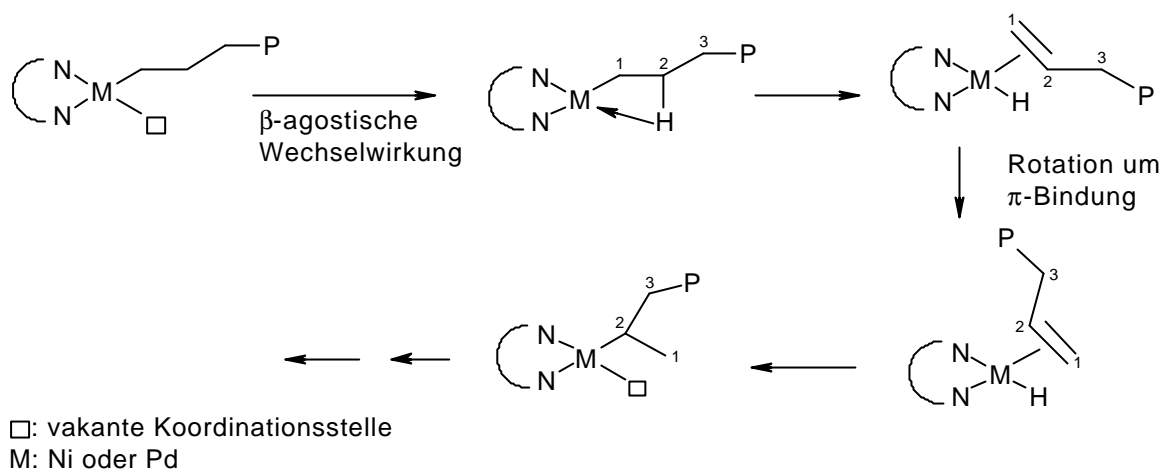


Abbildung 3.6: Aufbau der Verzweigungen durch Kettenwanderung.

Während der Ethenpolymerisation kann der Metall-Hydrid-Komplex durch aufeinanderfolgende Teilschritte von β-Wasserstoff-Eliminierung und Reinsertion entlang der Polyethenkette wandern.

Diese Art der Kettenwanderung ist bei den Metallocenkatalysatoren nicht sehr verbreitet, da diese Reaktion energetisch sehr ungünstig liegt, wie schon oben erwähnt wurde.

Es wird daher in Zukunft möglich sein, zielgerichtet Polyethene für technische Anwendungen durch die Variation des Katalysatorsystems zu synthetisieren.

3.3 Polynorbornen

Die Polymerisation von cyclischen Olefinen, wie Norbornen findet ihren Ursprung in den 1950er Jahren mit den Arbeiten von Andersen und Merckling³⁶, die Polymere entdeckten, die aus der ringöffnenden Polymerisation entstanden.

Die erste Vinylpolymerisation von Norbornen durch homogene Palladiumkatalysatoren wurde in den 1960ern von Sartori³⁷ beschrieben und später von Sen³⁸ und Risse³⁹ weiter untersucht. Kaminsky⁴¹ und Goodall⁴⁰ haben in den letzten Jahren mit Zirconocen- und Cobalt-Katalysatoren weitere Fortschritte hinsichtlich der Polymerisation von Cycloolefinen erzielt.

Kaminsky et al.^{41 42} erklären das unterschiedliche Copolymerisationsverhalten der verschiedenen Cycloolefine mit deren unterschiedlichen Ringspannungen, welche von Arndt näher untersucht wurde.⁴³

Läßt man die kationische⁴⁴ und freie radikalische⁴⁵ Polymerisation des Norbornens einmal außer Betracht, gibt es drei verschiedene Mechanismen nach denen Norbornen polymerisiert werden kann, wie aus Abbildung 3.7 hervorgeht. Neben der ringöffnenden (ROMP) Polymerisation⁴⁶, gibt es die vinyliche Polymerisation^{41 47}. Zudem ist die Copolymerisation mit Olefinen möglich, welche zu Copolymeren mit hohen Glasübergangstemperaturen führen, den sogenannten Cycloolefin-Copolymeren (COC).^{48 49 50 51}

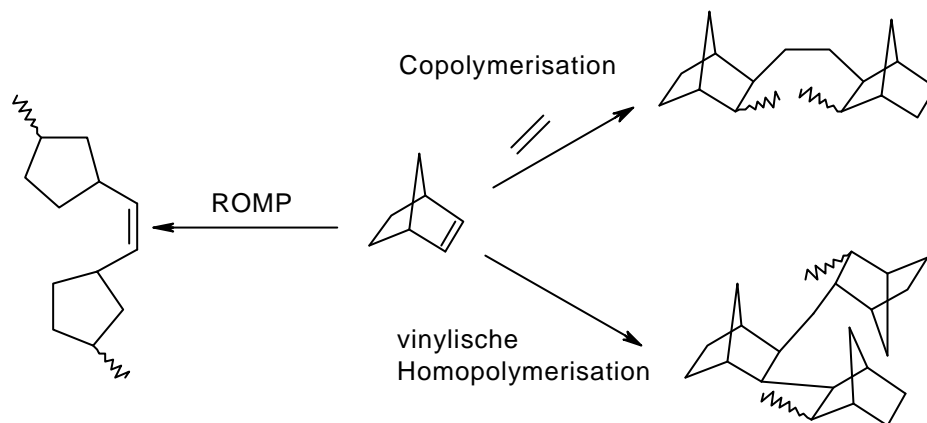


Abbildung 3.7: übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von Norbornen.

Die verschiedenen Produkte sind kommerzialisiert worden und werden u.a. als Norsorex⁵² (ROMP), als Duvcor⁵³ (Vinylprodukt) und als Topas⁵⁴ (COC) verkauft.

Die Vinylpolymerisation von Norbornen gelingt mit Ni-⁵⁵, Co-⁵⁶, Cr-⁵⁷, Zr-⁵⁸ und Pd-Komplexen. Die Polymere weisen aufgrund ihres starren Rückgrats eine hohe Glasübergangstemperatur, eine hohe Dichte, eine große Resistenz gegenüber Chemikalien, und hohen Brechungsindices auf.⁵⁹ In neuester Zeit wurde Polynorbornen als Grundlage für dielektrische Polymere in der Computerchiptechnologie genutzt und unter dem Namen Avatrel ebenfalls zur Marktreife gebracht.⁶⁰

3.4 Ethen/Norbornen-Copolymere

Polycycloolefine sind thermisch sehr belastbare Kunststoffe. Die hohe Glasübergangstemperatur von weit über 200 °C erlaubt aber keine thermoplastische Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzguß. Daher werden Cycloolefine mit α -Olefinen oder Ethen zu neuen Werkstoffen, den Cycloolefin-Copolymeren (COC) verarbeitet.^{49 61 62}

Durch gezielte Wahl des Katalysators und der Polymerisationsbedingungen lassen sich sowohl die Molmasse als auch die Zusammensetzung und Abfolge der Monomereinheiten eines Copolymers steuern. Die möglichen Strukturen reichen dabei von rein zufällig

verteilten, statistischen über streng alternierende bis hin zu blockartigen Copolymeren mit unterschiedlichsten Kettenkonfigurationen (Taktizitäten). Damit ist ein breites Eigenschaftsprofil der Copolymeren durch die Steuerung der Mikrostruktur möglich. Mit Metallocenen konnten bisher überwiegend statistische und einige eher alternierende Copolymeren gebildet werden; Beispiele für blockartige Copolymeren gibt es dagegen kaum.

Bei Einbauraten von über 15 mol% Cycloolefin sind statistische Cycloolefin-Copolymeren amorph, was zu transparenten Werkstoffen mit einem hohen Brechungsindex führt.^{49 62} Der hohe Glasübergangspunkt von bis zu 200 °C, abhängig vom Cycloolefineinbau, bedingt eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die in vielen technischen Applikationen, wie z.B. bei Hochleistungslinsen, Datenträgern und Kondensatorfolien angewandt wird. Ebenso wird das Polymer aufgrund seiner hohen Transparenz, hohen Steifigkeit, seiner Chemikalienresistenz und der geringen Wasseraufnahme bei gleichzeitiger Lösungsmittelbeständigkeit in der Medizin- und Pharmatechnik verwendet.^{2 61 63 64} Diesem noch recht jungen technischen Kunststoff prognostiziert man einen großen Wachstumsmarkt.²

3.5 Hydrovinylierung

Eine weitere wichtige Reaktion, die zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führt, ist die Hydrovinylierung. Sie basiert auf den Arbeiten von Wilke und Bogdanovic Mitte der 1960er.^{65 52}

Bei dieser Reaktion handelt es sich um die Addition von Ethen an ein zweites Alken. Als Katalysatoren verwendet man Ni(II)- oder Pd(II)-Verbindungen in Kombination mit einer Aluminiumalkylverbindung und eines Phosphanliganden. So erhielt Bogdanovic bei der Hydrovinylierung von Norbornen durch das Einführen eines chiralen Phosphinliganden als einziges Produkt das (+)-(1S,2S,4R)-2-Vinylnorbornan (s. Abbildung 3.8). Da es sich nur um eine Dimerisierungsreaktion handelt, fand kein Kettenaufbau im Sinne eines Polymeren statt.

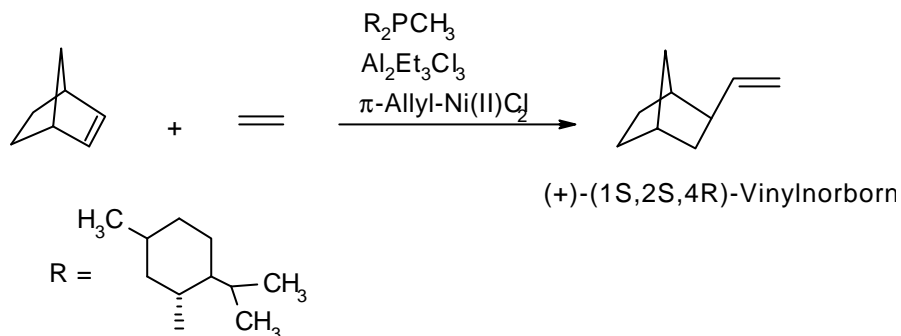


Abbildung 3.8: Reaktion des Norbornens mit Ethen unter Einsatz eines Ni(II)-Allyl-Katalysators, Triethylaluminiumtrichlorid und [(-)-Dimethyl(methyl)phosphan].

Wie in der oben genannten asymmetrischen Synthese des Vinylbornans gezeigt, wird als aktive Spezies ein kationischer $[\text{Ni}^+\text{-H}]$ -Komplex angenommen. In einer ähnlichen Reaktion zeigten Babu et al., daß neben dem Dimer (Ethen-Norbornen) auch ein Trimer (Ethen-Norbornen-Norbornen) isolieren werden kann.⁶⁶

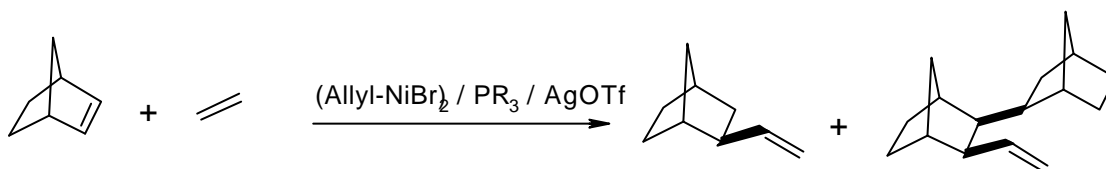


Abbildung 3.9: Hydrovinylierung von Norbornen nach Babu et al.

Dabei konnte über den Kegelwinkel des Phosphins das Produktverhältnis gesteuert werden.

Eine weitere technisch wichtige auf Palladium basierende Reaktion ist die von Drent entwickelte Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid. Hier werden Palladiumkomplexe durch schwach koordinierende Anionen, wie Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat stabilisiert.⁶⁷ Derartige Systeme sind in der Lage, ein streng alternierendes Copolymer mit fast 100 %iger Selektivität in hohen Aktivitäten herzustellen.

4 Problemstellung

Ziel dieser Dissertation ist es, neue Wege für die Homo- und Copolymerisation von Norbornen aufzuzeigen.

Basierend auf den Arbeiten von Goodall et al. konnte schon in meiner Diplomarbeit gezeigt werden, daß Katalysatoren auf der Basis von Nickelsalzen sich als sehr leistungsstark erweisen. Es gilt nun weitere Katalysatorsysteme, welche vornehmlich Nickel und Palladium als Zentralatom enthalten, für die Norbornenpolymerisation zu untersuchen. Zum Vergleich soll Norbornen mit Titanhalbsandwichverbindungen und Cobaltkomplexen polymerisiert und die erhaltenen Polymere analysiert werden.

Ein Hauptaugenmerk soll auf die Aktivierung der beschriebenen Verbindungen für die Polymerisation gelegt werden. Hier gilt es neue Wege zu finden um auch polare Monomere polymerisieren zu können, welches mit Aluminiumalkylen nicht möglich ist.

Im Rahmen einer Kooperation mit der Hercules AG soll zudem versucht werden Dicyclopentadien zu polymerisieren. Hierbei kann auf die erfolgreich eingesetzten Katalysatoren der späten Übergangsmetalle für Norbornen zurückgegriffen werden.

Im zweiten Teil der Dissertation sollen Palladium- und Nickeldiimin-Komplexe für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen untersucht werden. Hierbei werden Methoden der Kombinatorischen Chemie angewandt, um schnell und effektiv eine Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen Katalysator und erhaltenem Polymer herzustellen. Dazu *wird in situ* der zu untersuchende Ligand mit einer Pd-Verbindung umgesetzt und mit einem Aluminiumalkyl und einem Boran aktiviert. Der Mechanismus und die Natur dieser *in situ* gebildeten aktiven Spezies soll durch die gezielte Synthese einiger Diimin-Katalysatoren geprüft und deren Copolymerisationsverhalten beschrieben werden.

Mit Phosphin- und N-O-Liganden werden weitere chelatisierende Liganden für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht. Die Mikrostrukturen der erhaltenen Copolymerisate soll ebenso eingehend analysiert werden.

Im letzten Teil dieser Dissertation soll untersucht werden, ob mit diesen neuen Katalysatoren, die kein Aluminiumalkyl zur Aktivierung benötigen, Möglichkeiten zur Darstellung von Copolymeren aus Ethen mit substituierten, z.T. polaren Norbornenderivaten bestehen.

5 Homopolymerisation von Norbornen

5.1 Allgemeines

Die Polymerisation von Norbornen durch Metallocenen verläuft unter Doppelbindungsöffnung.^{62 68 69 70 71} Polynorbornen besitzt zwei chirale Zentren pro Norborneneinheit und ist daher ditaktisch. Es insertiert sowohl bei der Homo- als auch bei der Copolymerisation in eine Zr-C- oder Zr-H-Bindung unter Bildung einer 2,3-*cis-exo*-Konfiguration.⁷² Dabei werden erythroditaktische Polymere gebildet.

Metallocene weisen eine niedrige Aktivität in der Polymerisation von Norbornen auf, da sie das elektronenreiche Norbornen schlecht stabilisieren und zudem durch ihr großes Ligandengerüst das sterisch anspruchsvolle Norbornen schwer koordinieren können.

Ebenso ist die Polymerisation von Norbornenderivaten eingeschränkt, da die Metallocen/MAO-katalysierte Polymerisation keine funktionellen Gruppen an Monomeren tolerieren kann. Ihre hohe Sensibilität gegenüber protischen Verunreinigungen während der Polymerisation beschränkt die Auswahl an Reaktionsmedien.

Hughes und Powell⁷³ gelang es durch die in Abbildung 5.1 dargestellte Reaktion zu zeigen, daß bei der Insertion von Norbornen in eine Allyl-Pd-Bindung auch hier ausschließlich das *cis-exo*-Produkt entsteht. Porri et al.⁷⁴ übertrugen dieses Ergebnis auch auf Allyl-Ni-Verbindungen und berichteten über die Polymerisation von Norbornen.

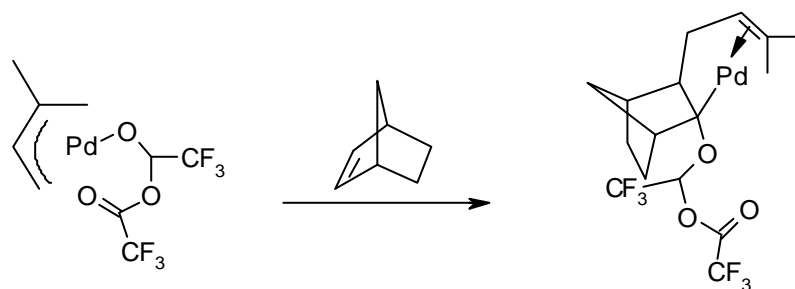


Abbildung 5.1: Insertion von Norbornen in eine Metall-Allyl-Bindung⁷³.

Die BFGoodrich Company ließ 1994 Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe VIII für die Homopolymerisation von Norbornen patentieren.^{75 76} Diese Einkomponentenkatalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl eine Olefin-Metall- π - als auch eine Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung besitzen. Das Metallzentrum liegt kationisch vor und ist nur von einem schwach gebundenen Gegenion umgeben. Man spricht auch vom „nackten Nickel“.

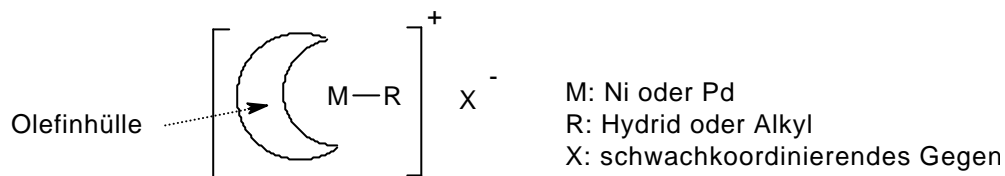


Abbildung 5.2: Konzept des „nackten Nickels“ nach ⁷⁵.

Das mit den Nickel-Systemen dargestellte Polynorbornen ist im Gegensatz zu den meisten mit Metallocenen hergestellten Polynorbornen gut in Kohlenwasserstoffen löslich. Die mit dem Palladium-System erhaltenen Polynorbornene sind hingegen nur schwer löslich. Goodall weist den mit Ni-Katalysatoren dargestellte Polynorbornen eine ataktische, dem Pd-katalysierte Polymer eine diisotaktische Struktur zu.⁷⁷ Es werden Polymere mit Molmassen von ca. $1 \cdot 10^6$ g/mol und einem T_g von 370-390 °C erhalten. Diese neu entwickelten Katalysatoren der späten Übergangsmetalle (Ni und Pd) haben eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und eignen sich somit zur Homo- und Copolymerisation von Norbornenderivaten.

In diesem Zusammenhang soll hier die Norbornenpolymerisation mit Nickel(II)- und Palladium (II)-Salzen in Gegenwart von MAO untersucht werden. Diese Katalysatoren werden mit Metallocenen/MAO und MAO-freien Pd-Katalysatoren verglichen.

5.2 Katalysatorvergleich

Die Eignung eines Katalysators für einen technischen Prozeß hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab. Dies ist zum einen die Selektivität, die angibt, wieviel und wie einheitlich das gewünschte Produkt aus den eingesetzten Edukten entsteht, zum anderen ist die Stabilität eines Katalysators, also die Geschwindigkeit mit der dieser deaktiviert, von entscheidender Bedeutung. Die dritte Größe, die einen Katalysator charakterisiert, ist die Aktivität. Diese gibt an, wie schnell eine oder mehrere Reaktionen in der Gegenwart dieses Katalysators ablaufen. Die Aktivität eines Katalysatorsystems kann von der Zeit abhängen. Dies bedeutet, daß sich mit fortlaufender Polymerisation die Art und Anzahl der aktiven Zentren ändern kann. Ebenso kann die Aktivität von dem eingesetzten Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis (Al/M-Verhältnis, M = Pd, Ni, Zr, Ti) abhängen. Es wird davon ausgegangen, daß zur Ausbildung der polymerisationsaktiven Spezies eine Vorreaktion des Katalysators mit dem Cokatalysator stattfindet.

Es sind bis heute mehrere Katalysatorsysteme bekannt, die Norbornen vinyllisch polymerisieren können. Dies sind zum einen die Metallocen/MAO-Systeme⁷⁸, die von

Goodall⁷⁶, Novak⁷⁹ und Risse⁸⁰ entdeckten Ni- und Pd-Katalysatoren und zum anderen die von Heitz⁸¹ beschriebenen Pd-Nitrile. Neu für die Norbornenpolymerisation ist neben den MonoCpTi-Katalysatoren auch das MAO-freie Pd-Allyl-System, welches durch schwachkoordinierendem Gegenionen stabilisiert wird und die Diiminkatalysatoren des Brookhart-Typs.

Tabelle 5.1: Vergleich verschiedener Katalysatoren in der Norbornenpolymerisation

Katalysator	Kat [mol/l]	t _{pol} [h]	Al/M	Aktivität [kg _{pol} /mol _M ·h]	M _η [g/mol]	D
Ni(acac) ₂ ^a	5·10 ⁻⁶	0.5	9400	11000	2.4·10 ⁶	1.6
Ni(2Et-Hex) ₂ ^a	5·10 ⁻⁶	0.5	9400	9100	2.4·10 ⁶	1.6
Pd(acac) ₂ ^a	2·10 ⁻⁶	0.5	25000	27200	unlös.	
Ni(cod) ₂ ^a	5·10 ⁻⁶	0.5	9400	3800	1.7·10 ⁶	
(CNCH ₃) ₂ PdCl ₂ ^b	2·10 ⁻⁵	0.25	2600	4400	unlös.	
(CNCH ₃) ₂ PdCl ₂ ^b	2·10 ⁻⁵	72	-	0.1	unlös.	
Pd(CNCH ₃) ₄ (BF ₄) ₂ ^b	2·10 ⁻⁵	0.1	5200	7700	unlös.	
Pd(CNCH ₃) ₄ (BF ₄) ₂ ^b	2·10 ⁻⁵	1	-	45	6.1·10 ⁵	2.3
(Pd-Allyl-Cl) ₂ ^c	5·10 ⁻⁶	0.3	10000	44000	unlös.	
(Pd-Allyl-Cl) ₂ ^d	1.7·10 ⁻⁵	0.3	-	6000	3.8·10 ⁶	
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ AND]Ni Br ₂ ^c	2·10 ⁻⁵	2	50	325	unlös.	
Cp ₂ ZrCl ₂ ^e	7·10 ⁻⁴	72	5	1.6	unlös.	
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ ^e	4.4·10 ⁻⁴	72	5	0.6	4.9·10 ⁴	2
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂ ^e	4.4·10 ⁻⁴	72	6	1.2	2.8·10 ⁵	2
<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ ^e	5.6·10 ⁻⁴	72	5	0.4	unlös.	
<i>meso</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂ ^e	4.3·10 ⁻⁴	72	5	0.5	unlös.	
CpTiCl ₃ ^e	6·10 ⁻⁴	2	603	400	unlös.	
Me ₃ CpTiCl ₃ ^e	5.2·10 ⁻⁴	2	696	660	unlös.	

Katalysator	Kat [mol/l]	t _{pol} [h]	Al/M	Aktivität [kg _{pol} /mol _M ·h]	M _η [g/mol]	D
Me ₃ CpTiCl ₃ ^e	5·10 ⁻⁴	2	703	530	unlös.	
PrMe ₄ TiCl ₃ ^e	4·10 ⁻⁴	2	905	660	unlös.	
Co(acac) ₂ ^c	2·10 ⁻⁵	1	2600	220	unlös.	
Co(acac) ₃ ^c	2·10 ⁻⁵	1	2600	290	unlös.	
radikalisch ^f	9.2·10 ⁻¹	1	-	0.01	2.9·10 ³	
kationisch ^g	2.5·10 ⁻¹	72	-	0.13	1.4·10 ³	

Polymerisationsbedingungen:

- Gesamtvolumen 50 ml, Lösungsmittel: Toluol, 2 mol/l Nor, 150 mg MAO, RT
- Gesamtvolumen 50 ml, Lösungsmittel: Lösungsmittel: Dichlorethan, 0.025 mol Nor, RT
- Gesamtvolumen 50 ml, Lösungsmittel: Toluol, 0,1 mol N, 150 mg MAO, RT
- Gesamtvolumen 30 ml, Lösungsmittel: Chlorbenzol, 0,02 mol N, 2,5·10⁻⁵ mol AgSbF₆, RT, Vorrkt.: 20min
- Gesamtvolumen 50 ml, Lösungsmittel: Toluol, 2 mol/l Nor, 500 mg MAO, RT
- Polymerisation in Masse, Initiator tert.-Butylperpivalat, Initiator/Monomer: 1/10, 80 °C
- Gesamtvolumen 22 ml, Lösungsmittel Toluol, Initiator: AlC₂H₅Cl₂, 6.6 mol/l Nor, -78 °C

Durch die großen Unterschiede in den Aktivitäten war es nicht möglich, die Katalysatoren bei gleicher Konzentration und Polymerisationszeit zu vergleichen. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß eine isotherme Reaktion gewährleistet werden konnte und der Monomerumsatz 10 % nicht überstieg.

Die ligandenfreien, „nackten“ Ni- oder Pd-Katalysatoren erweisen sich als die aktivsten Katalysator-Systeme in der Norbornenpolymerisation. Im direkten Vergleich übersteigt die Aktivität des Pd(acac)₂/MAO-Systems die Aktivität der entsprechenden Ni-Verbindungen. Im Gegensatz zu den Nickel-katalysierten Polymerisationen in Toluol fällt im Fall der Palladium-katalysierten Polymerisation das Polymer aus. Für die Pd-Nitrile kann die Aktivität der Katalysatoren durch den Zusatz von MAO um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.

Es wird deutlich, daß die Aktivitäten der eingesetzten Titanocene und Zirkonocene um zwei bzw. vier Größenordnungen unter denen der späten, ligandenfreien Übergangsmetallkomplexe liegen. Die Cobalt(III) und -(II)-Verbindung sind im Bereich der MonoCpTi-Katalysatoren anzusiedeln. Allerdings konnte mit den angeführten Halbsandwichverbindungen des Titans eine erhebliche Steigerung der Aktivität im Vergleich zu den Metallocenen erzielt werden.

Bei den Cobaltkatalysatoren ist davon auszugehen, daß das Metall in der Oxidationsstufe 2 die polymerisationsaktive Spezies ist, welche im Fall des Cobalt(III) durch Reduktion mittels MAO erreicht wird.

Die Molmassen der löslichen Polynorbornene konnte mittels GPC und viskosimetrischer Messung bestimmt werden. Hier konnte den Polymeren aus der Ni-Katalyse, im Vergleich zu den weniger aktiven Metallocenen ein sehr viel höhere Molmasse zugeordnet werden. Die Molmassenverteilung ist eng und weist auf eine einzige aktive Spezies während der Polymerisation hin.

5.3 Struktur und Eigenschaften der Polynorbornene

Um die Mikrostruktur von Polyolefinen zu untersuchen, bedient man sich im wesentlichen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Eine Zuordnung der Signale erfolgt hierbei entweder durch Inkrementsysteme oder anhand von Modellsubstanzen.

Polynorbornene sind mit Ausnahme der ataktischen Strukturen nicht in organischen Lösungsmitteln löslich und daher nur der Festkörper-NMR-Spektroskopie unter Verwendung der CPMAS (cross polarization magic angle spinning) zugänglich. Die Auflösung dieser Festkörperspektren ist im allgemeinen geringer als bei der Vermessung in Lösung, und auch die chemische Verschiebung ist nicht direkt mit denen in Lösung zu vergleichen.

Arndt konnte durch Hydrooligomerisation mit Metallocenen Hydrodimere und -trimere des Norbornens mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisieren.⁴³ Die von Arndt gefundenen Strukturen weisen eine *cis-exo*-Verknüpfung auf, wobei sowohl *rac*- als auch *meso*-Verknüpfungen, abhängig von der Symmetrie des eingesetzten Metallocens möglich sind.

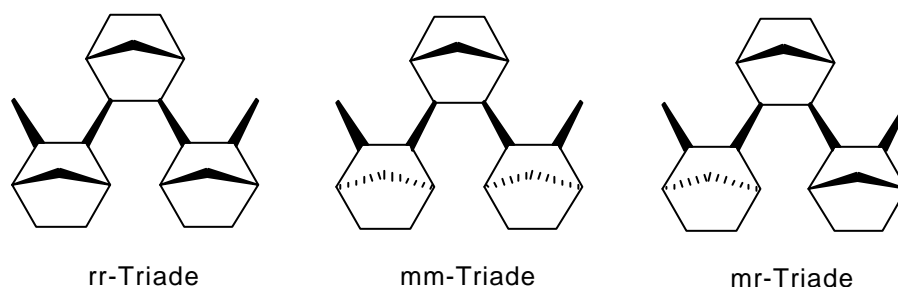


Abbildung 5.3: Stereochemie der Triade eines erythroditaktischem Polynorbornens.

Im folgenden werden die untersuchten Polynorbornene aufgrund ihrer Löslichkeit in Toluol, ihrer ^{13}C -NMR-Spektren, ihrer ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren und ihrer Röntgenweitwinkeldiffraktogramme (WAXS) klassifiziert.

Die Taktizität eines Polymers hängt im entscheidenden Maße davon ab, welche Struktur der eingesetzte Katalysator hat. Eine erhöhte Symmetrie, d.h. Taktizität in der Kette des Polynorbornen konnte aufgrund der schwierigen NMR-Zuordnung noch nicht nachgewiesen werden, doch konnte anhand von Hydrooligomeren gezeigt werden, daß eine Taktizität vorliegen kann. Untersuchungen von Krügel durch Röntgenstreuung belegen die Annahme der geringen Taktizität, da keine Kristallinität festgestellt wurde.⁸²

5.3.1 Hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Wie oben schon erläutert, bietet die ^{13}C -NMR-Spektroskopie einen Einblick in die Mikrostruktur eines Polymers, da die unterschiedlichen Umgebungen der betrachteten Kohlenstoffatome zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und damit Signalen im Spektrum führen.

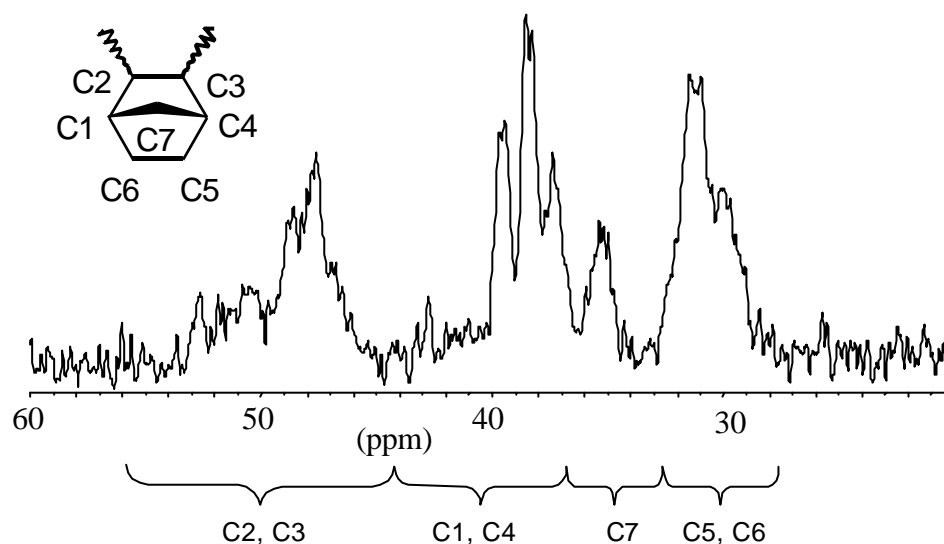


Abbildung 5.4: HR- ^{13}C -NMR-Spektrum und Zuordnung der Kohlenstoffe (Lit. nach Arndt) eines Polynorbornens, das mit $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ dargestellt wurde.

Die ^{13}C -NMR-Spektren aller löslichen Polynorbornene weisen, mit Ausnahme der kationisch und radikalisch erzeugten, das gleiche Aufspaltungsmuster auf, und dürften daher auch die gleiche Mikrostruktur besitzen. Arndt⁴³ postuliert für diese löslichen Polymere eine erythroaktische Struktur.

Bei allen erhaltenen Polymeren kann das ROMP-Produkt ausgeschlossen werden, da keine olefinischen Resonanzen beobachtet wurden.⁸³

5.3.2 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Von Polynorbornenen, die mit den ligandenfreien Systemen $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{2Et-Hex})_2$, $\text{Ni}(\text{cod})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, sowie den Metallocenen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$, *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ und den Pd-Nitrilen $\text{Pd}(\text{CNCH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ und $(\text{CNCH}_3)_2\text{PdCl}_2$ dargestellt wurden, sind ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren aufgenommen worden.

Diese Spektren weisen aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der Kettensegmente untereinander sehr breite Signale auf und lassen somit kaum Rückschlüsse auf die Taktizität der Polymere zu.

Es wurden drei verschiedene Typen von Spektren gefunden.

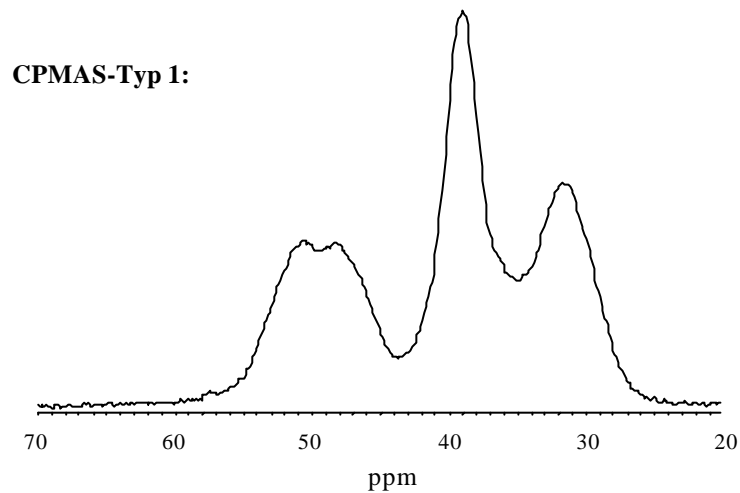


Abbildung 5.5: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von Polynorbornen, dargestellt mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (Typ 1)

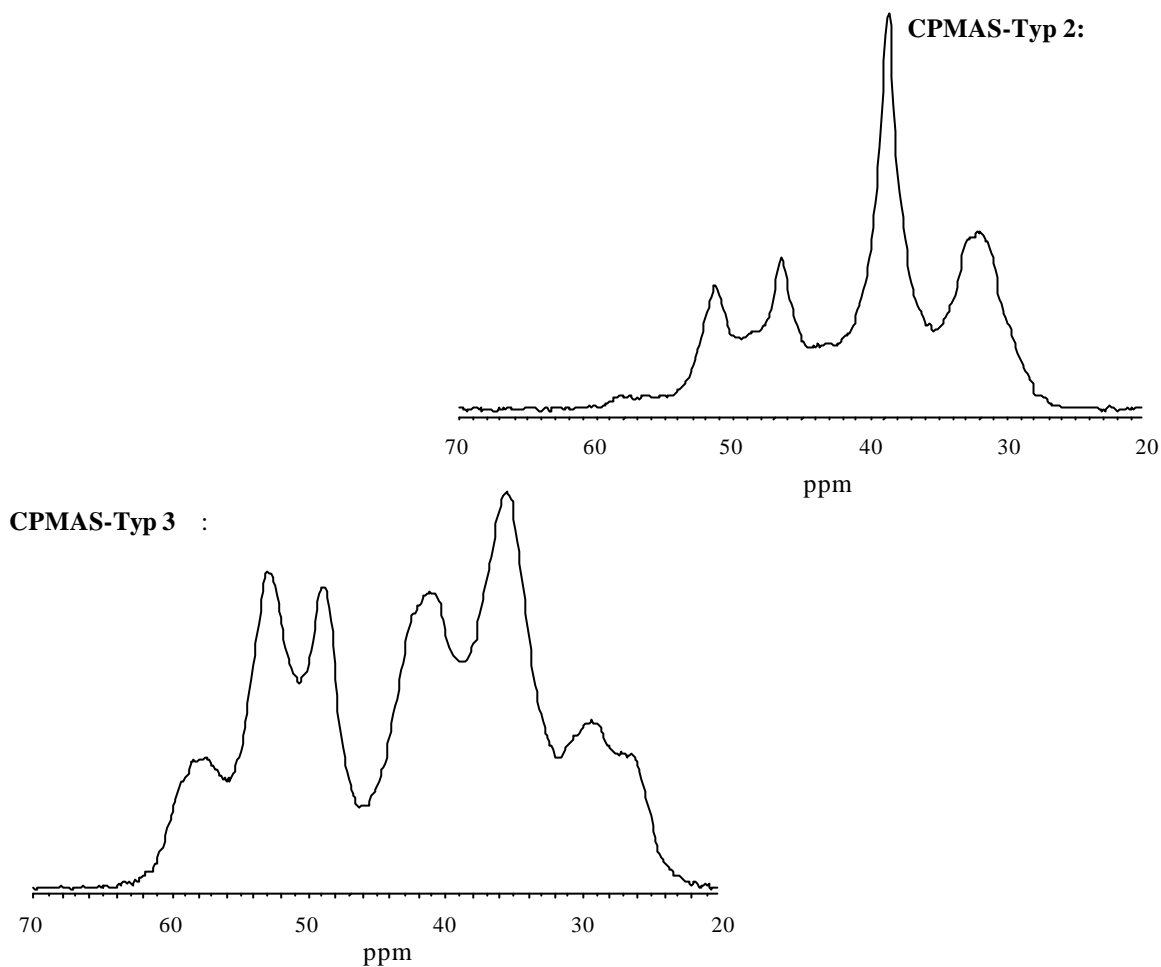


Abbildung 5.6: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von Polynorbornen, dargestellt mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (Typ 2) und $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (Typ 3).

Alle in Toluol löslichen Polymere zeigen ein CPMAS-Spektrum vom Typ 1. Das sich von diesem nur in der Resonanz bei 53 ppm unterscheidende Spektrum des Typs 2 des *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ gehört in die Klasse der unlöslichen Polymere. Zu dieser gehören auch die mit Pd-Katalysatoren dargestellten Polynorbornene. Die höhere Anzahl an Resonanzen im CPMAS-Spektrum 3 weist auf einen signifikanten Unterschied in der Mikrostruktur dieses Polymeren hin. Dieser Unterschied wird durch eine Vernetzung im Polymer erklärt.⁸⁴

5.3.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Die Struktur der Norbornenpolymere wurde durch Röntgenweitwinkelstreuexperimente (WAXS) untersucht.

Bark⁸⁵ und Noll⁸⁶ ordneten dem Beugungsmuster ihrer WAXS-Messungen an Polynorbornen eine teilkristalline Struktur zu, doch konnte Krügel⁸² durch Berechnung der elektronischen

radialen Verteilungsfunktion einzelner Ketten zeigen, daß es sich hierbei um amorphe Proben handelt.

In einer amorphen Probe sind die Streuzentren zwar nicht völlig willkürlich verteilt, andererseits liegt aber auch keine wiederholende Periodizität wie in einem Kristallgitter vor. Aufgrund fehlender Kristallinität kann die Braggsche Gleichung nicht zur Berechnung der Vorzugsabstände herangezogen werden. Es kann aber ein Abstand r berechnet werden, welcher den Abstand zwischen zwei Streuzentren angibt. Dieser tritt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bei den Maxima der amorphen Halos auf und läßt sich nach Haselwander⁸¹ mit

$$r = (5/4) \lambda / 2 \sin Q$$

abschätzen. Die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung beträgt 154 pm ($\text{Cu}_{K\alpha}$).

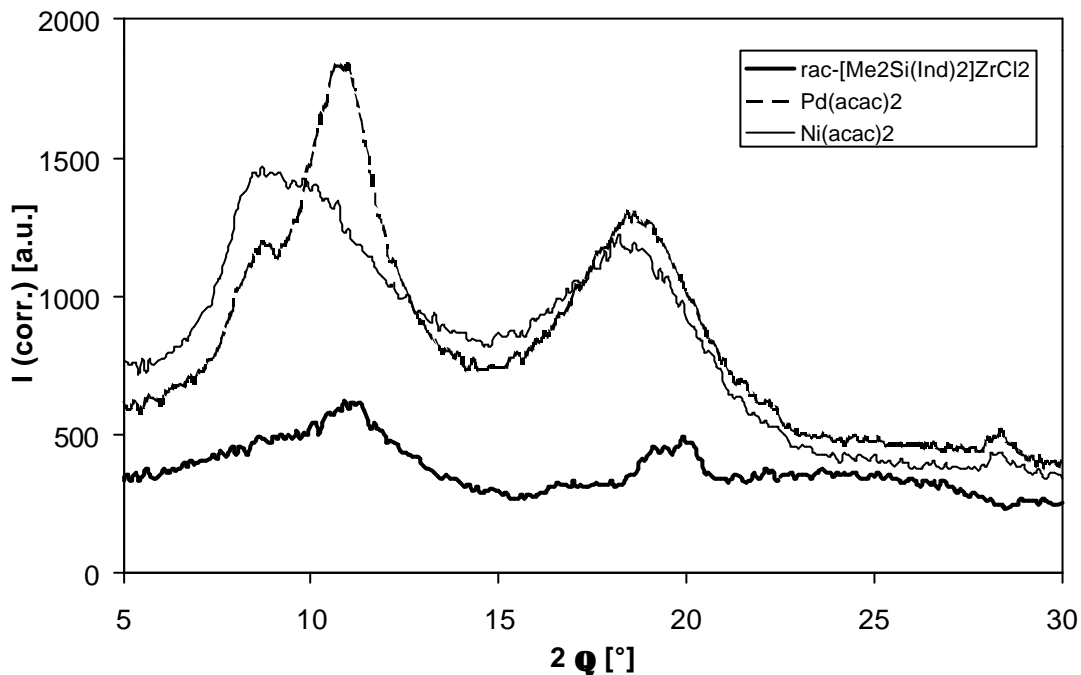


Abbildung 5.7: Drei Beispiele für ein WAXS-Diagramm von mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellten Polynorbornenen, gemessen bei 30°C.

Tabelle 5.2: Vergleich des Streuwinkels 2θ und des korrigierten Abstandes r der Polynorbornene aus Abbildung 5.7 bei 30°C.

Katalysator	$2\theta_1$	r_1	$2\theta_2$	r_2	$2\theta_{\text{Schulter}}$
	[°]	[nm]	[°]	[nm]	[°]
Ni(acac) ₂	9.9	1.12	18.4	0.60	-
Ni(2Et-Hex) ₂	9.9	1.12	18.4	0.60	19.7
Ni(cod) ₂	9.6	1.15	18.4	0.60	19.7
meso-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	9.4	1.17	18.8	0.59	19.9
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	9.9	1.12	18.3	0.61	19.9
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	10.0	1.10	18.9	0.59	19.9
Pd(acac) ₂	9.9	1.12	18.6	0.60	11.1
Pd(CH ₃ CN) ₄ (BF ₄) ₂ ^a	10.5	1.05	18.9	0.59	11.2
rac-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	10.9	1.01	19.4	0.57	19.9
Cp ₂ ZrCl ₂	11.1	1.00	18.6	0.60	19.7

Reaktionsbedingungen wie in Tabelle 5.1

a: ohne MAO

Es sind in allen Proben zwei amorphe Halos zu erkennen. Diese amorphen Halos sind teilweise von mehr oder weniger stark ausgeprägten Schultern begleitet.

Das Diffraktogramm der mit Ni(acac)₂ dargestellten Probe weist keine Schulter auf. Die Streubilder der Pd-Proben zeigen ein ähnliches Beugungsmuster, doch wird der erste amorphe Halo von einem starken Reflex bei 11.1 ° begleitet. Dieser korreliert mit der Unlöslichkeit der Polymere, wie sie auch für das *rac*-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ gefunden wird. Allerdings unterscheidet sich die mit dem zuletzt genannten Katalysator dargestellte Probe darin, daß bei kleinem 2θ -Winkel der amorphe Halo verschoben ist und eine weitere Schulter bei 19.9 ° auftritt, welcher einer Teilkristallinität zugeordnet wird.

Die amorphen Halos treten dann als Beugungsmuster auf, wenn die vermessenen Polymere keine Fernordnung in der Makrostruktur aufweisen. Krügel zeigte durch molekulardynamische Simulationen, daß das Auftreten der beiden Halos einen *intramolekularen* Ursprung hat.

Jannsens⁸⁷ interpretiert im Gegensatz zu Krügel den amorphen Halo bei kleineren Winkeln 2Θ , als Hinweis auf die Größe des *intermolekularen* Abstandes r_1 (Abstand zwischen zwei Ketten), „wie allgemein angenommen“. Der resultierende Abstand aus dem Halo bei größerem Winkel r_2 wird als *intramolekularer* Vorzugsabstand diskutiert und deckt sich in etwa mit der axialen Periodizität, wie in Abbildung 5.8 gezeigt.

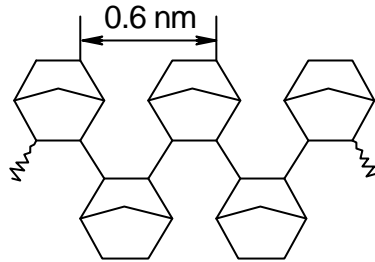


Abbildung 5.8: Intramolekularer Vorzugsabstand in Polynorbornen nach⁸⁷.

5.3.4 Mikrostruktur der Polynorbornene

Im folgenden soll eine kurze Klassifizierung der in dieser Arbeit untersuchten Polynorbornene anhand der oben dargestellten Methoden unternommen werden.

Für Polymere des CPMAS-Typs 1 konnte schon früher eine Zuordnung auf Basis der Hydroooligomere gemacht werden. Die Norbornenoligomere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ dargestellt wurden, weisen eine erythrodisyndiotaktische Mikrostruktur mit geringer Stereoregularität auf. Daher wird den Polynorbornen des CPMAS-Typs 1 eine Mikrostruktur mit geringer Erythrodisyndiotaktizität bzw. –ataktizität zugeordnet.

Für das Polymer, welches durch das System *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (CPMAS-Typ 2) dargestellt wurde, wird aufgrund von Messungen an Hydroooligomeren des Norbornens eine erythrodiisotaktische Mikrostruktur zugewiesen. Dies wird auch durch das Auftreten von kristallinen Reflexen in den WAXS-Diagrammen gestützt.

Für die Polymere des dritten CPMAS-Typs wird aufgrund des vermehrten Auftretens von Resonanzen in den CPMAS-Spektren eine Vernetzung vermutet. Dies wird auch durch die Unlöslichkeit der Polymere unterstützt. Die WAXS-Diagramme, wie auch die Intensitätenverteilung in den CPMAS-Spektren zeigen einen Unterschied zwischen den durch Pd-Katalyse und *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -Katalyse dargestellten Polynorbornenen. Die WAXS-Diagramme der Pd-Produkte sind denen der eher isotaktischen Proben der mit *rac*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ katalysierten Polynorbornene ähnlich, und die des mit *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ dargestellten denen der ataktischen mit Ni-Katalysatoren dargestellten

Polymere. Daher wird für die Polynorbornene, die mit den Pd-Katalysatoren dargestellt wurden, eine isotaktische, vernetzte und für die mit *meso*-Metalloccen dargestellten eine ataktische, vernetzte Mikrostruktur vorgeschlagen.

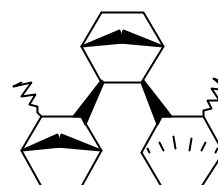
Abschließend sind die Ergebnisse nochmals in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 5.3: Einteilung der Polynorbornene nach ihren Eigenschaften und Mikrostrukturen.

CPMAS-Typ 1

Erythroataktisch, löslich, amorph

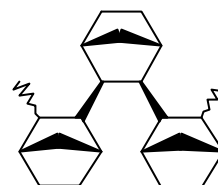
Ni(acac)₂, Ni(2Et-Hex)₂, Ni(cod)₂,
[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂



rm-Triade

Erythrodisyndiotaktisch

[Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂



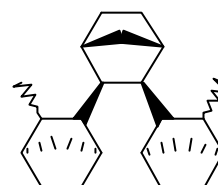
rr-Triade

CPMAS-Typ 2

*Erythrodiisotaktisch,
semikristallin*

unlöslich,

rac-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂



mm-Triade

CPMAS-Typ 3

Vernetzt, unlöslich, amorph

Erythrodiisotaktisch vernetzt

Erythrotaktisch vernetzt

Pd(acac)₂

meso-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂

Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂

(CH₃CN)PdCl₂

5.4 Polymerisation mit Ni(acac)₂, Ni(2Et-Hex)₂ und Pd(acac)₂/MAO

Im folgenden werden eingehendere Untersuchungen zur Kinetik der Homopolymerisation von Norbornen mit den „ligandenfreien“ Katalysatoren Ni(acac)₂, Ni(2Et-Hex)₂ und Pd(acac)₂, sowie mit Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ und dem MAO-freien System (Pd-Allyl-Cl)₂ beschrieben.

5.4.1 Kinetische Untersuchungen

Die polymerisationsaktive Spezies wird in der Ziegler-Natta-Katalyse durch die Reaktion des Übergangsmetalls mit dem Cokatalysator gebildet. Deren Konzentration ist jedoch im Verlauf der Polymerisation, wie hier am Beispiel des Nickels gezeigt, durch Deaktivierung, welche vermutlich auf die Reduktion des Ni(II) zu Ni(0) zurückzuführen ist, zeitlich nicht konstant.

In ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Norbornen während der Polymerisation gezeigt. Es ist zu beachten, daß die Konzentration des Pd(acac)₂ um den Faktor 5 geringer ist als bei den Ni-Katalysatoren, da sonst keine kontrollierten Reaktionsbedingungen vorliegen.

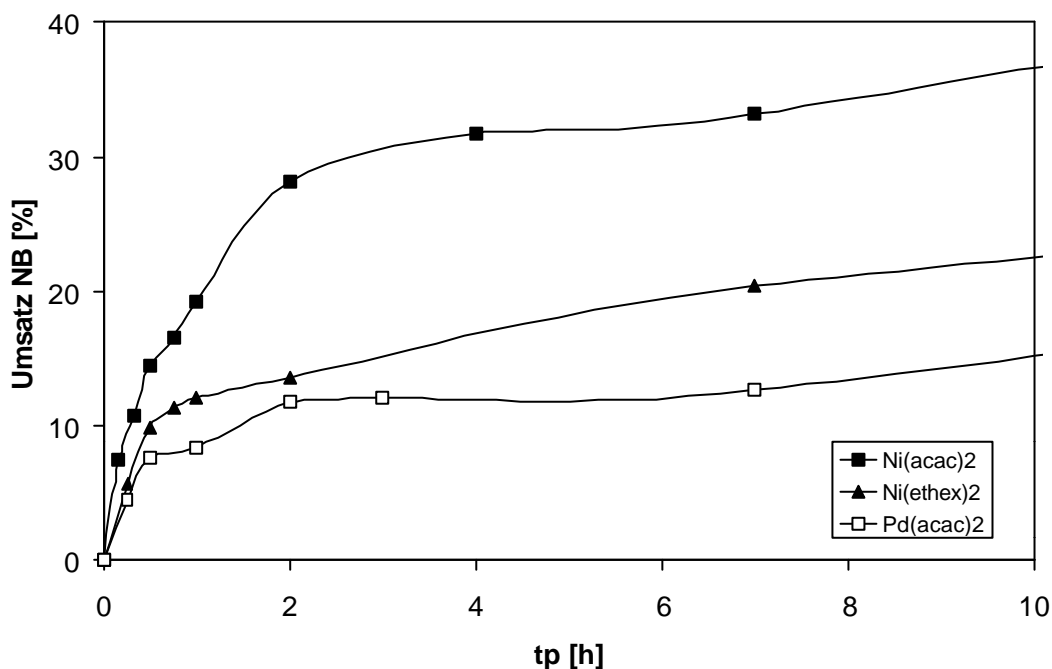


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des Umsatzes an Norbornen von der Reaktionszeit Polymerisationsbedingungen: Gesamtvolumen 50ml, 0.1mol NB, $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l Ni bzw. $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l Pd, 150mg MAO, LM Toluol, RT, (Werte für t_p : 24h nicht dargestellt).

Das Umsatz-Zeit-Diagramm zeigt für alle Katalysatoren ein ähnliches Geschwindigkeitsprofil mit einem hohen Anfangsumsatz, der von einer starken Deaktivierung, sichtbar an der Abnahme der Umsatzrate, nach ca. 30 Minuten gefolgt wird.

5.4.2 Einfluß des Al/Metall-Verhältnis

Um die Aktivierung näher zu betrachten, wurde das Al/Metall-Verhältnis variiert und darüber hinaus wurden für das System $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zwei weitere Cokatalysatoren, Et_2AlCl und MAFO (teilfluoriertes MAO) untersucht.

Die Variation der Aktivität in Abhängigkeit der verwendeten Cokatalysatoren in der Norbornenpolymerisation ist für $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in der folgenden Abbildung zu sehen.

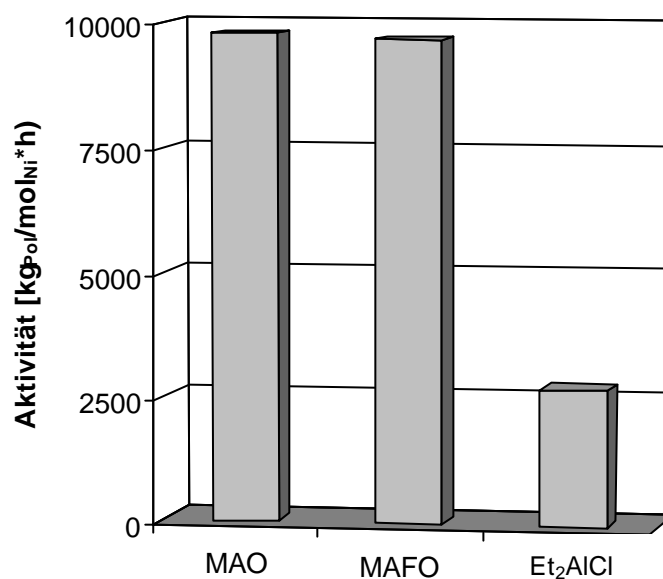


Abbildung 5.10: Aktivität verschiedener Cokatalysatoren für die Norbornenpolymerisation mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Polymerisationsbedingungen: Gesamtvolumen 50ml, 0.1mol NB, $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l Ni, 150mg MAO bzw. 150mg MAFO bzw. $2.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l Et_2AlCl , LM Toluol, RT.

Die Methylaluminooxane erweisen sich als die aktivsten Cokatalysatoren, wobei die fluorierte Spezies keine weitere Auswirkung auf die Aktivität zeigt. Et_2AlCl zeigt nur ein Viertel der durch die Methylaluminooxane erreichten Aktivität. Dies ist auf die geringe Lewis-Acidität des Et_2AlCl zurückzuführen.

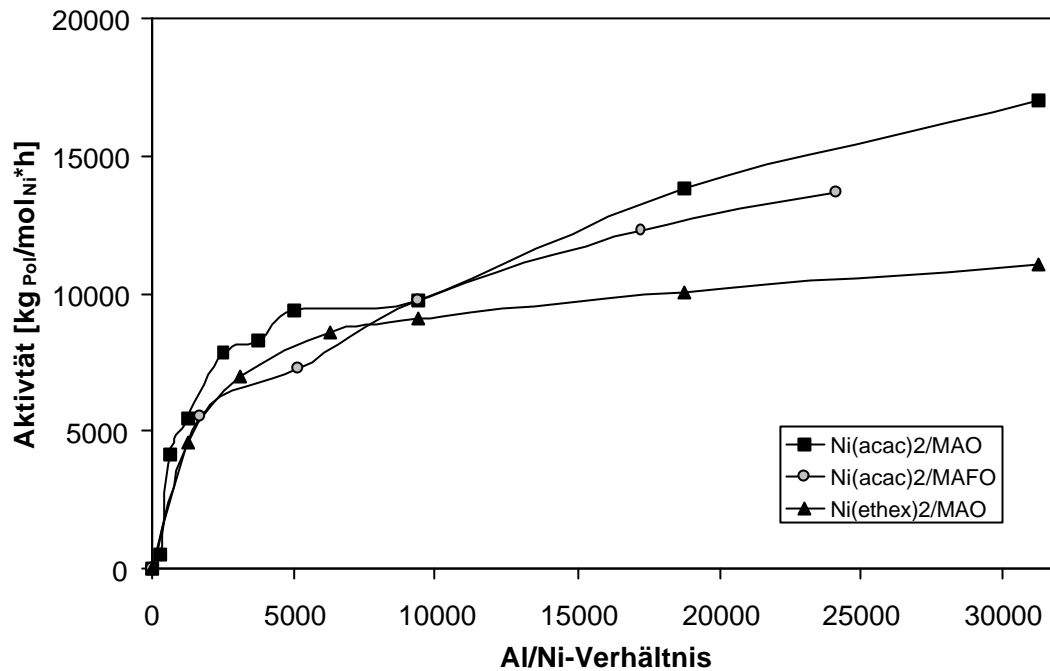


Abbildung 5.11: Verlauf der Aktivität mit variierendem Al/Metallverhältnis für Ni-Katalysatoren/MAO (MAFO).

Der Aktivitätsverlauf der Norbornenpolymerisation mit variierendem Al/Metall-Verhältnis zeigt für die untersuchten Ni-Katalysatoren einen vergleichbaren Verlauf. Das System Ni(acac)₂/MAO stellt hierbei den aktivsten Katalysator dar, gefolgt vom Ni(acac)₂/MAFO und Ni(2Et-Hex)₂/MAO. Der Unterschied zwischen MAO- und MAFO-Aktivierung nicht signifikant. Allerdings ist eine Abweichung der Aktivität zwischen den beiden untersuchten Ni-Katalysatoren zu erkennen. Betrachtet man hier den Al/M-Bereich von 0 bis 10000 ist kein erkennbarer Aktivitätsunterschied auszumachen. Zu großen Al/M-Verhältnissen ist für das Ni(2Et-Hex)₂/MAO ein früheres Abflachen des Aktivitätsverlaufes erkennbar.

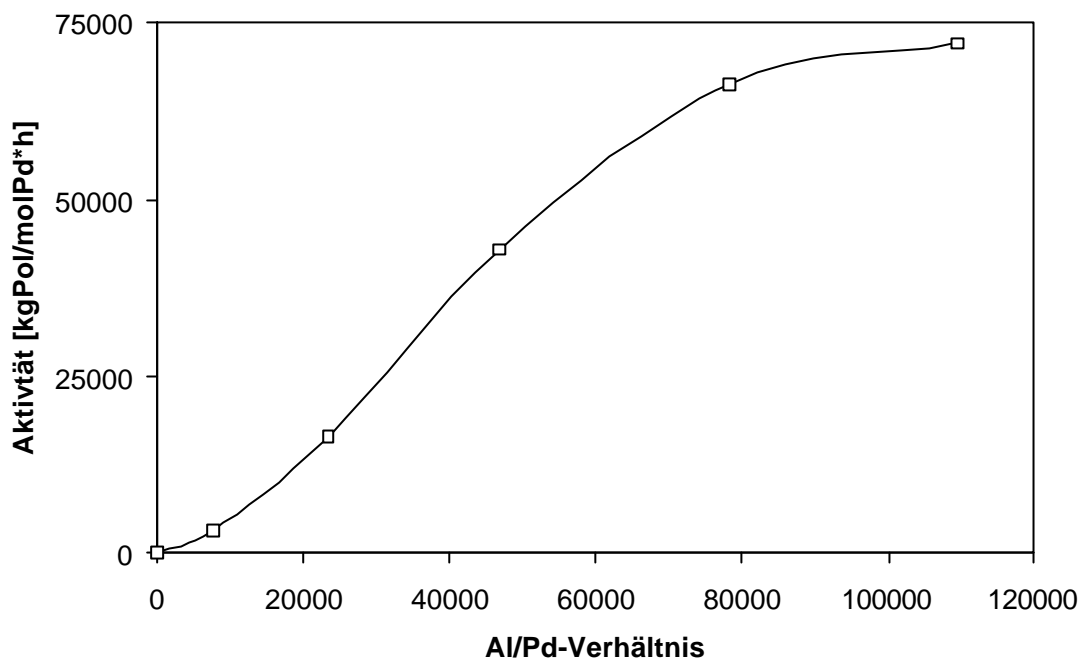


Abbildung 5.12: Verlauf der Aktivität mit variierendem Al/Metallverhältnis für $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{MAO}$.

Die Kurve der Aktivität für das Pd-System zeigt einen flacheren Verlauf mit variierendem Al/Pd-Verhältnis und erreicht bei hohen Al/Pd-Verhältnissen von 100000 die maximale Aktivität von annähernd 75000 $\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Pd}}\cdot\text{h}$. Dies ist die bisher höchste erreichte Aktivität in der Norbornenpolymerisation.

5.4.3 Lösungsmiteleinfluß

Der Einfluß des Lösungsmittels in der Norbornenpolymerisation wurde für das System $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ in Toluol, 1,2-Dichlorethan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) und Hexan untersucht. Da in Dichlorethan die Aktivität des Systems stark zunahm und ein merklicher Temperaturanstieg auftrat, wurde die Konzentration des Katalysators für diese Versuchsreihe auf $1.25 \cdot 10^{-6}$ mol/l verringert.

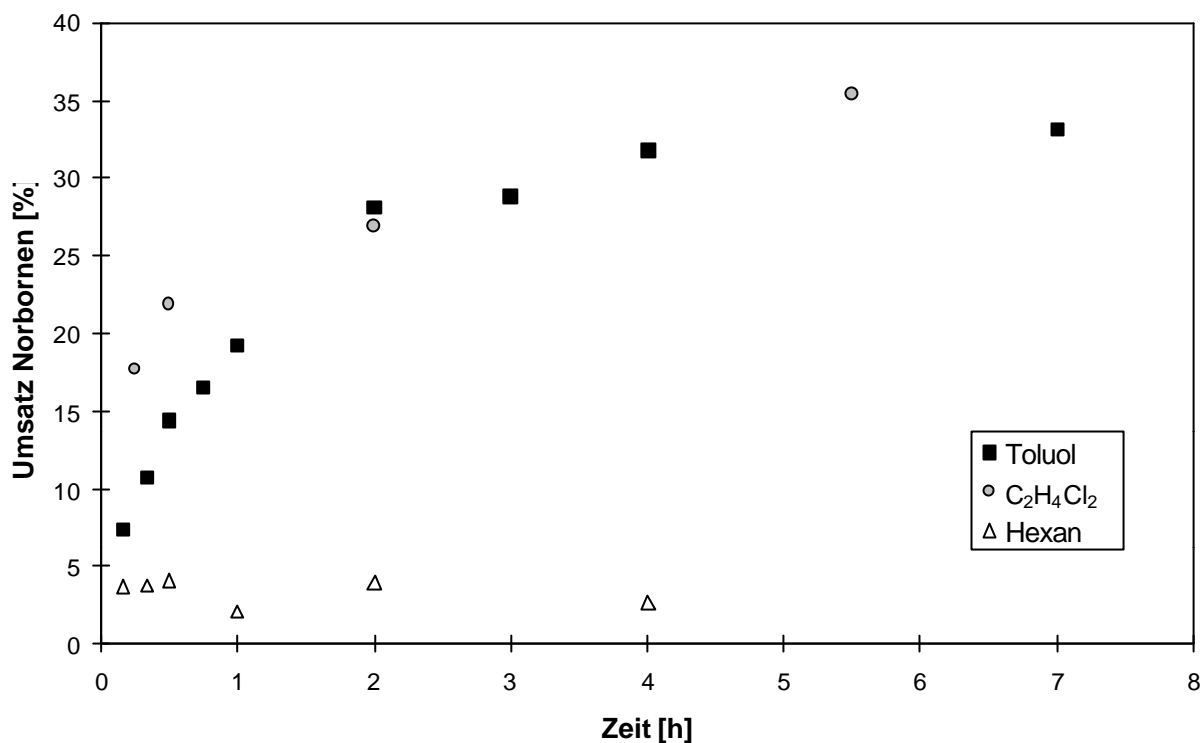


Abbildung 5.13: Einfluß des Lösungsmittels auf den Umsatz an Norbornen bei RT.

Der Umsatz steigt in den Lösungsmitteln Toluol und Dichlorethan kontinuierlich mit der Zeit an. Allerdings ist hier nach einem fast linearen Anstieg bis zu einer Reaktionszeit von $t_{\text{pol}} = 1\text{h}$ eine Verringerung der Umsatzrate zu beobachten. Im Anfangsbereich ist der Umsatz im polaren Lösungsmittel Dichlorethan trotz der niedrigeren Konzentration an Nickel deutlich höher als der Umsatz in Toluol. Dies ist ein Indiz darauf, daß die aktive Spezies eine ionische Struktur besitzt. Im polaren Lösungsmittel liegen Ionen vor, die durch einen Lösungsmittelkäfig voneinander getrennt sind. Dies ist auch von Herfert bei den Metallocenen beschrieben worden⁸⁸.

Coutinho et al.⁸⁹ beobachteten für das System $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ bei der Polymerisation von Methylmethacrylat einen Abfall der Aktivität in polaren Lösungsmitteln. Sie schlußfolgerten, daß ein Koordinationsmechanismus vorliegt.

Auch der Verlauf des Umsatzes im unpolaren Hexan stützt die These, daß in dieser Reaktion eine ionische Spezies die entscheidende Rolle spielt. Das System ist schon nach wenigen Minuten deaktiviert, daß keine Steigerung des Umsatzes mehr erfolgt. Der geringe Umsatz deutet darauf hin, daß die aktiven Zentren nur in kleiner Anzahl vorliegen, wofür die schlechte Trennung der Ionenpaare ein Grund sein kann. Das MAO als mögliches Abbruchreagens ist dem aktiven Zentrum nun viel näher und bewirkt durch eine Methylübertragung und Reduktion einen Kettenabbruch.

Das Polymer fällt sowohl in Dichlorethan als auch in Hexan aus, ist aber in Toluol sehr gut löslich. Somit kann kein Effekt auf das Ausfallen des Polymers zurückgeführt werden.

5.4.4 Einfluß der Reaktionstemperatur

Untersuchungen zur Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur zeigen für das $\text{Ni}(\text{2Et-Hex})_2$ einen fast linearen Abfall, wohingegen $\text{Ni}(\text{acac})_2$ einen geringen Anstieg des Umsatzes im Temperaturbereich von -20 bis 30°C , aber oberhalb von 30°C keine Veränderung des Umsatzes mehr aufweist. $\text{Pd}(\text{acac})_2$ zeigt ein Optimum des Umsatzes bei ungefähr 30°C und einen klaren Abfall bei höheren und tieferen Temperaturen.

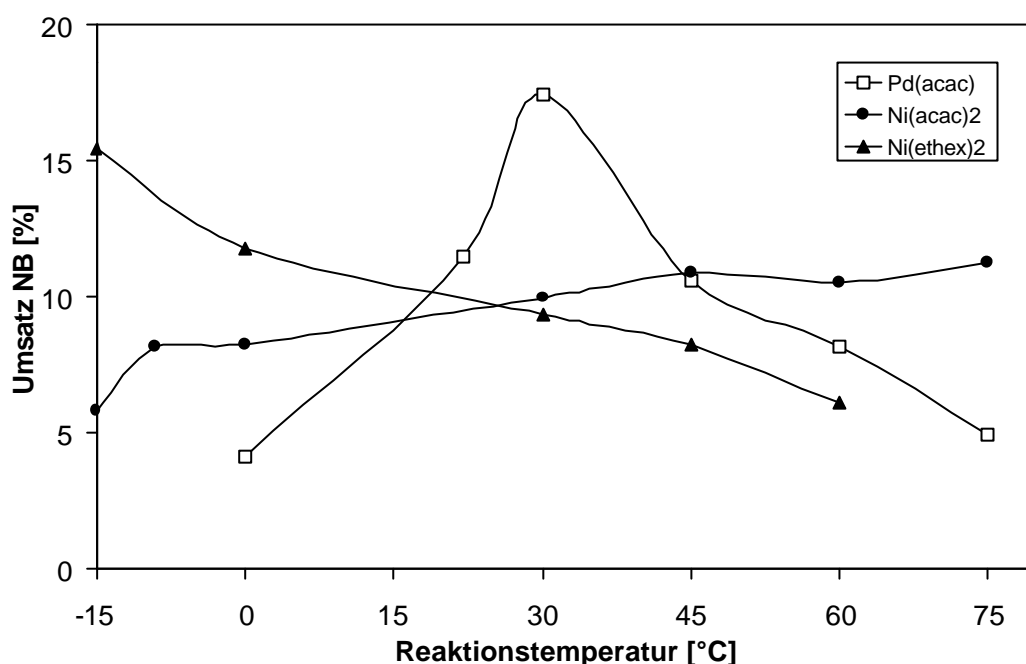


Abbildung 5.14: Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur, Polymerisationsbedingungen: Gesamtvolumen 50ml, 0.1mol NB, $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l Ni bzw. $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l Pd, 150mg MAO, LM: Toluol.

5.4.5 Molmassen

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines Polymers werden sehr stark von seiner Molmasse bestimmt. Die Pd-katalysierten Polynorbornene sind unlöslich und daher einer Molmassenbestimmung nicht zugänglich.

Die Molmassen der Ni-katalysierten Polymere sind mit $1 \cdot 10^6$ g/mol sehr hoch und weisen eine enge Molmassenverteilung auf. Dies kann als Indiz für das Vorliegen einer einzigen polymerisationsaktiven Spezies gedeutet werden.

Ebenso wird ein Anstieg der Molmassen und der Polydispersität mit steigender Polymerisationsdauer gefunden.⁹⁰ Dieser Anstieg der Molmassen deutet auf einen „living-character“ der Polymerisation hin, wie ihn Risse⁹¹ für die Pd-katalysierte Polymerisation von Norbornen gefunden hat.

Da mit steigenden Molmassen die Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln abnimmt und somit auch die Verarbeitbarkeit sinkt, wurde mit Kettentransferagenzien „chain-transfer-agents (CTA)“, ein Weg gefunden, dieses Problem zu lösen. Diese von Goodall et al.⁴⁰ entwickelte Methode erlaubt es, die Molmassen über einen weiten Bereich zu regulieren.

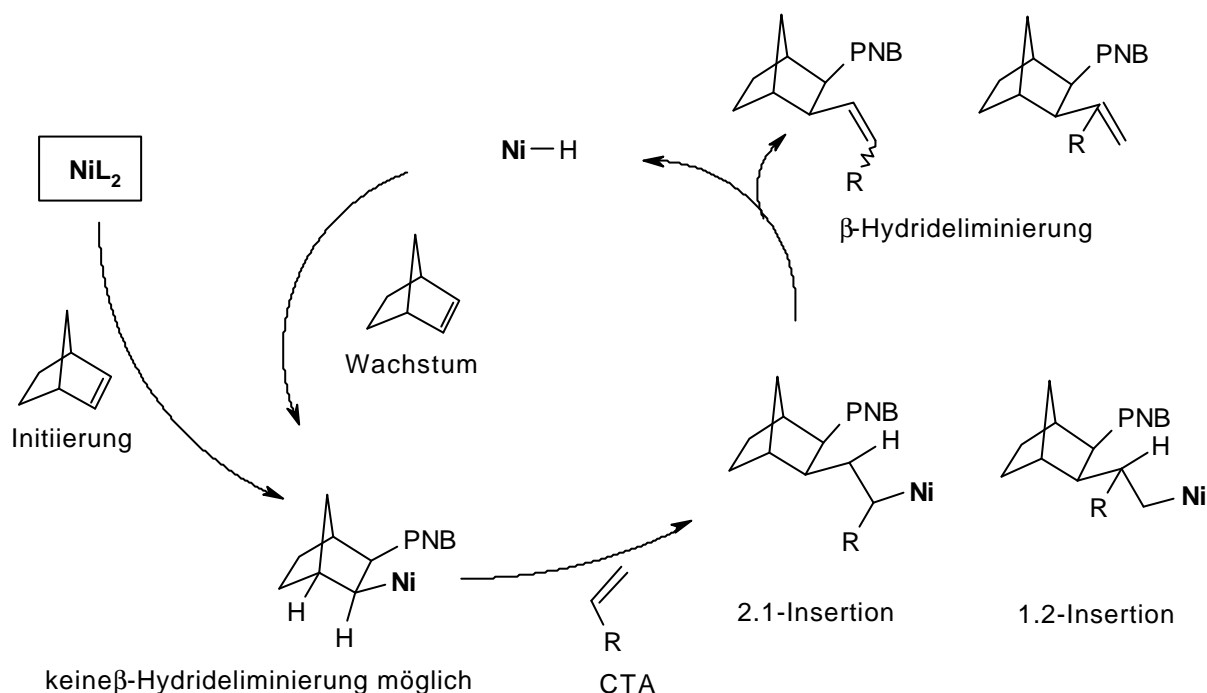


Abbildung 5.15: Mechanismus der Molmassenkontrolle durch den Einsatz von α -Olefinen als „chain-transfer-agents“.

Als Mechanismus (Abbildung 5.15) wird eine β -Wasserstoffübertragung vom insertierten α -Olefin auf das Metallzentrum postuliert. Dies führt zu einer ungesättigten Endgruppe am Polymer und zu einer Metall-Hydrid-Spezies. Diese wiederum kehrt in den Katalysezyklus zurück. Eine solche β -Wasserstoff-Eliminierung ist durch das Norbornen allein nicht möglich, da dieses aufgrund der Bredtschen Regel nicht befähigt ist, den Brückenkopfwasserstoff zu abstrahieren, und die Eliminierung des *endo*-Wasserstoffs energetisch zu ungünstig ist.

Als CTAs wurden 1-Hexen, 1-Octen und Cyclopenten verwendet.

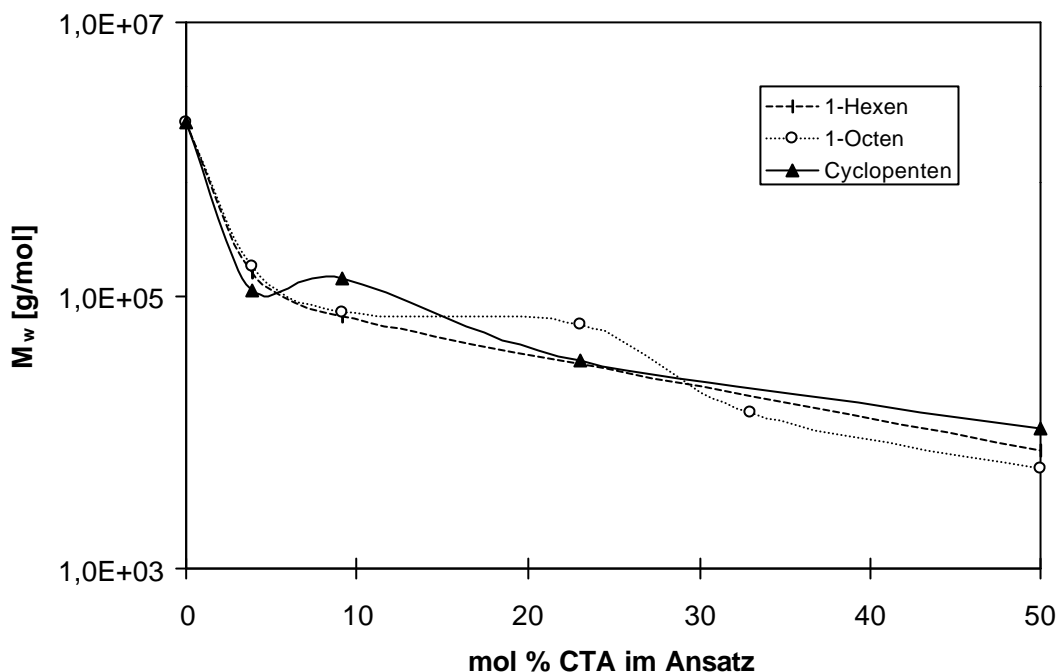


Abbildung 5.16: Halblogarithmische Auftragung des Gewichtsmittels M_w aus GPC-Messungen in Abhängigkeit der Konzentration an CTA im Ansatz. $5 \cdot 10^6$ mol/l $Ni(acac)_2$, 150 mg MAO, 2 mol/l Nor, LM: Toluol, RT, t_{Pol} : 0.5 h.

Mit zunehmender Konzentration an CTA im Reaktionsansatz sinkt das Molmassen der Polynorbornene stark ab. Die Polydispersität bleibt im Vergleich zu den Homopolymeren unverändert und liegt bei 1.6.

Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte sichergestellt werden, daß keine Copolymere entstanden sind. Vielmehr lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum olefinische Endgruppen detektieren, die darauf hindeuten, daß zwar eine Insertion in die Metall-Polymerbindung stattgefunden hat, die entstanden „Makromonomere“ aber nicht wieder in die Kette eingebaut werden, sondern ihrerseits ebenfalls zu einem Kettenabbruch führen. Eine ausführliche Analytik dieser Endgruppen findet sich in ⁹⁰.

Ethen und Norbornen können bekanntermaßen mit Metallocenen copolymerisiert werden. Benutzt man hingegen $Ni(acac)_2/MAO$ als Katalysator, sinkt auch hier die Molmasse. Es ist mit Ethen sogar möglich, die Molmasse soweit zu verringern, daß Dimere und Trimere mittels GC-MS detektiert werden können.⁹⁰

5.5 Polymerisation mit $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$

Im Jahre 1967 wurde die Polymerisation von Norbornen mit verschiedenen Pd-Katalysatoren patentiert.⁹² Sen et al. fanden, daß $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ der bis dahin aktivste Katalysator war, und beobachteten ein Ausfallen des Polymers während der Polymerisation in Nitromethan.⁹³

Die Homopolymerisation von Norbornen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ kann sowohl mit als auch ohne MAO als Cokatalysator durchgeführt werden. Die Aktivität wird allerdings durch den Cokatalysator um 2 Größenordnungen gesteigert, was sich einerseits mit der Scavengerfunktion des MAOs auf der einen Seite, und andererseits mit der besseren Stabilisierung der aktiven Spezies erklären läßt.

Um einen tieferen Einblick in dieses Katalysatorsystem zu erhalten, die Umsatzrate in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt und dies in der nachfolgenden Abbildung graphisch aufgetragen.

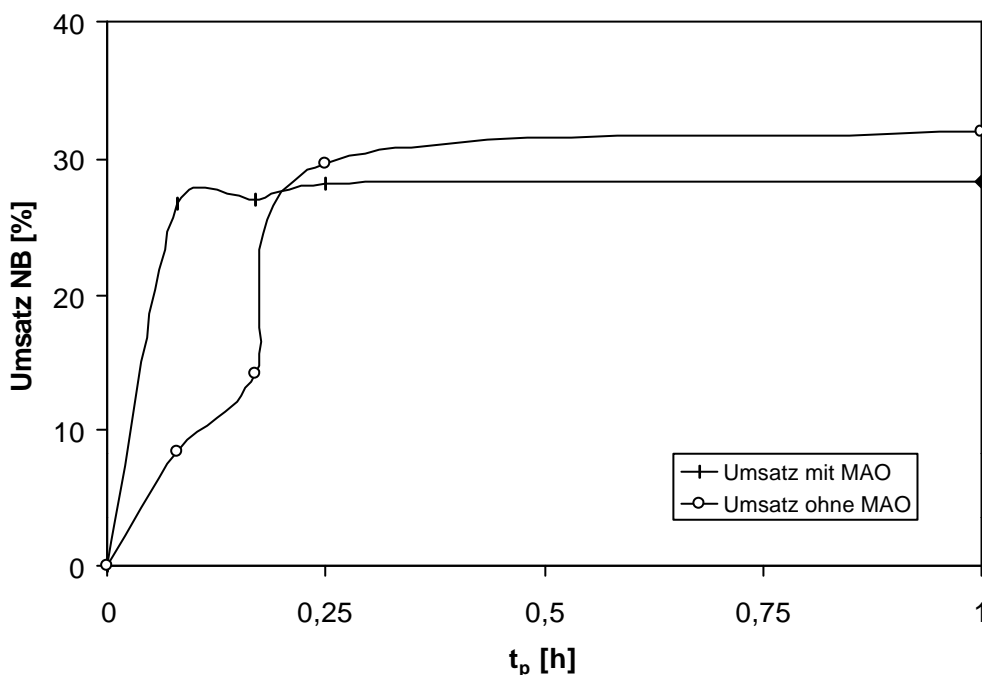


Abbildung 5.17: Zeit-Umsatz-Diagramm für die Homopolymerisation von Norbornen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$, Polymerisationsbedingungen: Gesamtvolumen 35 ml, 0,77 mol/l NB, $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l Pd, 150 mg MAO, LM: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, RT.

Es zeigt sich deutlich der Unterschied in der Art der Aktivierung. Wird die Polymerisation mit MAO durchgeführt, so wird eine anfänglich starke Umsatzsteigerung erzielt, was sich aus der schnellen Alkylierung des Katalysatorprecursors ergibt. Wird hingegen kein Cokatalysator benutzt, wird zwar ein gleicher Maximalumsatz erreicht, doch dieser erst nach ca. 15 Minuten.

5.6 Polymerisation mit (Pd-Allyl-Cl)₂

Als weiterer Katalysator wurde das als Dimer vorliegend (Pd-Allyl-Cl)₂ zur Polymerisation von Norbornen eingesetzt. Durch das Umsetzen dieser Verbindung mit schwachkoordinierenden Gegenionen, wie z.B. Silber Salzen mit stark elektronenziehenden Anionen oder mit Boraten, entsteht ein MAO-freies Katalysatorsystem. Eine Aktivierung mit MAO ist aber ebenfalls möglich und stellt ein sehr aktives Katalysatorsystem für die Darstellung von Polynorbornen mit einer Aktivität von 44 000 kg_{Pol}/(mol_{Pd}h) dar.

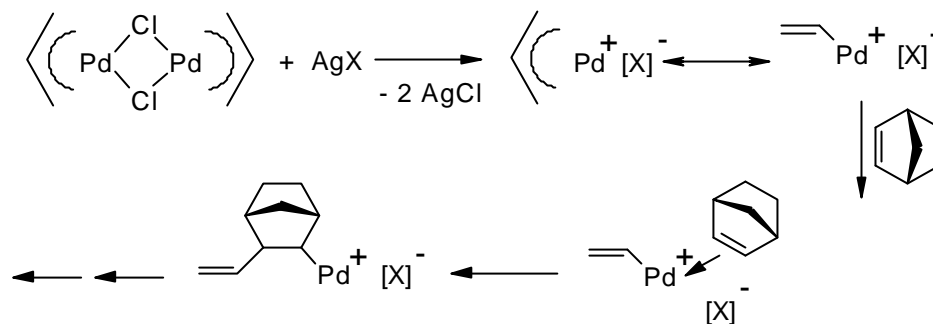


Abbildung 5.18: Darstellung der wahrscheinlichen Aktivierung von (Pd-Allyl-Cl)₂ mit schwachkoordinierenden Gegenionen in der Norbornenpolymerisation.

5.6.1 Vorreaktion

Ein wichtiges Kriterium für die Aktivierung des Katalysators ist die Art der Umsetzung mit den schwachkoordinierenden Gegenionen. Hierzu wurden drei verschiedene Möglichkeiten untersucht:

- keine Vorreaktion
- Vorreaktion der Komponenten über einen bestimmten Zeitraum und spätere Zugabe zum Monomer
- Vorreaktion der Komponenten über einen bestimmten Zeitraum, Filtration des ausgefallenen Silbersalzes und anschließende Zugabe des Monomers

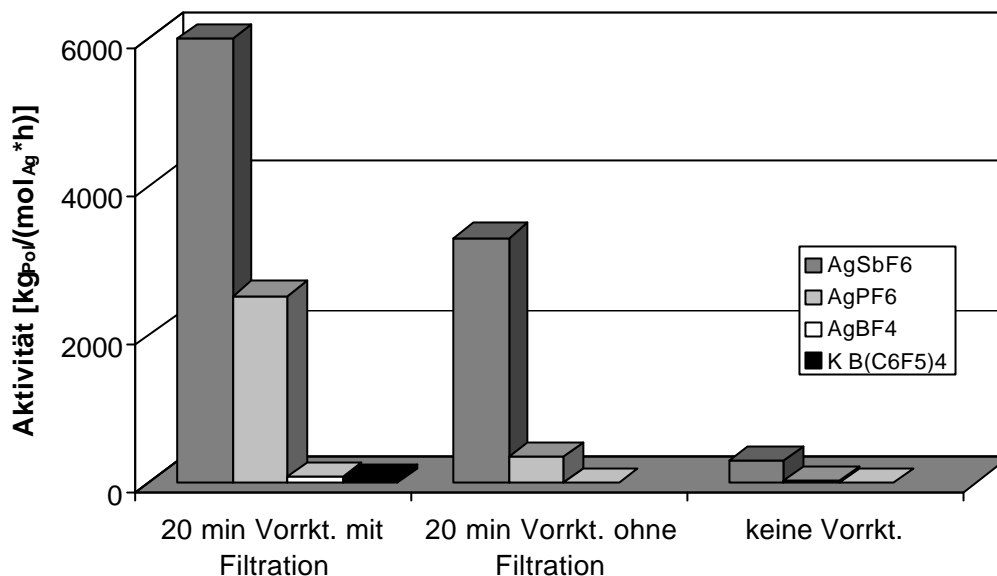


Abbildung 5.19: Aktivitäten der Polymerisation von Norbornen mit $(Pd-Allyl-Cl)_2$ und deren Abhängigkeit von der Art der Vorreaktion in Chlorbenzol.

Es ist ersichtlich, daß eine separate Vorreaktion mit anschließender Filtration der Silbersalze die höchsten Aktivitäten liefert. Es kann daher angenommen werden, daß die Vorreaktion relativ langsam abläuft, und durch das Entziehen der Silbersalze aus dem Reaktionsgleichgewicht weitere aktive Zentren gebildet werden.

Als „aktivstes“ Gegenion erweist sich hier das SbF_6^- , gefolgt von PF_6^- , BF_4^- und dem Kaliumborat. Die erzielten Aktivitäten sind um eine Größenordnung kleiner als die der Ni- oder Pd-Salze, sowie der mit dem Cokatalysator MAO erzielten Aktivität. Diese Reihenfolge stimmt nach Strauss⁹⁴ mit der Tendenz überein, daß mit zunehmender Koordination des Gegenions ($SbF_6^- < PF_6^- < BF_4^-$) die Bindung zum Zentralatom stärker wird und somit eine Insertion des eintretenden Olefins erschwert wird. Dies wird auch durch neueste Untersuchungen von Taube zur Butadienpolymerisation bestätigt.⁹⁵

Die Dauer der Vorreaktionszeit wurde auf zwischen 5 Minuten und 24 Stunden variiert und keine weitere Aktivitätssteigerung nach 20 Minuten festgestellt. Somit wurden alle weiteren Untersuchungen bei einer Vorreaktionszeit von 20 Minuten durchgeführt. Die filtrierte, klaren Reaktionslösungen sind über Wochen bei -20 °C stabil und polymerisationsaktiv.

Eine Besonderheit dieses Katalysatorsystems ist, daß während der Reaktion in Chlorbenzol kein Ausfallen des Polymers zu beobachten ist und die löslichen Polymere somit einer Molmassenbestimmung zugänglich sind.

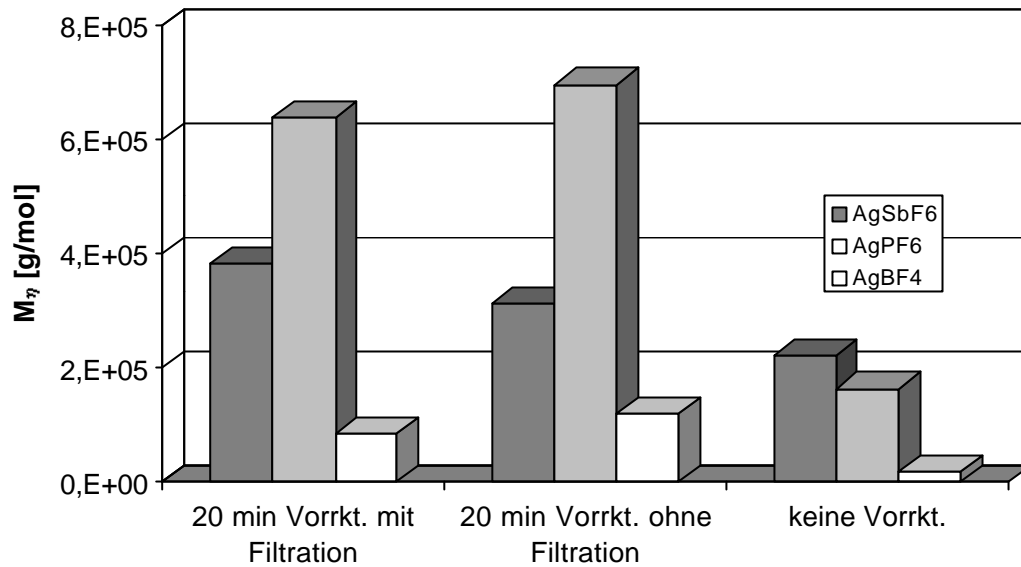


Abbildung 5.20: Molmassen für Polynorbornene die mit $(Pd-Allyl-Cl)_2$ dargestellt wurden und deren Abhängigkeit von der Art der Vorreaktion in Chlorbenzol.

Ein Blick auf die Molmassen zeigt, daß es keine eindeutige Tendenz in Abhängigkeit von der Art der Vorreaktion gibt. Allerdings weisen die Polymere, die mit der Katalysatorlösung ohne Vorreaktion hergestellt wurden, die geringsten Molmassen auf. Mit dem Gegenion PF_6^- sind die höchsten Molmassen mit 700000 g/mol erreicht worden.

5.6.2 Kinetik

Eine zeitliche Auftragung des Umsatzes ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

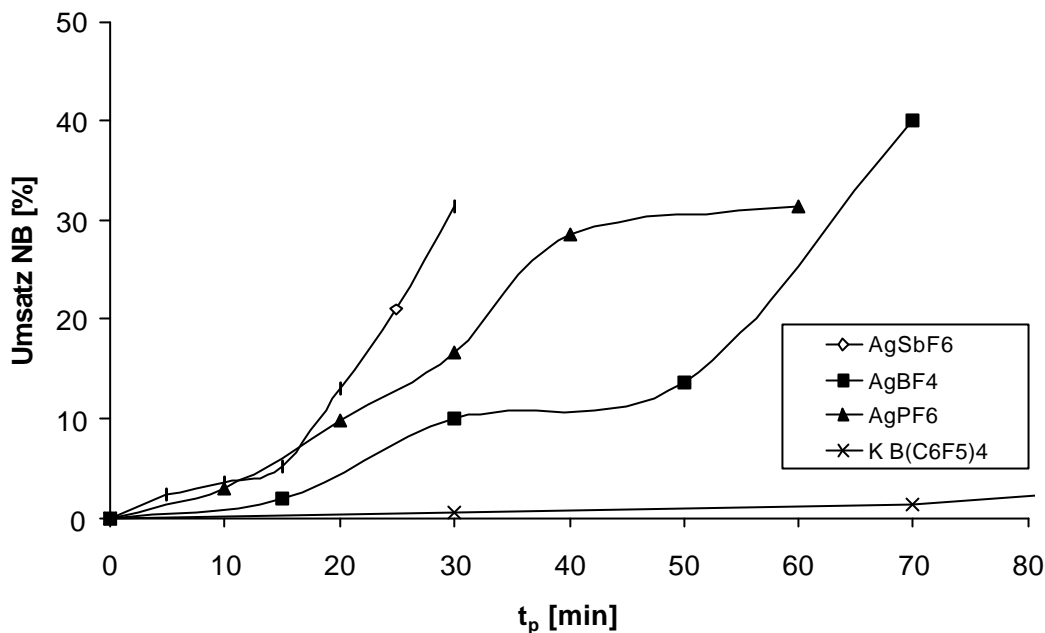


Abbildung 5.21: Zeit-Umsatz-Diagramm für die Norbornenpolymerisation mit $(Pd-Allyl-Cl)_2$ mit verschiedenen Gegenionen, 20 min Vorreaktion mit anschließender Filtration.

Da die Reaktionslösung bei einem Monomerumsatz von mehr als 30% zu viskos wird, und somit die Kinetik diffusionskontrolliert sein kann, wurden die Messungen abgebrochen und keine höheren Umsätze ermittelt. Auf dieses Phänomen ist auch das Abflachen des Umsatzes bei Verwendung von $AgPF_6$ bei 60 Minuten zurückzuführen.

Den schnellsten Umsatzanstieg weist die Aktivierung mit $AgSbF_6$ auf, gefolgt von $AgPF_6$ und $AgBF_4$, analog der ermittelten Aktivitäten in Abbildung 5.19. Der Cokatalysator Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat erreicht erst mit vergleichsweise sehr langen Reaktionszeiten von 3 Stunden einen Umsatz von 22%.

5.7 Polymerisation mit $[(2,6iPr_2Ph)_2AND]NiBr_2/MAO$

Brookhart et al.¹⁸ haben in den letzten Jahren neue Nickelkatalysatoren mit Diazadienliganden (Diiminliganden) für die Polymerisation von Ethen und α -Olefinen entwickelt. Die Aktivierung erfolgt analog der schon beschriebenen Katalysatoren mit Aluminiumalkylen.

Da bisher nur „ligandenfreie“-Katalysatoren der späten Übergangsmetalle für die Norbornenpolymerisation untersucht wurden, liegt es nahe, diesen neuen und erfolgreichen Katalysatortyp für die Homopolymerisation des Norbornens einzusetzen.

Die Aktivität liegt mit $325 \text{ kg}_{Pol}/(\text{mol}_{Ni} \cdot \text{h})$ im Bereich der Cobalt-, bzw. Halfsandwichkatalysatoren. Es ist daher davon auszugehen, daß ein Ligandengerüst um das Zentralatom die Koordination und Insertion des Norbornens erschwert. Ebenso scheint eine

starke Deaktivierung nach ca. 1.5 Stunden einzutreten, da keine weiteren Umsatzsteigerungen mehr zu erzielen sind.

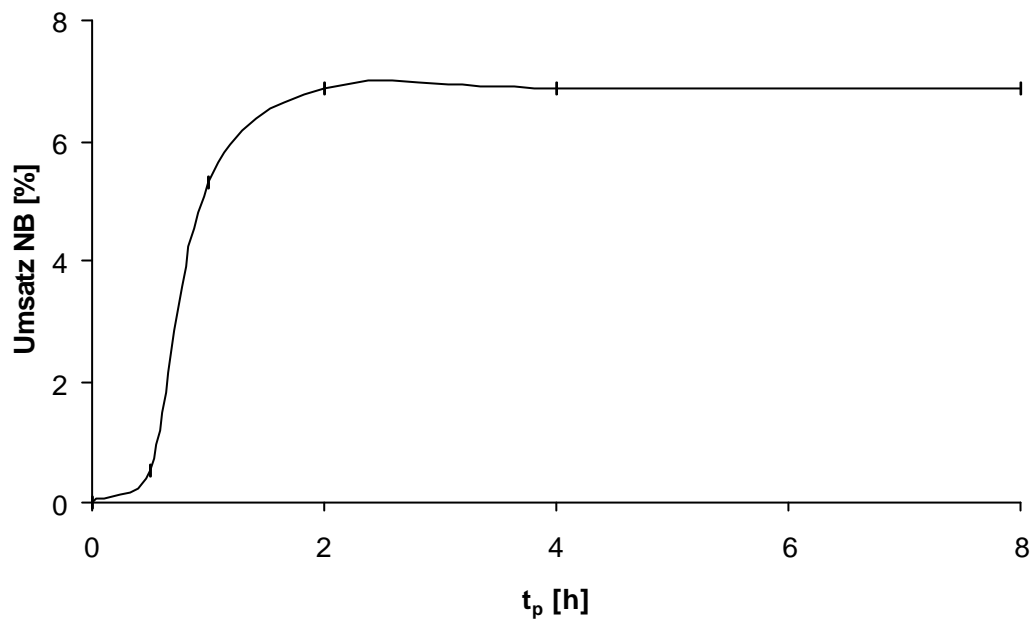


Abbildung 5.22: Zeit-Umsatz-Diagramm für die Polymerisation von Norbornen mit [(2,6iPr₂Ph)₂AND] Ni Br₂/MAO.

6 Polymerisation von Dicyclopentadien

Es gibt wenig Daten und auch Publikationen über die vinyliche Polymerisation von Norbornenderivaten, wie z.B. dem Dicyclopentadien oder dem 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ocatahydronaphthalen (DMON).

Das Polymerisationsverhalten von Dicyclopentadien wurde Anfang der 1970er Jahre näher beleuchtet. Der Grund, dieses stereorigide Monomer zu untersuchen, ist im Zusammenhang der Ethen/Propen/Dien-Copolymerisation (sog. EPDM) zu sehen. Diese führen zu vulkanisierbaren ungesättigten Elastomeren.

Die Homopolymerisation wurde zuerst von Takata et al.⁹⁶ mit einem Ziegler-Natta-Katalysator auf Titanbasis unternommen. Dall'Asta et al.⁹⁷ gelang es vor allem mit einfachen Ti-, V-, Mo- und W-Komplexen in Verbindung mit einem Aluminiumalkyl Dicyclopentadien bei tiefen Temperaturen zu polymerisieren.

Anfang der 1990er berichteten Risse und Mehler⁹⁸ über die Dicyclopentadienpolymerisation mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$.

Dicyclopentadien liegt in zwei Konstitutionsisomeren, der bevorzugten *endo*- und der weniger bevorzugten *exo*-Form vor.

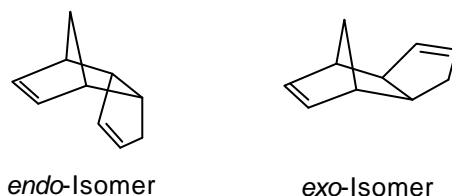


Abbildung 6.1: Darstellung der Konstitutionsisomere des Dicyclopentadiens.

Aufgrund der zwei Doppelbindungen im Dicyclopentadien ist es grundsätzlich möglich, daß während der Polymerisation die Doppelbindung im Bicyklus oder im Monozyklus (Fünfring) geöffnet wird oder es bei gleichzeitiger Polymerisation beider Doppelbindungen zu einem vernetzten Produkt kommen kann.

Läßt man einmal die ringöffnende Polymerisation außer acht, führt ein kationischen Reaktionsmechanismus zu einer 2,3- und 2,7-Verknüpfung der Monomereinheiten im Polymer. Das *endo*-Isomer kann durch Umlagern in die thermodynamisch stabilere *exo*-Form während der Polymerisation sowohl zu einem 2,7-verknüpften als auch zu einem 2,3-

verknüpften Polymer verbunden werden. Die vinylische Polymerisation des *exo*-Isomers führt zu einer reinen 2,3-Verknüpfung. (s. untenstehende Abbildung).

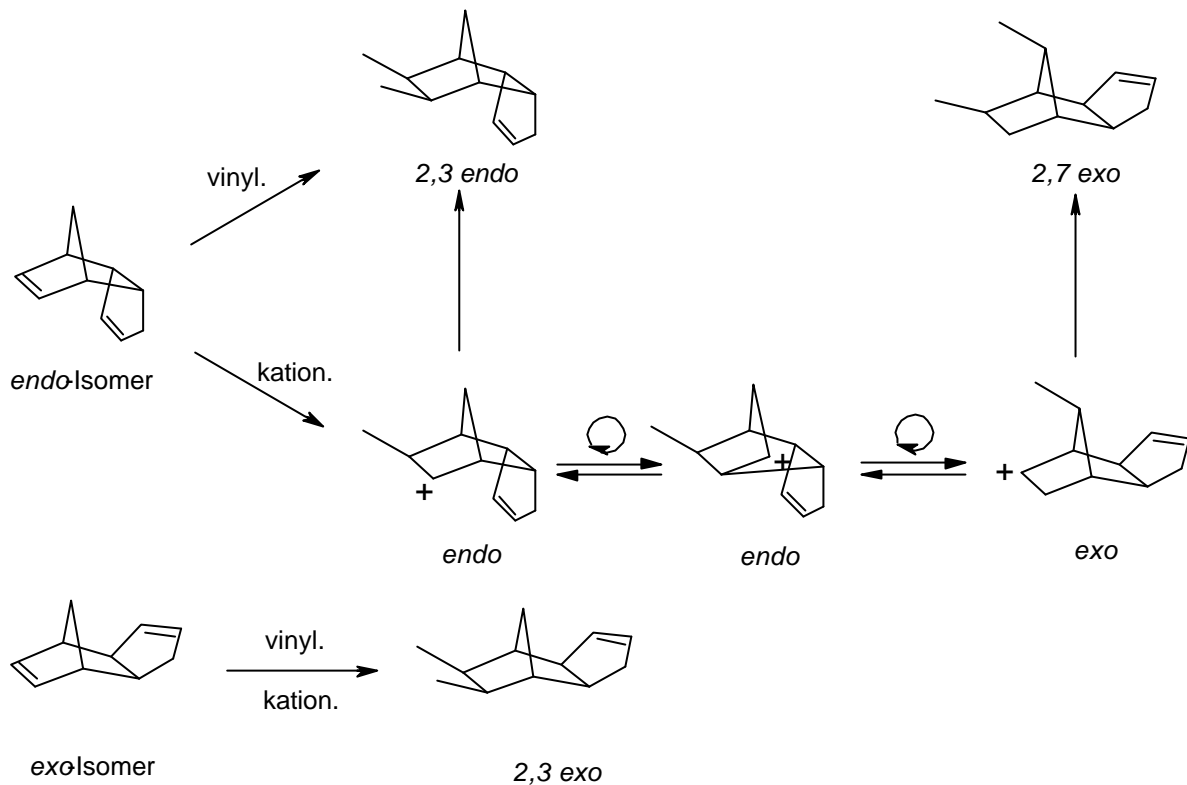


Abbildung 6.2: Mikrostrukturen von Polydicyclopentadien aus der vinylischen und kationischen Polymerisation des *endo*- und *exo*-Isomers.

Der Fünfring bleibt während der Reaktion erhalten, da die Verringerung der Ringspannung in der Norborneneinheit, durch das Umwandeln der Doppel- in eine Einfach-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung die treibende Kraft ist.

Die unterschiedlichen Verknüpfungen lassen sich u.a. über die IR-Spektroskopie aus den C-H-Deformationsschwingungen ermitteln.

6.1 Polymerisationsversuche

Gegenstand dieser Arbeit soll sein, einen geeigneten Katalysator für die vinylische Oligomerisation von Dicyclopentadien zu finden. Dabei soll die Doppelbindung des Bizyklus zur Kettenverknüpfung benutzt werden. Die Doppelbindung des Monozyklus soll zur Molekulargewichtregulierung im Sinne eines CTA dienen. Diese Versuche wurden im Rahmen einer Industriekooperation für Klebstoffe mit der Firma Hercules/ Middelburg NL durchgeführt. Das kommerziell erworbene Dicyclopentadien enthält 98 % des *endo*-Isomers.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Dicyclopentadienpolymerisation mit verschiedenen Katalysatoren.

#	Kat.	Kat. [mol/l]	Al/M	t _{Pol} [h]	Umsatz [%]	IR
DCP-06	PhCpFlu ^a	4·10 ⁻⁴	430	90	1.6	kation.
DCP-07	rac-SiInd ₂ ^b	4·10 ⁻⁴	430	90	2.1	kation.
DCP-50 ^c	MAO	5·10 ⁻²	-	54	21.7	kation.
DCP-66	Ni(acac) ₂ /MAO	5·10 ⁻⁵	1000	54	28.7	kation.+ vinyl
DCP-74	Pd(acac) ₂ /MAO	5·10 ⁻⁵	1000	54	25.5	kation.+ vinyl
DCP-81 ^d	(Pd-Allyl-Cl) ₂	4·10 ⁻⁴	AgBF ₄	48	4.1	vinyl.
DCP-82 ^d	(Pd-Allyl-Cl) ₂	4·10 ⁻⁴	AgSbF ₆	48	1.7	vinyl.
DCP-83 ^d	(Pd-Allyl-Cl) ₂	4·10 ⁻⁴	AgPF ₆	48	1.1	vinyl.

Reaktionsbedingungen: [DCP]: 2 mol/l, T_R: 21 °C, Lösungsmittel: Dichlorethan

a: [Me₂C(3-PhCp)[Flu]ZrCl₂, b: rac-[Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ c: nur MAO als Initiator, d: 20 min Vorreaktion des (Pd-Allyl-Cl)₂ mit Gegenion (1:1) und anschließender Filtration des ausgefallenen AgCl, Polymerisation in Chlorbenzol

DSC-Untersuchungen zeigen für alle Proben eine Zersetzung bei ca. 250 °C. Die Molmassen der erhaltenen Proben sind sehr niedrig (ca. 2000 g/mol), zeigen aber in der GPC eine relativ kleine Polydispersität von maximal drei.

Betrachtet man die langen Reaktionszeiten, ist ersichtlich, daß mit den untersuchten Metallocenen nur kleine Umsätze erzielt wurden. Zwar erreicht man mit Ni(acac)₂ und Pd(acac)₂, jeweils durch MAO aktiviert, gute Umsätze, doch bedarf es hier eines genaueren Blicks auf den Blindversuch DCP-50. Schon durch das MAO alleine wird das Dicyclopentadien zu einem beträchtlichen Anteil polymerisiert. Um diesen Umstand weiter aufzuklären, wurden weitere Untersuchungen mit dem System Ni(acac)₂/MAO durchgeführt.

6.2 IR-Spektroskopische Analyse der Polymere

Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, vermag MAO schon alleine eine Polymerisation von Dicyclopentadien zu katalysieren. Es ist nun interessant zu erfahren, welche Art der Polymerisation vorliegt. Kock und Veermans⁹⁹ gelang es, die *exo*- und *endo*-substituierten Bicyclen mittels der C-H-Deformationsschwingungen ν_{def} in der IR-Spektroskopie zu

unterscheiden. Die 2,3-*endo*-Form ist durch eine starke Absorption bei 740 cm^{-1} zu detektieren. Für die 2,3-*exo*-Form ist die Absorption bei 695 cm^{-1} charakteristisch. Die in der kationischen Polymerisation entstehende 2,7-*exo*-Form weist eine charakteristische Absorption bei 705 cm^{-1} auf. Die folgende Abbildung zeigt für die untersuchten Katalysatorsysteme gemessenen IR-Spektren.

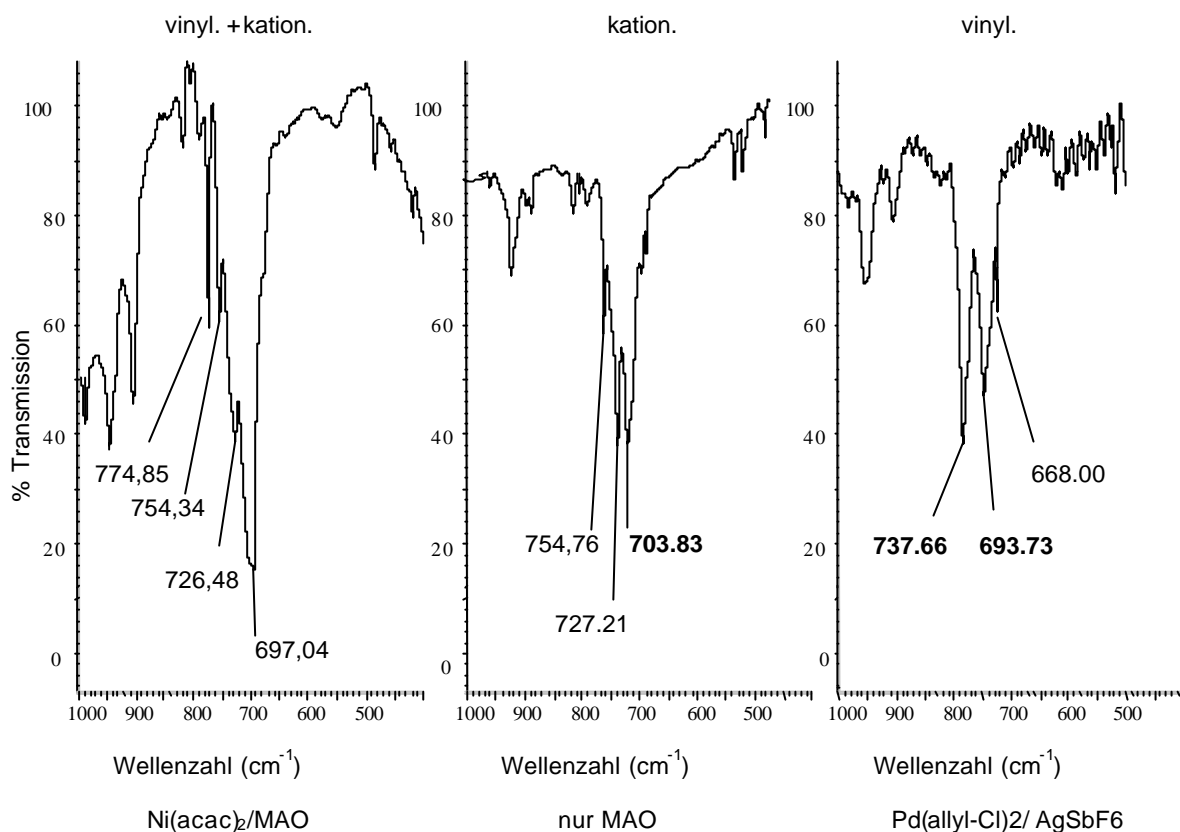


Abbildung 6.3: Darstellung der $\nu_{\text{def}}(\text{C-H})$ -Schwingungen ($600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) des Polydicyclopentadiens, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren bei 21°C in Dichlorethan und Chlorbenzol (nur $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2$).

MAO katalysiert die kationische Polymerisation des Dicyclopentadiens, wie an der hierfür charakteristischen IR-Bande von 704 cm^{-1} zu erkennen ist. Das Katalysatorsystem $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2/\text{AgSbF}_6$ generiert das Produkt der vinylischen Polymerisation, erkennbar an der IR-Bande bei 694 cm^{-1} für das *exo*- und bei 738 cm^{-1} für das *endo*-Isomer des Monomers. Wird das System $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ zur Katalyse der Dicyclopentadienpolymerisation eingesetzt, finden sich im IR-Spektrum sowohl Banden, welche auf die kationische, aber auch auf die vinylische Polymerisation hinweisen (Dies gilt ebenso für das $\text{Pd}(\text{acac})_2$, welches durch MAO kokatalysiert wird) und sich überlagern. Es ist daher von einer vinylischen Polymerisation des Metall/MAO-Systems auszugehen, sowie einer zusätzlichen kationischen Polymerisation durch das im Überschuss eingesetzte MAO. Um die unerwünschte kationische Polymerisation

zu unterdrücken, muß daher zu MAO-freien Katalysatorsystemen übergegangen werden, wie die Versuche DCP-81 bis 83 gezeigt haben. Da bekannt ist, daß das *exo*-Isomer schneller polymerisiert als die *endo*-Form,⁹⁸ wäre es allerdings ratsam, Polymerisationen mit dem schwerer zugänglichen und teureren *exo*-Isomer durchzuführen, um so zu industriell sinnvollen Umsätzen zu gelangen.

6.3 Reaktionszeit

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes wurde sowohl für die MAO- als auch für die Ni(acac)₂/MAO-katalysierte Polymerisation des Dicyclopentadiens bestimmt.

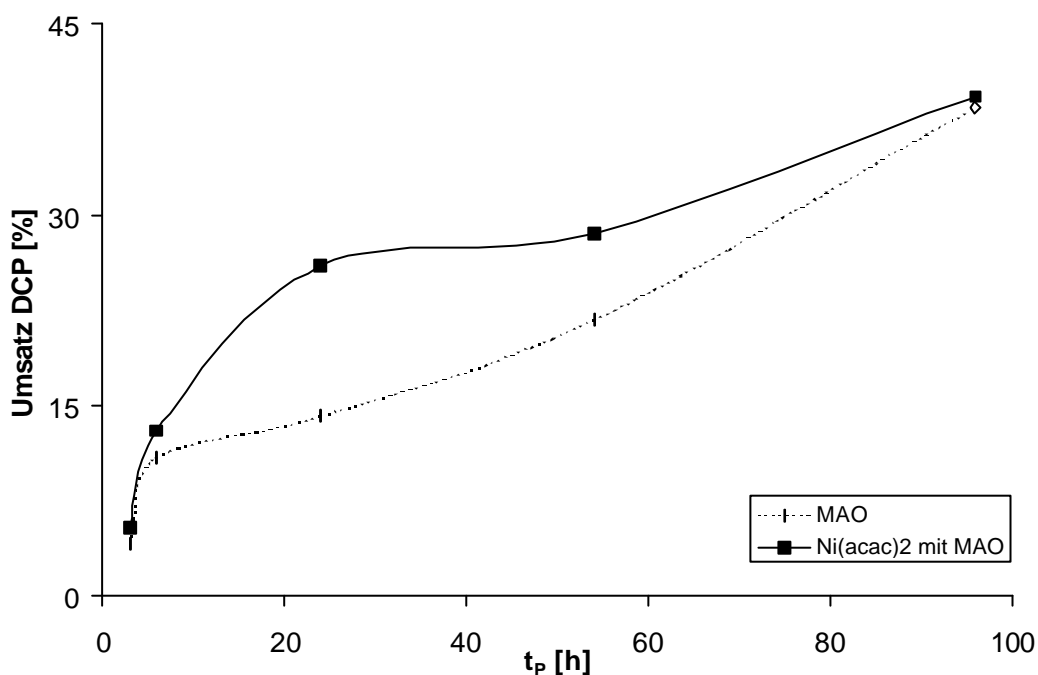


Abbildung 6.4: Zeitabhängigkeit des Umsatzes für die MAO und Ni(acac)₂/MAO katalysierte Polymerisation von Dicyclopentadien in Dichlorethan bei RT, Reaktionsbedingungen wie in Tabelle 6.1.

Der Unterschied zwischen der metallkatalysierten und MAO-katalysierten Polymerisation ist bei Reaktionszeiten zwischen 6 und 60 Stunden am größten, wobei erstere einen größeren Umsatz erzielt. Die Abnahme des Umsatzes auf Kosten der Nickelkatalysierten Polymerisation legen den Schluß nahe, daß mit zunehmender Reaktionszeit gebildetes Polydicyclopentadien weiter in die wachsende Polymerketten eingebaut wird und die kationische Spezies einen weiteren Kettenwachstum an diesen Polymeren fortführt. Der Umsatzzuwachs durch das Nickel beläuft sich in diesem Bereich auf maximal 40 %. Die

weiteren Versuche wurden mit $t_{p,01} = 54$ h durchgeführt, da hier ein signifikanter Unterschied durch die Gegenwart des Nickels zu erkennen ist.

6.4 MAO-Konzentration

Der Einfluß der MAO-Konzentration bzw. des Al/M-Verhältnis auf den Umsatz ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

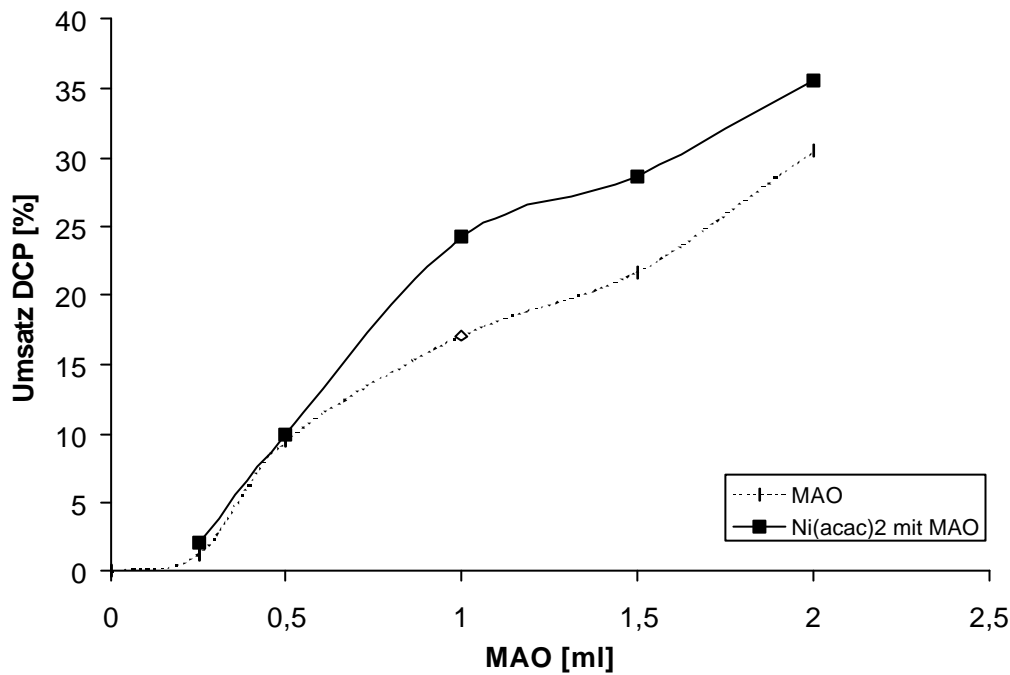


Abbildung 6.5: Abhängigkeit des Umsatzes von der MAO-Konzentration für die MAO- und $Ni(acac)_2$ /MAO-katalysierte Polymerisation von Dicyclopentadien in Dichlorethan bei RT, Reaktionsbedingungen wie in Tabelle 6.1. 1ml MAO entsprechen $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l Al.

Es ist mit steigender MAO-Konzentration eine Umsatzerhöhung durch die Gegenwart des $Ni(acac)_2$ zu beobachten.

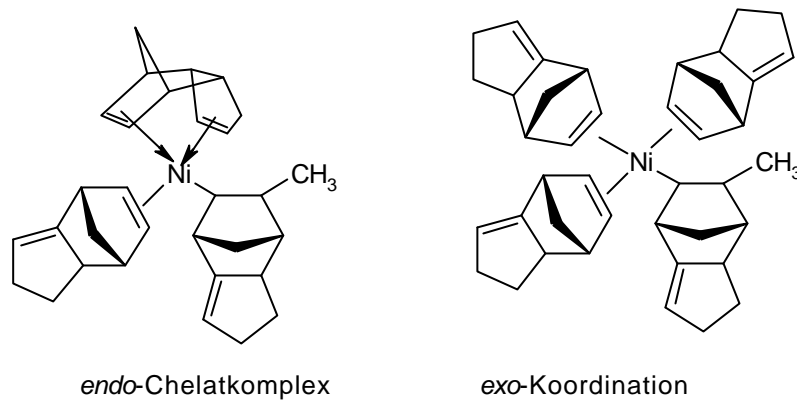


Abbildung 6.6: Darstellung des möglichen *endo*-Chelatkomplexes und der Koordination des *exo*-Dicyclopentadiens an das Nickel.

Eine Chelatisierung und damit Besetzen der freien Koordinationstelle durch das *exo*-Isomer ist durch dessen Konfiguration gehindert, da in Richtung des *exo*-ständigen Fünfrings des Dicyclopentadiens die Methylengruppe der C7-Brücke zeigen würde und somit sterisch gehindert ist.

6.5 Lösungsmiteleinfluß

Da bekanntlich die aktive Spezies in der kationische Polymerisation durch einen Solvatkäfig des Lösungsmittels stabilisiert wird, wurden verschiedene Lösungsmittel für die Polymerisation des Dicyclopentadiens untersucht und die Umsatzsteigerung durch die Gegenwart des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ermittelt.

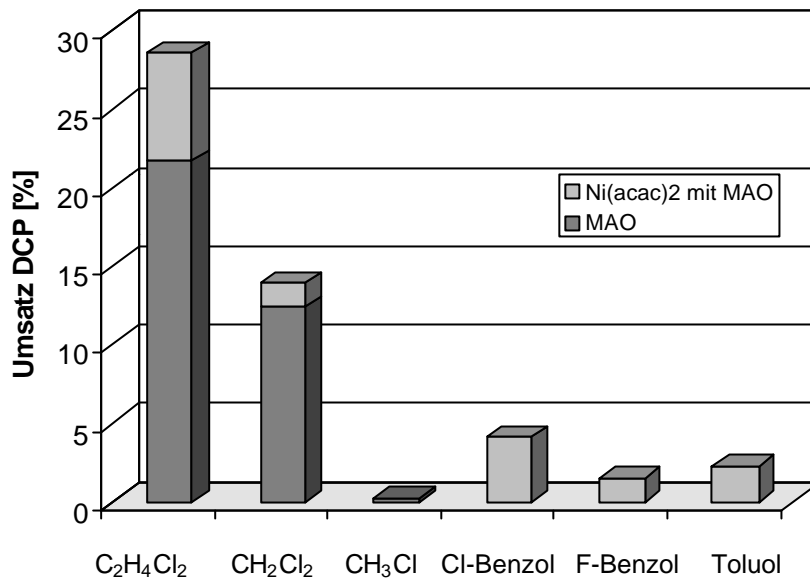


Abbildung 6.7: Darstellung des Umsatzes von Dicyclopentadien mit $Ni(acac)_2/MAO$ und MAO als Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln bei RT mit $t_{Pol} = 54$ h.

Die aus je zwei Versuchen stammenden Ergebnisse in Abbildung 6.7 zeigen für das Dichlorethan, das Dichlormethan und das Chloroform einen beträchtlichen Anteil des Umsatzes, welche nur durch das MAO katalysiert wird. Es ist davon auszugehen, daß das MAO ein Chlorid des Lösungsmittels abstrahiert und das entstandene Kation den Kettenstart initiiert. Die oben genannten Lösungsmittel stabilisieren zudem die Ionen am besten.

In den anderen Lösungsmitteln findet keine durch das MAO katalysierte kationische Polymerisation statt. Hier ist immer die Gegenwart der Nickelverbindung gefordert, um ein Polymer zu erzeugen. In allen Versuchen belegen IR-spektroskopische Untersuchungen das sowohl Verknüpfungen aus der kationischen als auch aus der vinylichen Polymerisation vorliegen. Das Auftreten des kationischen Polymerisationsproduktes für die Polymerisation in Fluor- und Chlorbenzol sowie in Toluol ist erstaunlich, da hier das Zustandekommen der kationischen 2,7-Verknüpfung nicht auf die Katalyse des $MAOs$ alleine zurückgeführt werden kann. Es muß daher davon ausgegangen werden. Daß auch durch das $Ni(acac)_2$ in einem gewissen Maße die kationische Polymerisation gefördert wird.

7 Copolymerisation von Ethen und Norbornen

7.1 Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere

Trotz ihres hohen technischen Nutzens wußte man lange Zeit nicht, welche Prozesse und Mechanismen der Ethen/Norbornen-Copolymerisation zugrunde liegen. Der Grund hierfür ist vor allem im Mangel an detaillierten Erkenntnissen über die Mikrostruktur der Ethen/Norbornen-Copolymere zu sehen.

Die Bestimmung der Einbaurate mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektren ist zwar relativ einfach, doch das Zuordnen der Signale zu bestimmten Sequenzen in der Polymerkette erwies sich als sehr komplex. Die unterschiedliche Länge der Norbornenblöcke und die Stereochemie der Norbornen-Norbornen-Verknüpfungen verursachen eine starke Signalaufspaltung. Bei der Copolymerisation inseriert Norbornen normalerweise unter Bildung einer 2,3-cis-exo-Konfiguration, so daß die Norborneneinheiten in Blöcken racemisch oder meso verknüpft sein können. Beulich gelang es die Signale in ^{13}C -NMR-Spektren isolierten, alternierenden und Zweierblockstrukturen zuzuordnen.¹⁰⁰

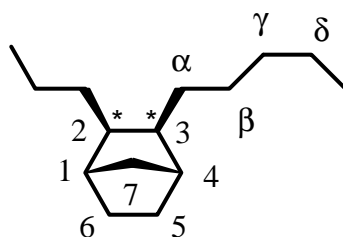


Abbildung 7.1: Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Ethen/Norbornen-Copolymer. C1 bis C7 kennzeichnen die Norbornen- und **Ca** bis **Cd** die Ethenkohlenstoffatome. * bezeichnet die chiralen Kohlenstoffatome C2 und C3 bei cis-exo-Verknüpfung.

Zur Bestimmung des Einbaus können die ^{13}C -NMR-Spektren unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ ausgewertet werden. Hierfür muß der Einfluß des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) auf die Signalintensitäten abgeschätzt werden. Der NOE kann bei ^1H -breitbandentkoppelten Spektren die Signalintensitäten stark verfälschen und somit zu deutlichen Fehlern bei der Bestimmung der Einbauraten führen. Es wurden Inverse Gated Decoupling Messungen durchgeführt und mit breitbandentkoppelten Spektren verglichen.¹⁰¹ Mit einer Relaxationszeit von $D_0 = 6$ s werden die zeitsparenden breitbandentkoppelten Spektren quantitativ auf $X_N \pm 2$ % auswertbar.

Die Spektren können in vier Signalbereiche aufgeteilt werden.

Tabelle 7.1: Signalbereiche A bis D und die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 bis C7 und C α bis C δ nach Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 im ^{13}C -NMR-Spektrum.

^{13}C δ [ppm]	Zuordnung	Bereich
56 – 44,8	C2, C3	A
44,8 – 36,8	C1, C4	B
36,8 – 32,8	C7	C
32,8 – 10	C5, C6, C α , C β , C γ , C δ	D

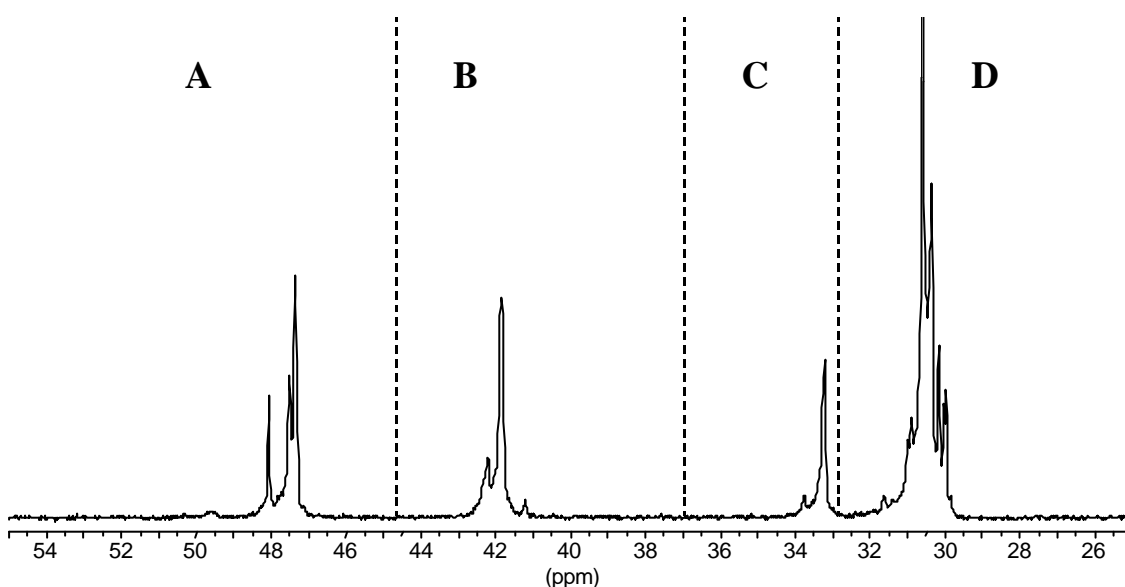


Abbildung 7.2: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 32\%$) hergestellt mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol und die Einteilung in die Bereiche A bis D (Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Perchlorbutadien/Tetrachlorethan- D_2 (10:1) vermessen. Die chemische Verschiebung wird auf Tetrachlorethan bei $74,24\text{ ppm}$ bezogen.).

Wird mehr Norbornen in das Copolymer eingebaut, treten zusätzliche Signale auf. Diese sind bei einem statistisch verteilten Copolymer neben den isolierten und alternierenden Sequenzen auf die Blockstrukturen verschiedener Längen zurückzuführen. Zusätzlich kann aus den Spektren entnommen werden, daß es sich nur um das vinyliche Polymerisationsprodukt handelt, da keine Signale im olefinischen Bereich auftreten, die auf das Produkt der ringöffnenden Polymerisation hindeuten würden.

Beulich und Arndt¹⁰² gelang es, Signale im ^{13}C -NMR meso-alternierenden Sequenzen und Norbornenblockstrukturen zuzuordnen. Waymouth¹⁰³ gelang dies für die rac-alternierenden

Ethen/Norbornen-Copolymere. In den beiden folgenden Tabelle findet sich die Zuordnungen der Kohlenstoffatome.

Tabelle 7.2: Zuordnung der Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C4 in alternierenden Ethen/Norbornen-Copolymeren nach Literatur¹⁰¹ und¹⁰².

¹³ C δ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
48.05	C2, C3	$mmNENEN + 0.5mEENEN/NENEE = 0.5 mENEN/NENE$
47.55	C2, C3	$0.5 rENEN/NENE$
47.35	C2, C3	$EENEE + 0.5 mEENEN/NENEE = 0.5 EEENE/ENE$
42.37	C1, C4	$mmNENEN$
42.2	C1	$0.5 mEENEN/NENEE$
41.9	C1, C4	$0.5 rENEN/NENE$
41.89	C1, C4	$EENEE + 0.5 mEENEN/NENEE = 0.5 EEENE/ENE$

^a *m*: meso, *r*: rac

Tabelle 7.3: Zuordnung der Kohlenstoffatome C1, C2, C3, C4 und C7 in Ethen/Norbornen-Copolymeren, die Norbornenzweierblöcke aufweisen nach Literatur¹⁰².

¹³ C δ [ppm]	Zuordnung	Sequenz ^a
50.3	C2	$rENNE$
49.4	C2	$mENNE$
48.3	C3	$mENNEN$
47.8	C3	$rENNE$
42.65	C1	$mENNE$
42.1	C4	$mENNE$
42.0	C4	$rENNE$
41.2	C1	$rENNE$
33.75	C7	$rENNE$
33.53	C7	$mENNE$

^a *m*: meso, *r*: rac

Die Einbaurrate X_N des Comonomers Norbornen wird aus den Integralen I aller Kohlenstoffsignale in den Bereichen A bis D im ¹³C-NMR-Spektrum wie folgt bestimmt (s. Abb. 3.2 und Tab. 3.1):

$$X_N = \frac{\frac{1}{5} \cdot [I(C2, C3) + I(C1, C4) + I(C7)]}{\frac{1}{2} \cdot [I(C5, C6) + I(C\alpha, C\beta, C\gamma, C\delta)]} = \frac{2}{5} \cdot \frac{5N}{2N + 2E} = \frac{I(A) + I(B) + I(C)}{2,5 \cdot I(D)} \quad [\text{Formel 7.1}]$$

Sollten allerdings Signale zwischen 34 und 40 ppm nicht eindeutig zugeordnet werden können, wie in Abbildung 7.3 zu sehen, muß eine andere Formel zur Berechnung des Einbaus an Norbornen gefunden werden.

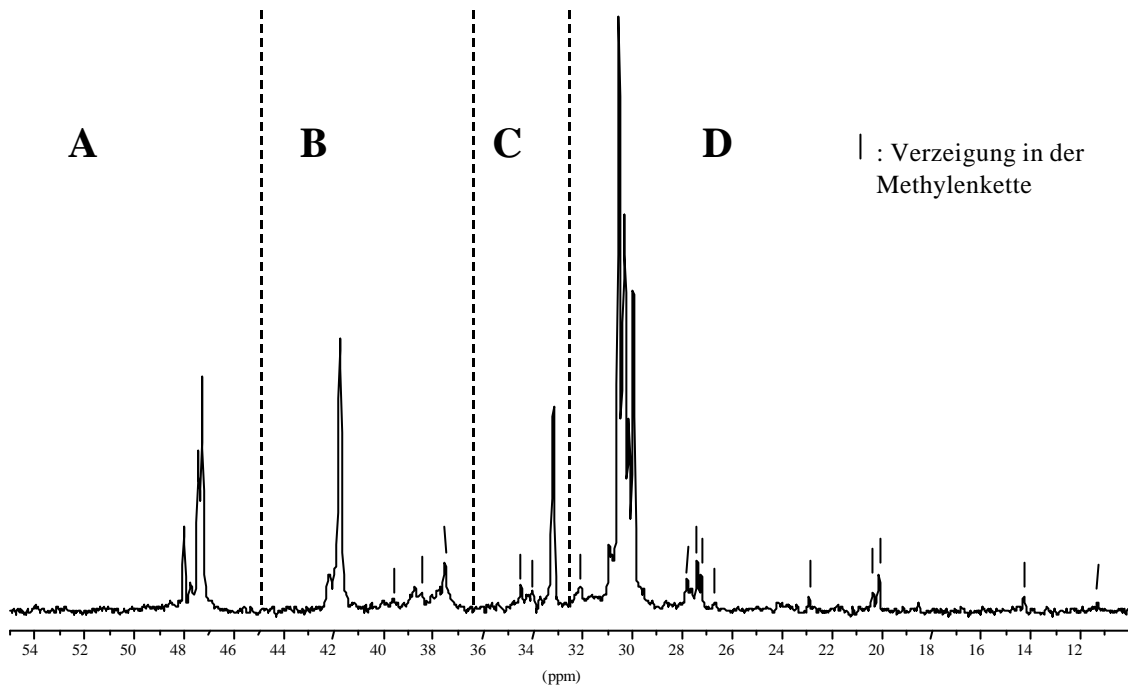


Abbildung 7.3: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers ($X_N = 22 \text{ mol\%}$) hergestellt mit $[(2,6\text{iPr}_2\text{Ph})_2\text{CHEX}]/\text{Pd}(\text{acetat})_2/\text{Boran}/\text{TEA}$ bei 30°C in Toluol und die Einteilung in die Bereiche A bis D.

Bei den Signalen in dem oben genannten Bereich C ist nicht ersichtlich, ob es sich um Signale von Norbornenblöcken oder um Alkylverzweigungen in der Methylenkette handelt, wie sie Brookhart für die verzweigten Polyethen gefunden hat.¹⁸ Somit wird zur Bestimmung der Einbaurrate von Norbornen am besten der Signalbereich A herangezogen.

Im Bereich A sind nur und ausschließlich die theoretisch möglichen Signale von C2 und C3 des Norbornens zu erwarten und keine Signale aus der verzweigten Kette, also mögliche Signale des Ethens. Die Formel zur Berechnung von X_N lautet dann (Herleitung siehe Anhang):

$$X_N = \frac{\frac{1}{5} \cdot [2,5 \cdot I(A)]}{\frac{1}{2} \cdot [I(B) + I(C) + I(D) - 1,5 \cdot I(A)]} = \frac{I(A)}{I(B) + I(C) + I(D) - 1,5 \cdot I(A)} \quad [\text{Formel 7.2}]$$

Diese Formel wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Bestimmung der Einbaurrate an Norbornen verwendet.

7.2 Palladium-Diimin-Katalysatoren

Das Verhalten „ligandenfreier“ Systeme in der Norbornenpolymerisation in Gegenwart von Ethen wurde im Kapitel 5.4.5 erwähnt und führte zum Absenken der Molmassen, zudem entstanden keine Copolymere.

Es ist nun zu untersuchen, wie sich die im vorherigen Kapitel vorgestellten und auf Brookhart zurückgehenden „ligandenhaltigen“-Diazadien-Katalysatoren in der Polymerisation von Norbornen in Gegenwart von Ethen im Reaktionsansatz verhalten.

7.2.1 Ligandenscreening

Um in relativ kurzer Zeit und mit wenig Aufwand neue Katalysatoren auf ihr Polymerisationsverhalten und ihre Performance zu untersuchen, bedient man sich immer mehr der Methoden der Kombinatorischen Chemie.

7.2.1.1 Kombinatorische Chemie

Die raschere Markteinführung neuer Produkte in der chemischen Industrie in den letzten Jahren forderte von den Forschern das Suchen neuer, effizienterer Wege, eine große Anzahl von Substanzen auf ihre Markttauglichkeit hin zu untersuchen.¹⁰⁴ Dies wurde zuerst in der pharmazeutischen Forschung umgesetzt und führte zur Kombinatorischen Chemie und dem High-Throughput-Screening.¹⁰⁵ Dies beinhaltet das Erstellen umfassender Substanzbibliotheken sowie das Entwickeln von Verfahren, diese Substanzen in ihrem gewünschten Einsatzgebiet schnell zu analysieren.

Die Methoden dieses kombinatorischen Prozesses werden heute auch im zunehmenden Maße im Bereich der Materialwissenschaften und hier insbesondere im Bereich der Katalysatorforschung angewandt.¹⁰⁶ ¹⁰⁷ Da die Mehrzahl der technisch durchgeführten Polyolefin-Verfahren mit geträgerten Katalysatoren durchgeführt werden, entwickelte Turner und Mitarbeiter die Symyx-Technologie, die es erlaubt mittels Parallelsynthese und

Screening-Prozeß bis zu 96 isolierte Komponenten (*arrays*) in einer Bibliothek (*library*) zu untersuchen.¹⁰⁸ Diese Arbeiten demonstrieren die Stärke der Kombinatorischen Chemie zur Entdeckung und Optimierung von Katalysatoren in der Olefinpolymerisation.

Es gilt als sicher, daß die Kombinatorische Chemie ein neues Zeitalter einläuten wird, doch ist hierfür eine Zusammenarbeit zwischen allen naturwissenschaftlichen Bereichen und eine hohe Investitionsbereitschaft nötig.¹⁰⁷

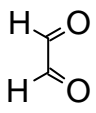
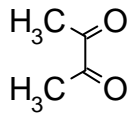
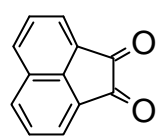
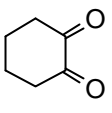
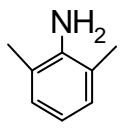
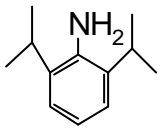
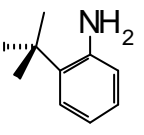
In der homogenen Katalyse wird das aktive Katalysatorzentrum durch einen organischen Liganden stabilisiert. Daher kann die Katalysatorbibliothek durch gezielte kombinatorische organische Synthese und anschließender Metallierung erhalten werden.¹⁰⁹

In dieser Arbeit wurde durch eine gezielte Synthese der Liganden eine Ligandenbibliothek erstellt und anschließend durch sequentieller Synthese des Katalysators während der Polymerisation die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit Palladiumkatalysatoren untersucht.

Der zu untersuchende Katalysator wird während der Polymerisation *in situ* durch die Reaktion einer Palladium(II)-Verbindung (hier Pd(acetat)₂) mit dem gewünschten Diiminliganden erzeugt. Der schwach koordinierende Chelatligand wird dabei im 6-fachen Überschuß eingesetzt.

Um einen überzeugenden Einfluß der Ligandenstruktur auf das entstehende Polymer zu erhalten, wurde für diese Untersuchung auf eine Matrix von Diiminliganden zurückgegriffen, die in der folgende Tabelle gezeigt wird.

Tabelle 7.4: Bezeichnung und Struktur der verwendeten Diiminliganden.

Diketon				
Anilin	GLY	BUD	AND	CHEX
 [2,6Me ₂ Ph]	[(2,6Me ₂ Ph) ₂ GLY]	[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]	[(2,6Me ₂ Ph) ₂ AND]	[(2,6Me ₂ Ph) ₂ CHEX]
 [2,6iPr ₂ Ph]	[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ GLY]	[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ BUD]	[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ AND]	[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ CHEX]
 [2tBuPh]	[(2tBuPh) ₂ GLY]	[(2tBuPh) ₂ BUD]	[(2tBuPh) ₂ AND]	[(2tBuPh) ₂ CHEX]

Bei dem Screening wurden sowohl die Brücke A (d.h. Diketon) des Diiminliganden, als auch das Substitutionsmuster des Phenylrings R', der an den Stickstoffen des Diimins gebunden ist, variiert (s. Abbildung 7.4). Als Brücke wurden 2,3-Butandiimine (BUD), Ethandiimine (GLY), Acenaphthendiimine (AND) und Cyclohexandiimine (CHEX) eingesetzt. Bei letzterem wurde zwar als Ligand im Überschuß die zum Cyclohexandiimin tautomere Form des Cyclohexenimins verwendet, diese soll aber in der aktiven Katalysatorspezies als Diimin vorliegen.¹¹²

Die Phenylringe R' sind jeweils gleich substituiert. In dieser Arbeit wurde N,N'-bis(o,o-dimethyl)phenyl, N,N'-bis(o,o-diisopropyl)phenyl oder N,N'-bis(o-tert.-butyl)phenyl verwendet.

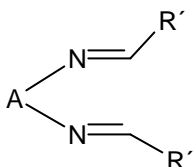


Abbildung 7.4: allgemeine Struktur der Diiminliganden.

Die Diiminliganden wurden entweder über die direkte Kondensation eines Diketons mit einem substituierten Anilin oder über die Stufe eines Nickelkomplexes erhalten (siehe Experimenteller Teil).

7.2.1.2 Polymerisationsbedingungen

Die Polymerisationsbedingungen wurden so gewählt, daß eine ausreichende Menge an Polymer erhalten wurde und der Reaktionsansatz nicht viskos war.

Tabelle 7.5: Polymerisationsbedingungen für das Diimin-Ligandenscreening für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

[Palladium]	$7 \cdot 10^{-4}$ mol/l
[Diiminligand]	6 · [Palladium]
[TEA]	1,7 · [Palladium]
[Boran]	3 · [Palladium]
[Norbornen]	0,35 mol/l
[Ethen]	0,7 mol/l (6 bar)
T_p	30 °C
t_{pol}	30 min
Reaktionsvolumen	200 ml

Der Diiminligand wird im sechsfachen Überschuß zugegeben, um sicherzustellen, daß eine Chelatisierung des Palladiums gewährleistet ist und es zu einer kompletten Überführung in die aktive Spezies kommt.

Zur Aktivierung, d.h. zur Alkylierung des entstandenen Katalysators wurden MAO bzw. Triethylaluminium (TEA) verwendet. Zur Abstraktion einer Alkylgruppe und somit zur Generierung einer freien Koordinationsstelle wurde Perfluortriphenylboran eingesetzt.

Das eingesetzte Monomerverhältnis von Ethen zu Norbornen von 2:1 entspricht einem Molenbruch Norbornen im Ansatz von 33 mol %.

7.2.1.3 Ergebnisse

Diiminligand	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Ph} ·h]	X _N [mol%]	M _η [g/mol]	T _g [°C]	Umsatz [%]
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ GLY]	38.3	0.45	40000	159	22.4
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]	46.7	0.38	114200	91	18.9
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ AND]	17.0	0.44	104000	124	7.9
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ CHEX]	36.0	0.32	131000	93	12.2
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ GLY]	7.0	0.39	Unlös.	129	2.9
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ BUD]	30.9	0.44	173500	n.d.	14.4
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ AND]	39.0	0.36	101000	83	15
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ CHEX]	26.1	0.2	147800	n.b.	5.6
[(2tBuPh) ₂ GLY]	10.6	0.46	11000	140	5.2
[(2tBuPh) ₂ BUD]	52.4	0.32	68300	83	17.8
[(2tBuPh) ₂ AND]	31.9	0.52	75000	138	17.6
[(2tBuPh) ₂ CHEX]	12.1	0.51	98600	96	6.6

7.2.2 Auswertung des Ligandenscreenings

7.2.2.1 Einbaurate

Wie am Anfang dieses Kapitels dargestellt, erfolgt die Bestimmung der Einbaurate X_N an Norbornen im Polymer mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie.

Da die erhaltenen Copolymere neben den Ethen- und Norborneneinheiten auch Ethenverzweigungen aufweisen, deren Signale in den Bereichen B und C liegen, wurden die erhaltenen Einbauraten mit Formel 5.2 berechnet.

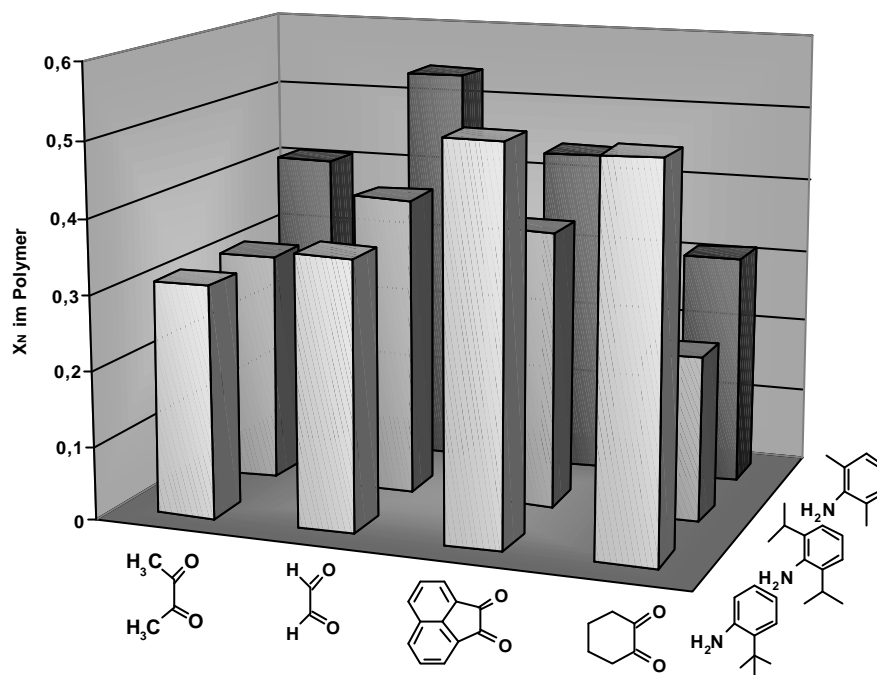


Abbildung 7.5: Einbauraten Norbornen X_N , bestimmt aus ^{13}C -NMR-Spektren.

Die Einbauraten X_N reichen von 22 ($[(2,6\text{iPr}_2\text{Ph})_2\text{CHEX}]$) bis 54 mol % ($[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{GLY}]$), wobei die Mehrzahl der Einbauraten im Bereich von 30 bis 45 mol % liegt. Dies sind angesichts eines Molenbruches von $x_N = 33$ mol % im Ansatz im Vergleich zu den Metallocenkatalysatoren erstaunlich hohe Einbauraten.

Eine allgemeine Struktur-Wirkungsbeziehung ist nur schwer zu erkennen. Es fällt aber auf, daß bei allen Brücken die dimethylsubstituierten Liganden zu einer höheren Einbauraten führen als die diisopropylsubstituierten. D. h. je sterisch anspruchsvoller die Phenylringe substituiert sind, desto geringer ist der Einbau an Norbornen. Copolymerisationen in Gegenwart von monoterbutylsubstituierten Liganden führten je nach Brücke zu einem niedrigeren ($[(2\text{tBuPh})_2\text{BUD}]$ und $[(2\text{tBuPh})_2\text{GLY}]$) oder höheren Einbau ($[(2\text{tBuPh})_2\text{AND}]$ und $[(2\text{tBuPh})_2\text{CHEX}]$) an Norbornen im Vergleich zu den dimethylsubstituierten.

Bei einem Vergleich der Brücken fällt auf, daß hier die sterisch anspruchsloseren, bzw. planaren Gruppen (GLY) und (AND) höhere Einbauraten erzielen, als diejenigen Brücken, bei denen entweder CH_3 -Gruppen (BUD, kleinerer Effekt) oder die CH_2 -Gruppen eines Cyclohexansessels (CHEX, größerer Effekt) aus der Diimin-Ebene herausragen.

7.2.2.2 Glasübergangstemperatur

Eine alternative Methode zur Bestimmung der Einbauraten von Copolymeren stellt die Methode nach Fox dar.¹¹⁰ Trägt man die Glasübergangstemperaturen, die mittels der Differentialkalorimetrie (DSC) ermittelt wurden, in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Comonomer auf, ergibt sich eine Gerade. Die Geradengleichung wurde für Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-tBuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellt wurden, zu

$$T_g = -354,41 \text{ }^\circ\text{C} \times X_E + 216,78 \text{ }^\circ\text{C} \quad [\text{Formel 7.3}]$$

bestimmt.

Diese Methode eignet sich besonders für unlösliche Polymere, von denen keine ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden können, wie z.B. COC mit hohen Cycloolefinanteilen. Da sich alle im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten Polymere mit den NMR-Lösungsmitteln in Lösung bringen ließen, können die aus der DSC gewonnenen Werte zum Vergleich mit den Einbauraten aus den NMR-Spektren benutzt werden.

Tabelle 7.6: Vergleich der Einbauraten Norbornen, ermittelt über DSC (Formel 3.1) und NMR (Formel 5.2).

Ligand	T_g [$^\circ\text{C}$]	X_N (DSC)	X_N (NMR)
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ GLY]	159	0.60	0.54
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]	91	0.35	0.41
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ AND]	124	0.46	0.44
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ CHEX]	93	0.36	0.31
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ GLY]	129	0.47	0.40
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ BUD]	112	0.42	0.31
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ AND]	83	0.33	0.37
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ CHEX]	n.b.	-	0.22
[(2tBuPh) ₂ GLY]	140	0.52	0.36
[(2tBuPh) ₂ BUD]	83	0.33	0.31
[(2tBuPh) ₂ AND]	138	0.51	0.52
[(2tBuPh) ₂ CHEX]	96	0.49	0.51

Eine Gegenüberstellung der Einbauraten die zum einen über die Formel nach Fox und zum anderen über Formel 4.2 ermittelt wurden, zeigt, daß es erhebliche Diskrepanzen für den Einbau gibt. Es liegt somit nahe, daß für den Fall der verzweigten COCs (s. nächstes Kapitel) eine andere Gleichung herangezogen werden muß.

7.2.2.3 Mikrostruktur

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie gibt nicht nur das Verhältnis der Monomere zueinander in einem Copolymer an, sondern läßt ebenso eine Charakterisierung der Mikrostruktur zu.

Es ist bekannt, daß Diimin-Komplexe der späten Übergangsmetalle verzweigte Polyethene erzeugen und somit ist es auch nicht verwunderlich, daß die Copolymere aus dem Screening Alkylverzweigungen in der CH_2 -Kette aufweisen.

Alkylverzweigungen treten bei allen Polymeren auf, die dem Butan-2,3-verbrückten Katalysatoren dargestellt wurden, ebenso mit dem Cyclohexylverbrückten Katalysatoren, hier aber mit Ausnahme des tert-Butyl-substituierten. Die Einbauraten dieser Polymere liegen unterhalb von $X_N = 0.36$. Es treten vermehrt Methyl- und Hexyl- bzw. höhere Verzweigungen auf.

In Abbildung 7.6 ist als Beispiel das ^{13}C -NMR-Spektrum für das mit $[(2,6i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{CHEX}]$ dargestellte Copolymer gezeigt.

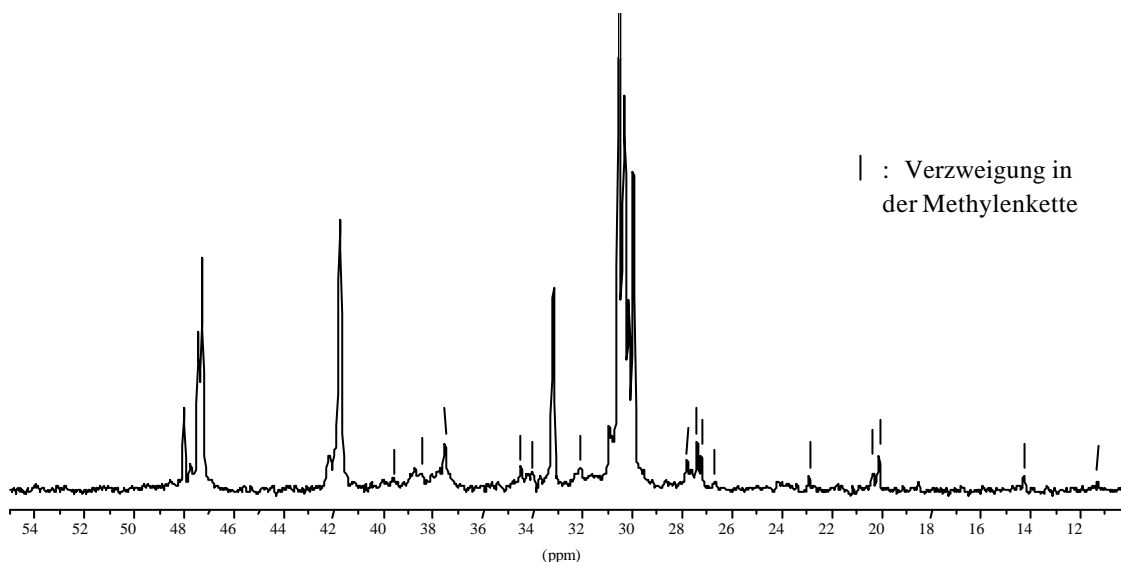


Abbildung 7.6: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit $[(2,6i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{CHEX}]$.

Die Signale bei 11.2, 14.2, 20.0, 20.3, 22.8, 26.7-27.8, 32.2, 34.0-34.5 und 37.5-39.6 ppm (s. Markierungen) stammen von Verzweigungen in der Methylenkette.

Einen zweiten Mikrostrukturtyp weisen die mit Ethan-verbrückten Katalysatoren dargestellten Copolymere auf (s. Abbildung 7.7).

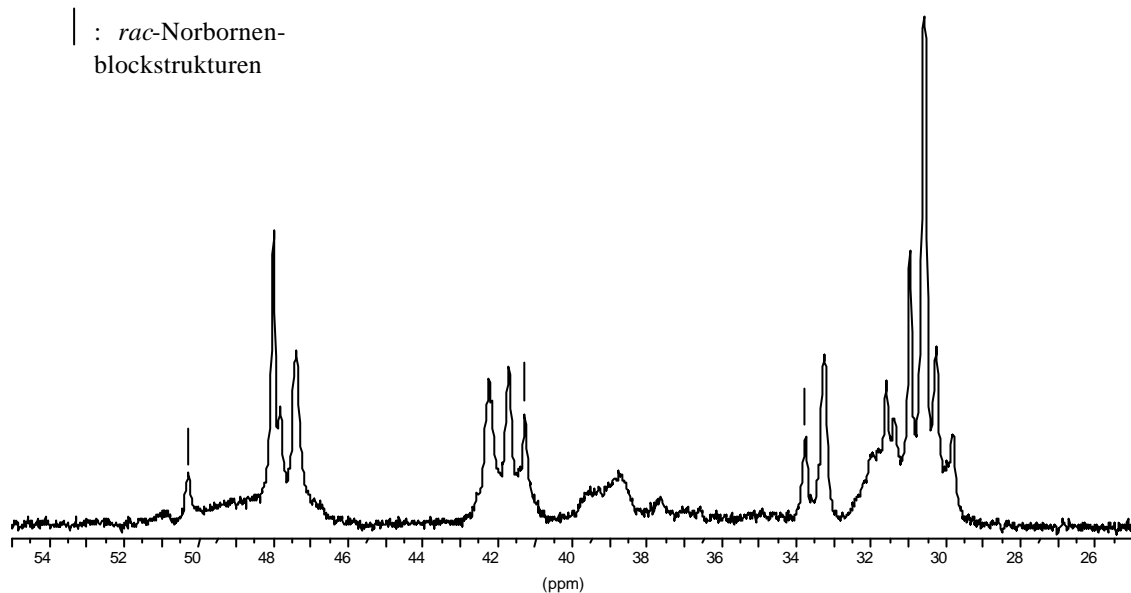


Abbildung 7.7: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers, hergestellt mit $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{GLY}]$.

Zwischen 36 und 40 ppm tritt eine Vielzahl von Signalen schwacher Intensität auf, die noch keiner eindeutigen Struktur zugeordnet werden konnten. Auffällig ist hierbei vor allem das Multiplett zwischen 38 und 40 ppm. Des weiteren scheinen die Signale, die auf das C2, C3 und C1, C4 des Norbornens zurückgeführt werden, sowie der Bereich D von anderen breiten Signalen überlagert zu sein, ohne dabei aber selbst weiter aufzuspalten.

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß neben dem Copolymer Polynorbornen gebildet worden ist, dessen Signale in genau diesem Bereich liegen. Allerdings sind, wie schon im Kapitel 1 genannt, Pd-katalysierte Polynorbornene unlöslich. Ebenso ist es denkbar, daß Verzweigungen am Norbornen auftreten oder längere (>2) Norbornensequenzen gebildet werden, die dann eine quasi-polynorbornenartige Struktur aufweisen könnten. Diese These wird auch von Rische et al.¹¹¹ unterstützt, die ähnliche Strukturen bei Copolymeren mit einem $X_N > 50$ mol% gefunden haben und diese auf starke sterische Effekte bei längeren

Norborneneinheiten zurückführen, welches auf der Verknüpfung unterschiedlicher chiraler Zentren beruht.

Gesichert ist hingegen die Zuordnung der Signale bei 33.75, 41.2 und 50.3 ppm (s. Markierung), die aus Vergleichen mit den Metallocen-katalysierten Copolymeren eindeutig racemisch verknüpften Norbornenzweiserblöcken zugeordnet werden können.

Die Copolymere, welche mit dem Acenaphthen-verbrückten Diimin als Ligand dargestellt wurden weisen einen ähnliche, wenn auch nicht so stark ausgeprägte Struktur auf.

Auch anhand der Mikrostruktur können die Copolymere in zwei grobe Gruppen eingeteilt werden. Zum einen diejenigen, die Alkylverzweigungen aufweisen (CHEX: stark verzweigt, BUD: schwächer verzweigt) zum anderen Brücken, die zu „Multipllett-/Blockstrukturen“ führen (GLY: stark, BUD: schwach).

7.2.2.4 Molmassen

Die Bestimmung der Molmassen erfolgte viskosimetrisch. Das Copolymer, das mit [(2,6iPr₂Ph)₂GLY] hergestellt wurde, war nicht in Trichlorbenzol löslich, so daß keine Messung durchgeführt werden konnte. Die Probe von [(2tBuPh)₂GLY] hat sich nur z.T. gelöst, so daß der angegebene Wert fehlerbehaftet ist.

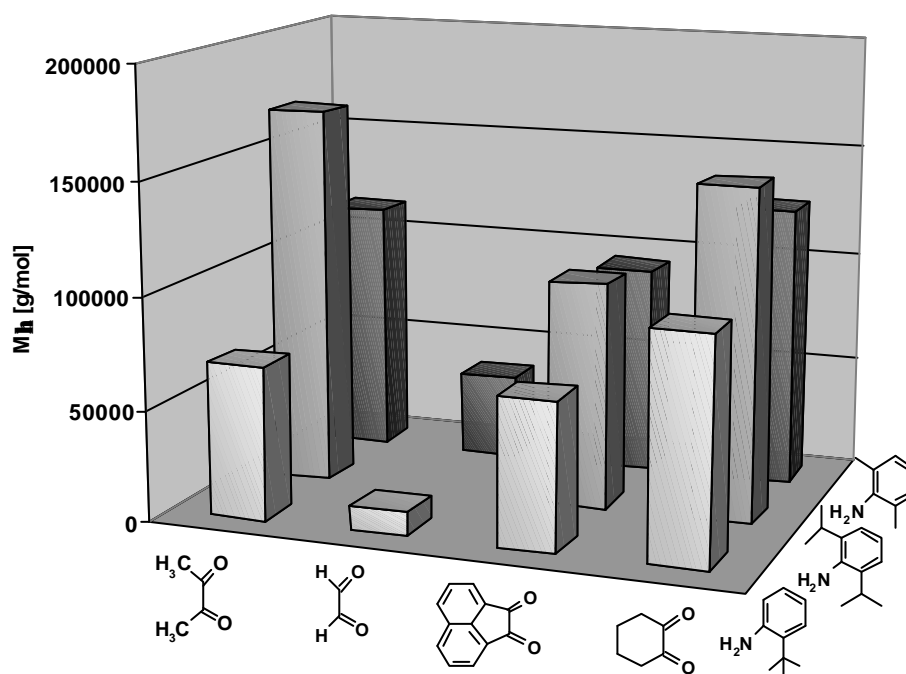


Abbildung 7.8: Molmassen M_n in g/mol für die Ethen/Norbornen-Copolymere aus dem Ligandenscreening.

Es werden Molmassen bis zu $M_n = 170\,000$ g/mol erreicht ($[(2,6iPr_2Ph)_2BUD]$). Es ist zu erkennen, daß die diisopropylsubstituierten Liganden etwas höhere Molmassen bei den Copolymeren erzielen als die dimethylsubstituierten Diimine, und diese deutlich höhere Werte erreichen als die mono*tert*butylsubstituierten.

Vergleicht man die Brücken, fallen als erstes die niedrigen Molmassen der Polymere, die mit den Ethan-verbrückten Komplexen dargestellt wurden, auf. Für die Polymere welche mit den Dimethyl-substituierten Katalysatoren dargestellt wurden, wird für alle Brücken im Vergleich zur Ethan-Brücke ein bis zu 3.5-facher Wert ermittelt. Die Polymere, welche mit den Cyclohexan- und Butan-2,3-verbrücketen Komplexen dargestellt wurden, weisen leicht höhere Molmassen als die Polymere auf, die mit der Acenaphthen-Brücke erzeugt wurden. Doch ist hier zu erkennen, daß die CHEX-Brücke zu höheren Molmassen führt, als dies bei der BUD-Brücke der Fall ist.

7.2.2.5 Aktivität

In Abbildung 7.9 sind die Aktivitäten der Katalysatorsysteme für die Screening-Versuche zusammengestellt. Die Aktivität ist auf die Konzentration des Palladiums bezogen.

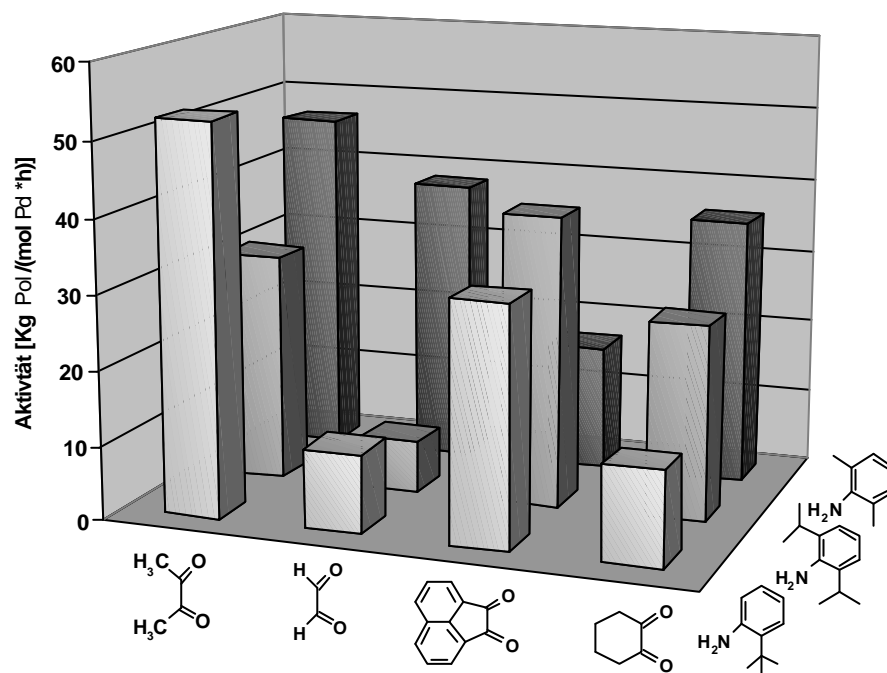


Abbildung 7.9: Aktivitäten für das Diimin-Liganden Screening für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Die Aktivitäten reichen von 7 ($[(2,6iPr_2Ph)_2GLY]$) bis 54 $kg_{Pol}/mol_{Pd}\cdot h$ ($[(2tBuPh)_2BUD]$), was bei den eingestellten Versuchsbedingungen Auswaagen von 0.5 bis 3.7 g entspricht. Eine

allgemeine Struktur-Wirkungsbeziehung ist für die Aktivitäten nicht zu erkennen. Für $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{AND}]$, $[(2,6\text{iPr}_2\text{Ph})_2\text{GLY}]$ und $[(2\text{tBuPh})_2\text{GLY}]$ fallen die relativ niedrigen Werte auf.

Ein Vergleich der Aktivität mit der von Metallocenen zeigt, daß die Diimin-Katalysatoren, bei gleichen Einbauraten, sich im großen und ganzen sehr ähnlich verhalten und Aktivitäten von $30 \text{ kg}_{\text{POI}}/\text{mol}_{\text{Pd}}\cdot\text{h}$ erreichen. Es ist allerdings zu beachten, daß Metallocene einen Molenbruch Norbornen im Ansatz von über 90 % benötigen, um zu gleichen Einbauraten zu gelangen. Hier liegt eine der Stärken dieser neuen Verbindungen.

7.2.2.6 Al/Pd-Verhältnis

In einer weiteren Versuchsreihe werden mit den Diimin-Liganden $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BUD}]$ Polymerisationsversuche durchgeführt, bei denen das Triethylaluminium zu Palladium Verhältnis variiert wird. In Abb. 4.9 werden die Aktivität und die Einbaurate X_N in Abhängigkeit des Aluminium zu Palladium Verhältnisses (TEA/Pd) wiedergegeben.

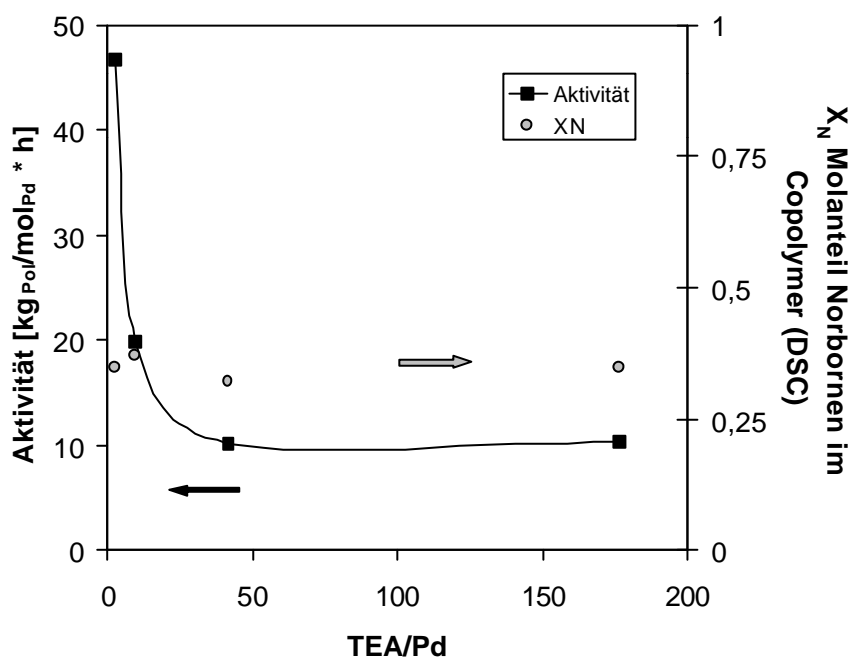


Abbildung 7.10: Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Copolymer (mittels DSC nach Fox bestimmt) und der Aktivität vom Aluminium/Palladium Verhältnis ($x_N = 33 \text{ mol } \%$).

Der Einbau von Norbornen ist weitgehend unabhängig vom TEA/Pd-Verhältnis und schwankt zwischen 32 und 37 mol % im Polymer.

Die Aktivität steigt zu kleinen TEA/Pd-Verhältnissen an. Ab einem TEA/Pd-Verhältnis von über 40 hingegen scheint die Aktivität auf einem Plateau von ca. 10 $\text{Kg}_{\text{Pol}}/\text{molPd}\cdot\text{h}$ zu verlaufen und somit von dem TEA/Pd-Verhältnis unabhängig zu sein.

Es ist ebenso möglich, MAO anstelle von TEA/Boran als Cokatalysator zu benutzen. Ein Vergleich der Aktivitäten für den Liganden [(2,6Me₂Ph)₂BUD] zeigt, daß bei ähnlichem Al/Pd-Verhältnis die Polymerisationsaktivität der aktiven Spezies verdoppelt werden kann, wenn man das Gegenion MAO benutzt. Dieser Zuwachs ist allerdings mit einem geringeren Einbau an Norbornen gekoppelt, was wiederum einen Hinweis auf die Größe der Koordinationssphäre für das Norbornen gibt, die geringer ist, wenn man MAO anstelle des kleineren TEA benutzt. In den ¹³C-NMR-Spektren ist erkennbar, daß die Mikrostruktur nicht von der Wahl des Cokatalysators abhängt. Eine Molmassensteigerung ist bei der Wahl des Triethylaluminiums als Cokatalysator zu verzeichnen.

Tabelle 7.7: Vergleich der Cokatalysatoren MAO und TEA für Diimin-Liganden in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

#	Cokat.	[Al] mol/l	Al/Pd	Aktivität [Kg _{Pol} /molPd·h]	T _g [°C]	X _N (DSC)	X _N (NMR)	M _n [g/mol]
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]-04	MAO	2.5·10 ⁻²	36	21.4	81	0.32	0.33	150000
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]-05	TEA	2.9·10 ⁻²	42	10.3	104	0.39	0.39	205000

Polymerisationsbedingungen: 7·10⁻⁴ mol/l Pd(acac)₂, 1.4·10⁻³ mol/l Boran, 3.5·10⁻¹ mol/l Norbornen, 6 bar Ethen, Reaktionsvolumen 200ml, T_p: 30 °C, t_p: 2h

7.2.3 Definierte Spezies

Mit Hilfe des Screenings konnten nun detaillierte Aussagen gemacht werden über die Parameter Aktivität, Einbaurate, Mikrostruktur und der Molmassen welche durch die unterschiedlichen Diimin-Liganden in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation erreicht werden. Ziel war es, ausgewählte Liganden, welche eine gute Polymerisationsaktivität aufwiesen, an ein alkyliertes Palladiumzentrum zu binden. Diese definierten Katalysatoren wurden dann für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation detaillierter untersucht.

Es wurden folgende Liganden als definierte Palladiumspezies synthetisiert:

[(2,6Me₂Ph)₂BUD] hohe Aktivität, gutes Einbauverhalten (X_N), mittlere Molmassen

[(2tBuPh)₂AND] gute Aktivität, hohes Einbauverhalten(X_N), geringe Molmassen

[(2,6*i*Pr₂Ph)₂CHEX] gute Aktivität, geringes Einbauverhalten (X_N), hohe Molmassen

7.2.3.1 Synthese der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden in einer zweistufigen Synthese dargestellt. In Abbildung 7.11 ist exemplarisch die Synthese des [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl dargestellt. Das Dichloro-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)palladium(II) wird mit Hilfe von Tetramethylzinn methyliert. In der zweiten Stufe wird der cod-Ligand gegen den Diiminliganden [(2,6Me₂Ph)₂BUD] ausgetauscht.

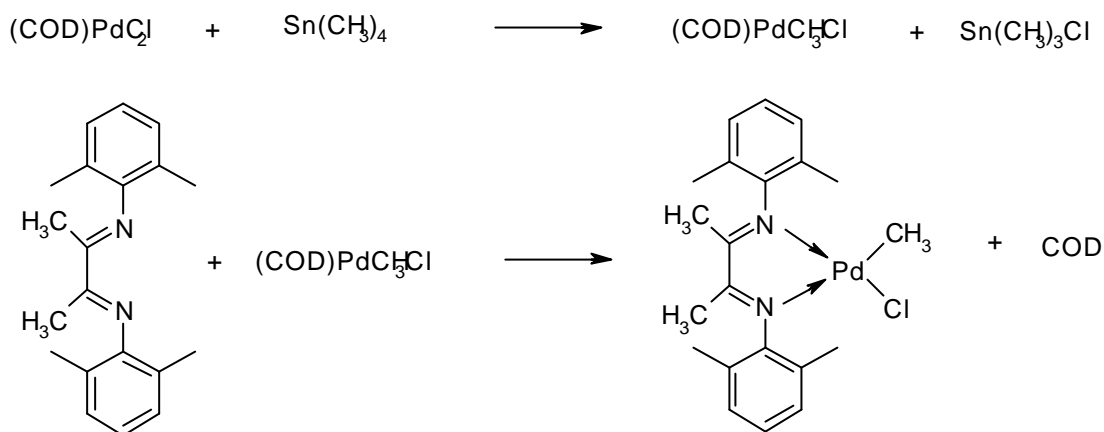


Abbildung 7.11: Darstellung des Katalysators [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl.

Die Reaktionen erfolgten in hohen Ausbeuten. Bei den Katalysatoren handelt es sich um orange-gelbe Feststoffe, die für einige Stunden luft- und hydrolyseunempfindlich sind. Diese Unempfindlichkeit ist ein weiterer Vorteil gegenüber den ausgesprochen empfindlichen und präparativ anspruchsvollen Metallocenkatalysatoren.

7.2.3.2 Polymerisationsbedingungen

Die Diimin-Palladiummethylchloride müssen, um eine freie Koordinationsstelle für das eintretende Olefin zu schaffen, aktiviert werden, d.h. daß das Chlor mittels einer Silberverbindung mit einem schwachen Gegenion, hier AgSbF₆, abstrahiert werden muß. Der Cokatalysator wird in einem leichten Überschuß zugegeben, um sicher zu stellen, daß der Katalysator vollständig aktiviert wird.

Es findet im Gegensatz zur Homopolymerisation des Norbornens keine Vorreaktion statt.

Tabelle 7.8: Polymerisationsbedingungen für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit den definierten Spezies.

[Katalysator]	1 - 4 · 10 ⁻⁴ mol/l
[AgSbF ₆]	1.5 - 5 · 10 ⁻⁴ mol/l
[Norbornen]	0 – 2.2 mol/l
[Ethen]	0 – 0.14 mol/l (0 - 6 bar)
T _P	30 °C
t _{Pol}	30 – 150 min
Reaktionsvolumen	200 ml
Lösungsmittel	Toluol

Die Polymerisationszeiten reichen von 30 bis 150 min, um die Umsätze unter 5 % zu halten, aber dennoch genug Polymer für eine aussagekräftige Analytik zu erhalten. Der Molenbruch x_N im Ansatz wird von 0 bis 1 variiert.

7.2.3.3 Vergleich definierte Spezies – Ligandenscreening

In der folgenden Tabelle werden die Polymere und Polymerisationsaktivität für je drei Diimin-Liganden aus dem Screening und als definierte Spezies aufgezeigt.

Tabelle 7.9: Vergleich der Versuchsergebnisse für ausgewählte Diimin-Liganden aus dem Screening und der resultierenden definierten Spezies

Ligand	Screening				Definierte Spezies [Ligand]PdMeCl			
	T _g [°C]	X _N (NMR)	M _η [kg/ mol]	Aktivität [kg _{Pol} /mol Pd* ^h]	T _g [°C]	X _N (NMR)	M _η [kg/ mol]	Aktivität [kg _{Pol} /mol Pd* ^h]
[(2,6Me ₂ Ph) ₂ BUD]	91	0.41	114	47	100	0.39	280	50
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ AND]	138	0.52	75	32	68	0.28	42	20
[(2,6iPr ₂ Ph) ₂ CHEX]	n.b.	0.22	150	26	93	0.32	22	11

Reaktionsbedingungen: T_P: 30 °C, t_{Pol}: 30 min, x_N : 0.33, sonst Bedingungen wie beim Screening (s. Tabelle 7.5) und bei den definierten Spezies (s. Tabelle 7.8)

Für den Liganden [(2,6Me₂Ph)₂BUD] stimmen die Einbauraten und die Aktivität sehr gut überein, allerdings verdoppelt sich bei der definierten Spezies die Molmasse und der Glasübergangspunkt variiert. Für die beiden anderen Liganden ist zwar bei den Aktivitäten

der gleiche Trend zu erkennen, doch weichen die restlichen Daten zum Teil recht weit voneinander ab. Mögliche Gründe hierfür sind sicherlich die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. So ist es beim Screening möglich, daß das Metallzentrum nicht über beide Stickstoffe eines einzelnen Diiminliganden komplexiert wird, sondern sich eine Stickstoff-Metallbindung löst und sich somit der Stickstoff eines weiteres Diimin anlagern kann. Die daraus resultierende Koordinationssphäre ist demnach eine andere. Bei den isolierten Spezies geht man davon aus, daß während der Polymerisation der Diiminligand immer mit beiden Stickstoffatomen das Palladium chelatisiert.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen könnten die unterschiedlichen Arten der Aktivierung sein, da das Aluminiumalkyl im Screeningversuch prinzipiell weitere Reaktionen eingehen kann.

7.2.3.4 Copolymerisationsverhalten

Für die Katalysatorsysteme $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BUD}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$, $[(2\text{tBuPh})_2\text{AND}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$ und $[(2,6\text{iPr}_2\text{Ph})_2\text{CHEX}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$ wurde jeweils ein Ethen/Norbornen-Copolymerisationsdiagramm ermittelt. Die Ethenkonzentration wird innerhalb der Copolymerisationsreihe konstant gehalten (Ausnahme $x_{\text{N}}: 0.67$ 3.1 bar (0.07 mol/l) Ethen und $x_{\text{N}}: 0.9$ 1 bar (0.12 mol/l) Ethen) und die Norbornenkonzentration variiert. Dabei wird angenommen, daß sich die Löslichkeit des Ethens in Toluol durch das Vorliegen des Norbornes nicht verändert wird. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

[(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl:

Tabelle 7.10: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl bei 30 °C, [Pd]: 1.1·10⁻⁴ mol/l.

#	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Pd} ·h]	Umsatz [%]	T _g [°C]	M _η [g/mol]	t _P [h]
BUD7	0	0	1.1	-	-73	135000	2
BUD9	0.05	0.12	2.4	2	-	10100	2.5
BUD5	0.13	0.32	12.7	2	73	73300	0.5
BUD1	0.33	0.41	21.7	3	112	27900	1
BUD4	0.50	0.45	50.9	4	125	468500	1
BUD3	0.67	0.47	15	1	124	177000	1
BUD6	0.89	0.57	15	1	165	360000	1
BUD14	0.92	0.59	1.8	0.1	-	-	2
BUD8	1	1	3.6	1	-	-	1.5

[(2tBuPh)₂AND]PdMeCl:

Tabelle 7.11: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl bei 30 °C, t_P: 1h.

#	Kat. [mol/l]	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Pd} ·h]	Umsatz [%]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
AND9	4·10 ⁻⁴	0	0	8,1	-	-67	12973
AND 7	4·10 ⁻⁴	0.11	0,12	2	4.6	-3	39311
AND1	1·10 ⁻⁴	0.33	0,28	20	1.7	68	-
AND5	2·10 ⁻⁴	0.50	0,39	38	4.5	92	64090
AND4	2·10 ⁻⁴	0.67	0,44	20,8	2.8	122	17000
AND8	4·10 ⁻⁴	0.91	0,53	21,4	2.3	158	12192

[(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl:

Tabelle 7.12: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl bei 30 °C, t_p: 1h.

#	Kat. [mol/l]	x _N	X _N	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Pd} ·h]	Umsatz [%]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
CHEX6	3.1·10 ⁻⁴	0	0	18.5	-	-65	74200
CHEX8	2.4·10 ⁻⁴	0.11	0.23	12.5	8.4	-	335748
CHEX2	1.6·10 ⁻⁴	0.33	0.32	10.9	1.7	93	405000
CHEX1	2.0·10 ⁻⁴	0.50	0.39	8.3	1.0	113	673063
CHEX3	2.8·10 ⁻⁴	0.67	0.44	4.5	1.5	120	150000
CHEX5	3.1·10 ⁻⁴	0.90	0.42	2.5	0.3	133	

Für die Eigenschaften der Copolymere ist der Anteil des Comonomers im Polymer von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden kann über die Copolymerisationsdiagramme die unterschiedliche Tendenz abgeschätzt werden, wie Norbornen von den einzelnen Katalysatoren in das Polymer eingebaut wird.

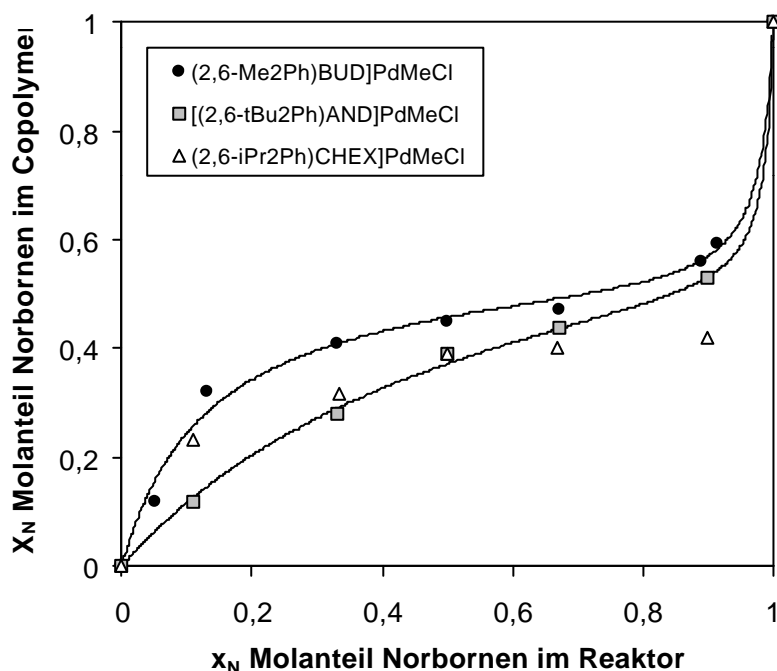


Abbildung 7.12: Copolymerisationsdiagramm der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl, [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl und [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl bei 30 °C in Toluol(Linie gibt Anpassung nach MKI wieder).

Von den untersuchten Systemen baut der Katalysator [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl Norbornen am besten ein. Der Katalysator [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl baut das Comonomer bis zu einem Molanteil von x_N : 0.5 besser ein als der Katalysator [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl. Dieser Trend kehrt sich aber bei Molenbrüchen über x_N : 0.5 um. Auffällig ist, daß alle Katalysatoren im Bereich von x_N : 0.2 bis x_N : 0.9 tendenziell an die 50 mol% Norbornen in das Copolymer einbauen. Somit wird schon bei kleinen Mengen Norbornen im Ansatz ein hoher Einbau in die Copolymerkette beobachtet. Dies ist im Vergleich zu den Metallocenen, welche erst bei Molanteilen Norbornen von weit über 90% im Ansatz über 50 mol% in die Kette einbauen, ein entscheidender Vorteil. Als Erklärung hierfür kann die bevorzugte Anlagerung des Norbornens aufgrund seiner deutlich höheren Lewis-Basizität im Vergleich zum Ethen herangezogen werden. Ebenso besteht bei den elektronenreicheren Katalysatoren der späten Übergangsmetalle die Möglichkeit der „ π -back-donation“ durch das Pd-Zentrum, welches zu einer bevorzugten und stabileren Anlagerung des Norbornens führt.

7.2.3.5 Mikrostruktur der Copolymere

Vergleicht man die ¹³C-NMR-Spektren der erhaltenen Copolymere, lassen sich keine signifikanten Unterschiede für die einzelnen untersuchten Katalysatoren erkennen.

Die Mikrostruktur der erhaltenen Copolymere sind somit untereinander sehr ähnlich. Als Beispiel seien hier ¹³C-NMR-Spektren der Ethen/Norbornen-Copolymere für den Katalysator [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl gezeigt.

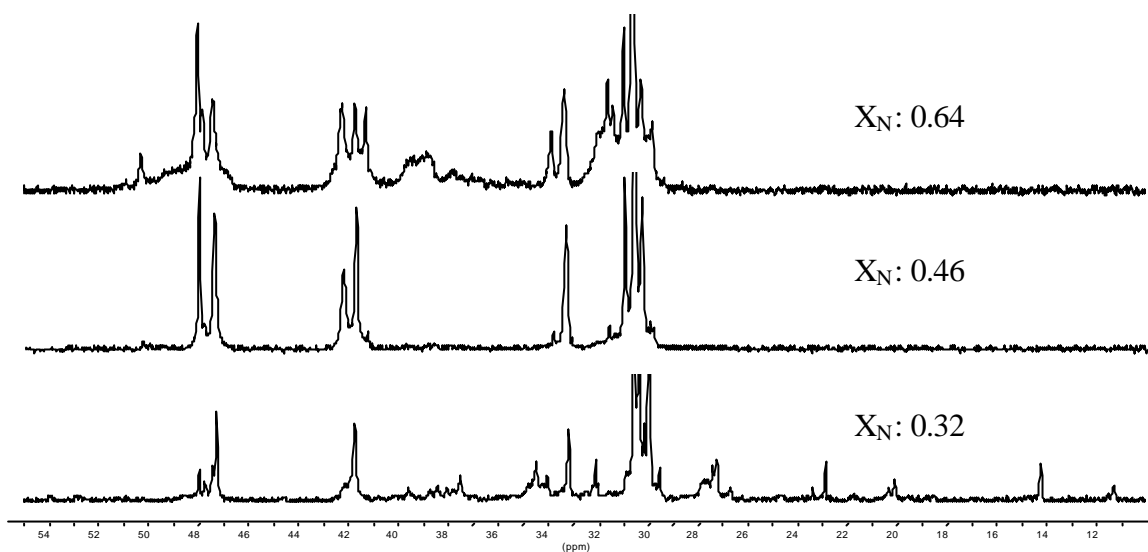


Abbildung 7.13: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren unterschiedlicher Norborneneinbaurate (X_N : 0.32 (x_N : 0.05), 0.46 (0.5) und 0.64 (0.89)) hergestellt mit $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BUD}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$ in Toluol bei $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei geringen Norbornen-Molanteil im Ansatz, d.h. bei niedrigem x_N , sind Alkylverzweigungen in der CH_2 -Kette zu erkennen. Je höher die Einbauraten werden, desto geringer werden die Intensitäten der Signale, die auf diese Verzweigung zurückzuführen sind.

Die Norbornensignale verändern sich bei höheren Einbauraten. Im Signalbereich A ist bei X_N : 0.32 noch das intensivste Signal bei 47.3 ppm, bei höheren Einbauraten wächst aber das Signal bei 48.05 ppm. Beide Signale lassen sich alternierenden Sequenzen zuordnen und die Entwicklung der Signalintensitäten sind schon bei Metallocenkatalysatoren beobachtet worden.¹⁰⁰ Ebenso ist im Signalbereich B zu erkennen, daß das Signal bei 42.2 ppm gegenüber dem Signal bei 41.8 ppm anwächst (ebenfalls alternierende Sequenzen).

Ab einer Einbaurate von $X_N = 0.46$ ($x_N = 0.5$) sind Norbornenblockstrukturen zu erkennen (*rac*-Blöcke bei 50.3, 41.2 und 33.75 ppm). Des weiteren wird bei höheren Einbauraten ($X_N = 0.64$) im Bereich von 36 bis 40 ppm die gleiche Signalstruktur wie schon bei den Ethanverbrückten Liganden im Screening beobachtet (vgl. Abbildung 7.6). Auch hier sind die Signale im Bereich A und D scheinbar von sehr breiten Signalbergen überlagert. Diese Signale ähneln sehr den ^{13}C -NMR-Spektren von Polynorbornen und werden langen Norbornenblöcken zugeordnet.

Es stellt sich also auch hier die Frage der Homogenität der Polymere, d.h. ob neben Copolymeren bei sehr niedrigen oder sehr hohen Molenbrüchen an Norbornen im Ansatz auch die Homopolymere entstehen.

7.2.3.6 Alkylverzweigungen in den Copolymeren

Auf die verzweigten Homopolymere des Ethens wird im nächsten Kapitel eingegangen werden. Es überrascht daher nicht, daß die Copolymeren bis zu einer gewissen Einbaurrate an Norbornen Alkylseitenkettenverzweigungen aufzeigen. Die Zuordnung der Verzweigungen erfolgt dabei nach den chemischen Verschiebungen in wie in Abbildung 7.14 gezeigt.¹¹²

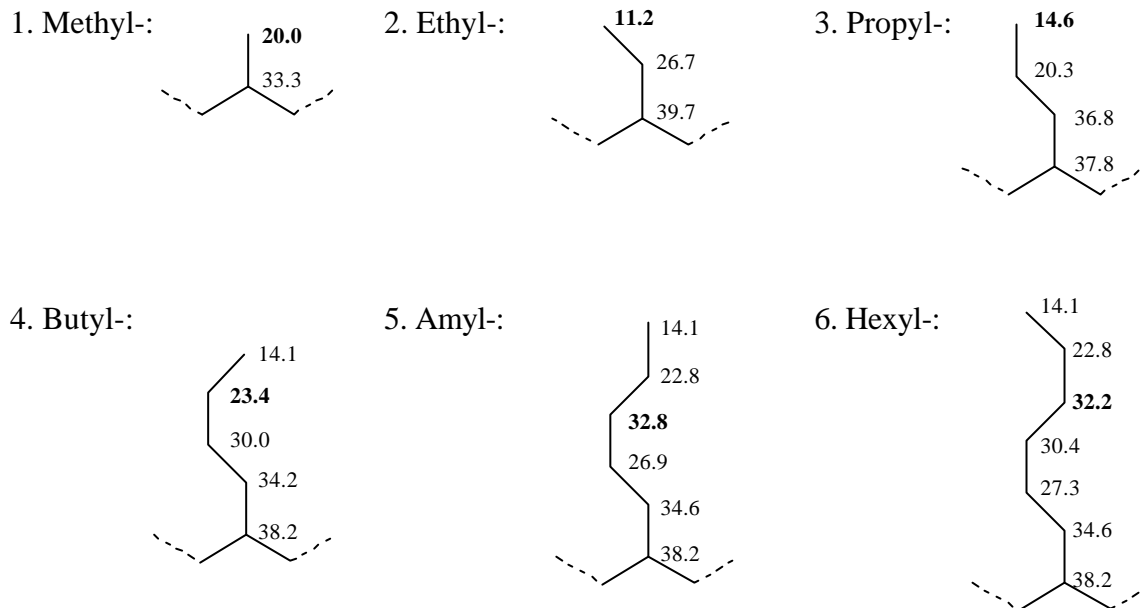


Abbildung 7.14: chemische Verschiebungen der Verzweigungen im ^{13}C -NMR-Spektrum in ppm (Zur Bestimmung der Verzweigungsanzahl werden die Intensitäten der fettgedruckten Signale verwendet.).

Es gibt z.Zt. mehrere Ansätze, den Verzweigungsgrad dieser Polymere zu bestimmen.^{34 113} Hier sei die Definition von Brookhart genannt, welche den Grad der Verzweigung als die Anzahl der Verzweigungen pro Methylen ($-\text{CH}_2-$)-Gruppen in der Polyethenkette und den Verzweigungen beschreibt.

In der folgenden Tabelle und Abbildungen sind die Anzahl der Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome für die drei untersuchten Diimin-Katalysatoren aufgezeigt.

Tabelle 7.13: Verteilung der Alkylverzweigungen im Ethenhomo- und Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornenanteil hergestellt mit [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl/AgSbF₆, [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl/AgSbF₆ und [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl /AgSbF₆ in Toluol bei 30 °C (mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie).

#	x_N	X_N	Methyl-	Ethyl-	Propyl-	Butyl-	Amyl-	Hexyl-
			Verzweigung					
BUD7	0	0	22.3	21	0	7.6	2.9	39
BUD9	0.05	0.12	16.6	7.2	0	2.9	0	22.8
BUD5	0.13	0.32	2.3	0.8	0	0	0	6.9
BUD2	0.33	0.41	0	0	0	0	0	10.2
AND9	0	0	30.4	16.5	3.3	8	2.2	30.8
AND7	0.11	0,12	13	2.5	0	1.7	0	16.1
AND1	0.33	0,28	2	0	0	0	0	4.3
CHEX6	0	0	26.9	18.6	2.1	8.9	0.3	36.8
CHEX8	0.11	0.23	6.1	3.5	0	0	0	7.4
CHEX2	0.33	0.32	1.9	0	0	0	0	6.5

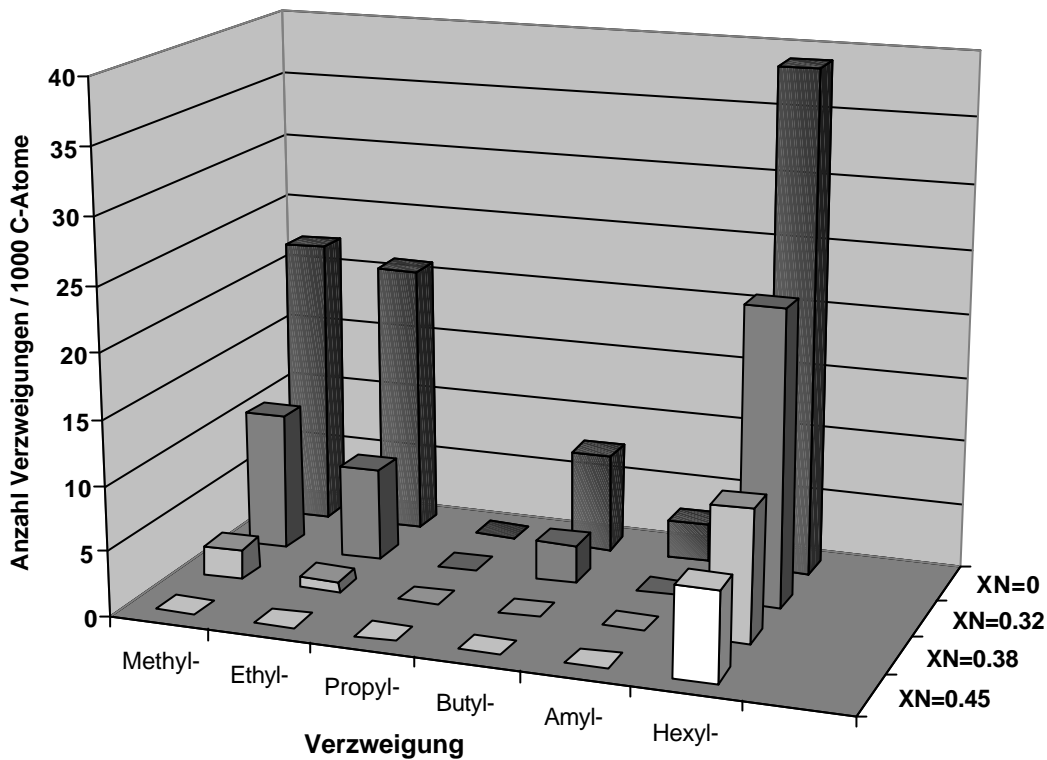


Abbildung 7.15: Verteilung der Alkylverzweigungen im Ethenhomo- und Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornenanteil, hergestellt mit $[(2,6\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{BUD}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$ in Toluol bei 30 °C.

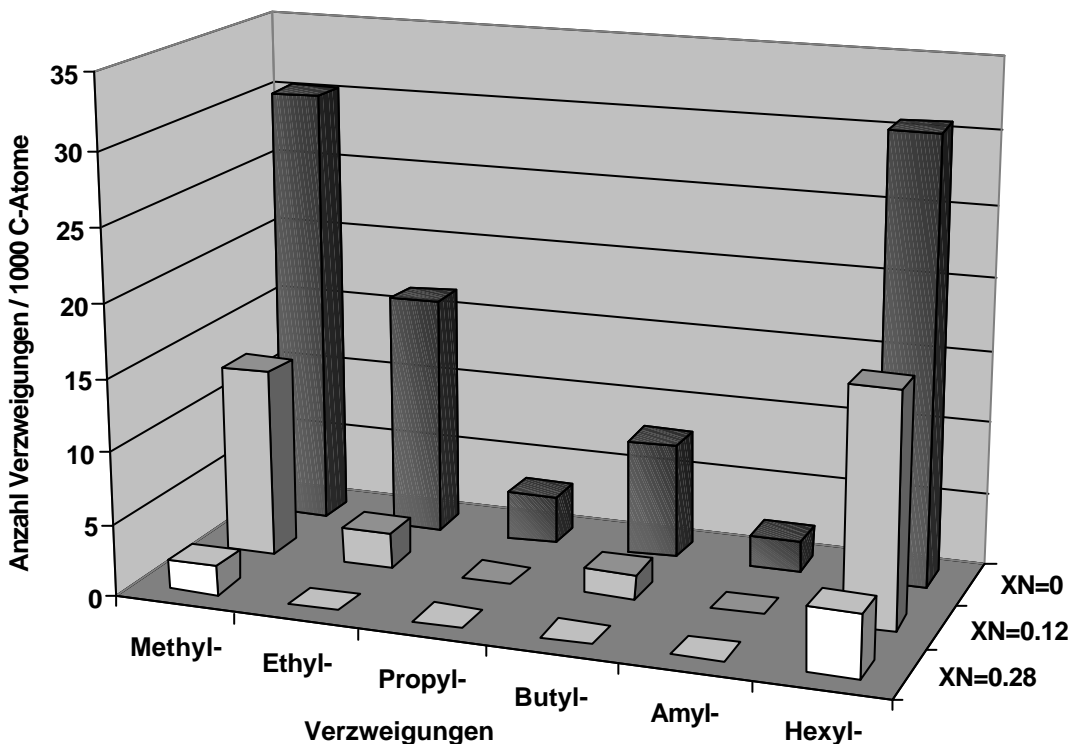


Abbildung 7.16: Verteilung der Alkylverzweigungen im Ethenhomo- und Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornenanteil, hergestellt mit $[(2t\text{BuPh})_2\text{AND}]\text{PdMeCl}/\text{AgSbF}_6$ in Toluol bei 30 °C.

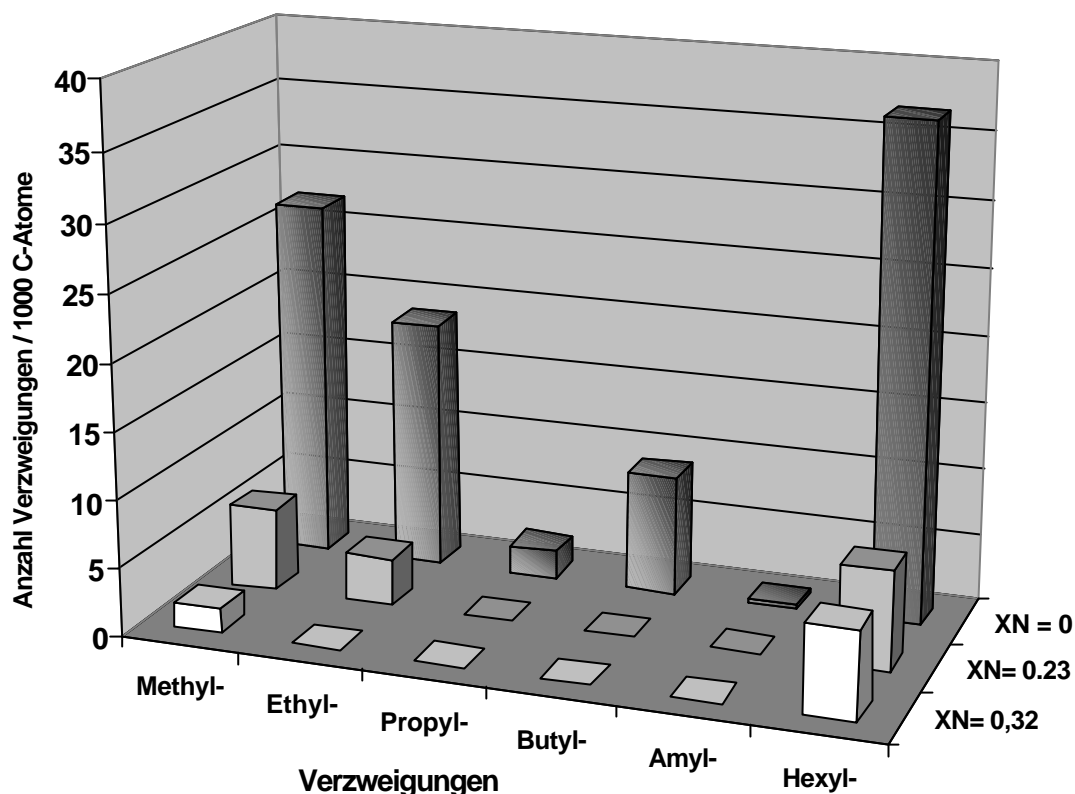


Abbildung 7.17: Verteilung der Alkylverzweigungen im Ethenhomo- und Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norbornenanteil, hergestellt mit $[(2,6iPr_2Ph)_2CHEX]PdMeCl/AgSbF_6$ in Toluol bei 30 °C.

Die Anzahl der Alkylverzweigungen nimmt mit steigendem Norbornengehalt im Copolymer stark ab. Auffällig ist, daß bei den Copolymeren die Alkylverzweigungen Methyl-, Ethyl- und Hexylverzweigungen vermehrt auftreten. Ebenso tritt die Butylverzweigung verstärkt auf, womit gradzahlige Verzweigungen, abgesehen vom Methyl, klar bevorzugt werden. Es treten so gut wie keine Amylverzweigungen in den Copolymeren auf. Mit steigendem Norbornenanteil verschwinden die Verzweigungen immer in der Reihenfolge: Amyl > Propyl > Butyl > Ethyl > Methyl > Hexyl.

Brookhart¹¹⁴ nennt zwei Mechanismen, mit denen die hohe Anzahl an Ethyl- und Butylverzweigungen bei Pd-Katalysatoren erklärt werden kann. Dies kann zum einen an der bevorzugten Bildung von α -Olefinen während der Polymerisation und deren späteren Einbau in die Polymerkette sein, zum anderen wird der Mechanismus herangezogen, der auch für die Hyperverzweigungen verantwortlich ist.

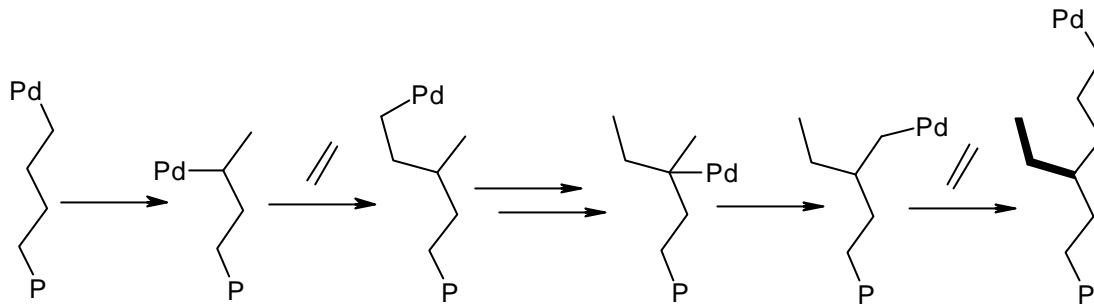


Abbildung 7.18: Mechanismus für die mögliche Bildung von gradzahligen Verzweigungen (dicke Bindung) nach Literatur¹¹⁴.

Wie in Abbildung 7.18 gezeigt, wandert der Katalysator (hier repräsentiert durch das Zentralatom) entlang der Polymerkette und bildet unter Insertion von Ethen eine Ethylseitenkette. Wandert der Katalysator nun vom tertiären Kohlenstoffatom nicht die Hauptkette nach unten, sondern bevorzugt zum oberen, primären Kohlenstoffatom, führt eine weitere Insertion von Ethen zur Fortsetzung der Kette und somit zu einer gradzahligen Verzweigung.

Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen zur Homopolymerisation des Ethens mit den oben genannten Katalysatoren und lassen sich auf den gleichen Ursprung zurückführen (s. Kapitel 7.2.3.10).

Eine Analyse der Mikrostruktur auf Basis von Triaden oder Diaden ist nicht möglich, da keine eindeutige Zuordnung der NNN-Triade bekannt ist. Eine Berechnung der Diadenverteilung ist unter der Voraussetzung möglich, daß nur Norbornenzweierblöcke ($NNN = 0$) auftreten.¹⁰⁰ Diese Voraussetzung kann aufgrund der Signale im Bereich zwischen 34 und 40 ppm, welche wahrscheinlich längeren Norbornensequenzen zugeordnet werden müssen, nicht eingehalten werden.

7.2.3.7 Aktivität

Die Aktivität gibt an, wieviel Polymer (kg) pro Zeiteinheit (h) und Katalysator (mol_{Pd}) gebildet wird. Sie wird über die Reaktionszeit gemittelt und berücksichtigt weder die einzelnen Monomerkonzentrationen noch die Konzentration der Katalysatorspezies mit unterschiedlich terminierten Polymerketten, noch die Zusammensetzung des Copolymers. Daher ist die Aktivität nur ein Maß für die technische Anwendung des Katalysators. Es ist ebenfalls zu beachten, daß im „semi-Batch“-Verfahren polymerisiert worden ist, d.h. das nur Ethen nachdosiert werden konnte und sich somit das Monomerverhältnis während der Polymerisation ständig geändert hat.

Im Folgenden werden die Aktivitäten für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation der drei definierten Spezies verglichen.

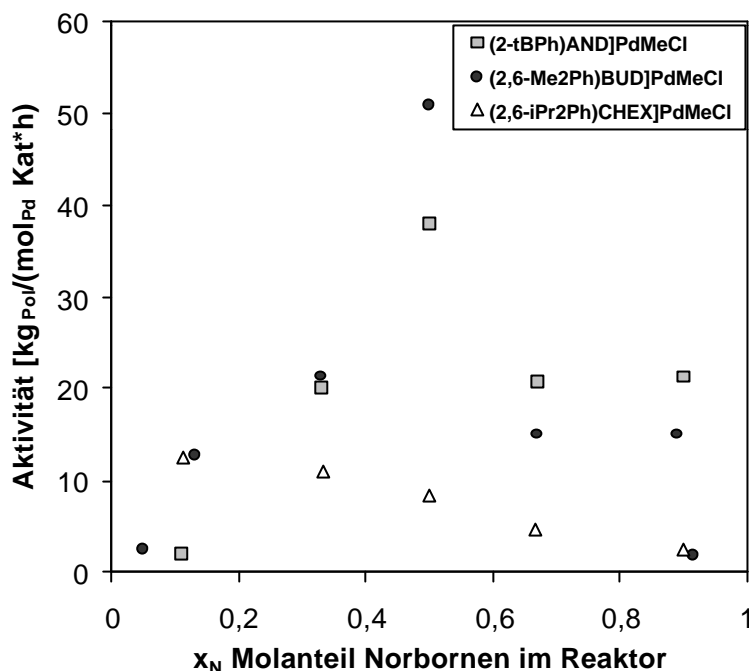


Abbildung 7.19: Aktivitätsvergleich der drei Diimin-Katalysatoren bei der Ethen/Norbornen-Copolymerisation (Werte aus Tabelle 7.10, Tabelle 7.11 und Tabelle 7.12).

Anhand der Aktivität lassen sich die Katalysatoren in zwei Gruppen einteilen. Die Katalysatoren [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl und [(2tBu₂Ph)₂AND]PdMeCl weisen ein Aktivitätsmaximum bei einem Norbornenanteil x_N : 0.5 auf, womit die Aussage bekräftigt wird, daß es sich bei der Polymerisation um eine tendenziell alternierende Copolymerisation handelt. Werden diesen Katalysatoren die Monomer im Verhältnis von 1 zu 1 angeboten, erreichen diese die besten Umsätze. Verändert man den Monomergehalt im Ansatz zu Gunsten eines der beiden Monomere, fällt die Aktivität ab. Der [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl erweist sich als der aktivste der untersuchten Katalysatoren, was auf die kleinen Methylsubstituenten am Anilin zurückzuführen ist. Bei dem *tert*Butyl-substituierten Katalysator können sich durch die Einfachsubstitution am Anilin die *tert*Butylgruppen aus der Koordinationssphäre herausdrehen und somit für das sterisch anspruchsvollere Norbornen Platz machen.

Ein anderes Bild ergibt sich für den [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl-Katalysator mit der geringsten Aktivität. Hier fällt die Aktivität mit zunehmendem Norbornenanteil in der Reaktionsmischung stetig ab, was sich mit dem verhältnismäßig großen *iso*Propyl-Substituenten erklären läßt, die den Koordinationsraum für das Norbornen sehr stark einengen

können. Es bedarf daher immer erst der Koordination eines weiteren Ethenmoleküls, um Platz zu schaffen für ein Norbornenmolekül. Daher ist es auch nicht möglich, ein Copolymer mit einem Norbornenanteil von über 50 mol% zu erhalten.

7.2.3.8 Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen von Ethen/Norbornen-Copolymeren steigen mit zunehmendem Norbornenanteil im Copolymer an. Es ist somit auch möglich anhand der Glasübergangstemperaturen die Einbaurate der Copolymere zu bestimmen, was besonders für unlösliche Copolymere von besonderem Interesse ist. Beulich hat nach der Methode von Fox¹⁰, die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Gewichtsanteil des Comonomers untersucht und die resultierende Geradengleichung für das Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (MeCpFlu) aufgestellt.

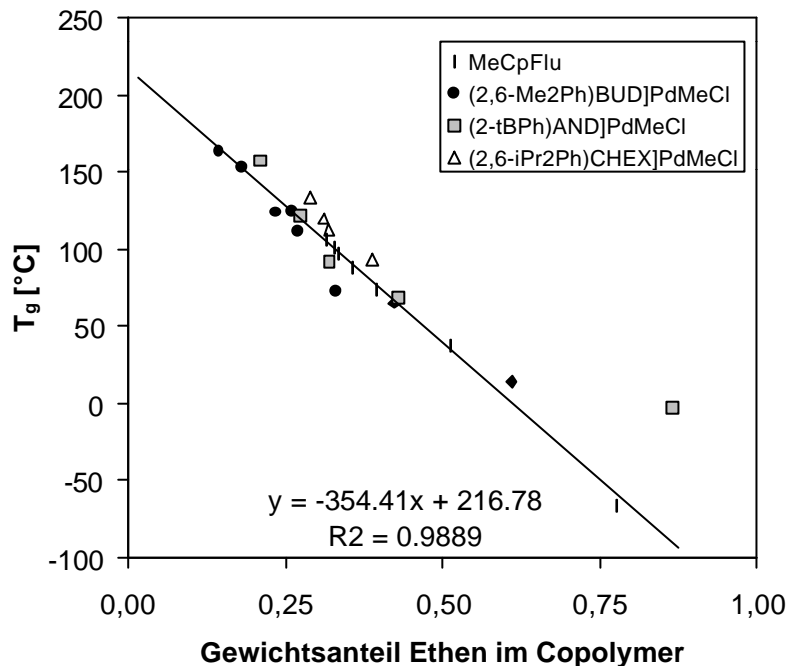


Abbildung 7.20: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Ethengewichtsanteils bei Ethen/Norbornen-Copolymeren hergestellt mit dem Metallocen MeCpFlu, und den drei Diimin-Katalysatoren. Die Ausgleichsgerade wurde für die Copolymere bestimmt, die mit MeCpFlu hergestellt wurden.

Es ist klar zu erkennen, daß im Bereich kleiner Ethen-Einbauraten, also den Norbornenreichen Copolymeren, die Korrelation nach Fox und die von Beulich gefundene Ausgleichsgerade zutreffen. Hingegen gibt es bei den mit Pd-Diimin-Katalysatoren dargestellten Copolymeren, die wenig Norbornen enthalten, gravierende Abweichungen. Dies ist auf die gefundenen Alkylseitenkettenverzweigungen zurückzuführen. Ebenso würde die

Ausgleichsgerade einen Glasübergangspunkt für das PE von -134 °C ergeben. Aufgrund der stark verzweigten Struktur dieser Polymere findet sich dieser aber um ca. 70 °C erhöht. Diese Erhöhung beruht auf der Beeinträchtigung der Kettenbeweglichkeit.¹¹⁵

7.2.3.9 Molmassen

Das physikalische und mechanische Verhalten von Polymeren steht im Zusammenhang mit deren relativen Molmassen. So genügen Polymere erst ab einer bestimmten Molekülmasse technischen Ansprüchen bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und hohe Dehnung bis zum Bruch. Neben der Molmasse bestimmt auch die Molmassenverteilung, bzw. deren Einheitlichkeit die Polymereigenschaften. Diese wird durch die Art des Katalysators und die Abbruch- und Wachstumsreaktionen bestimmt. Durch homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte Polymere weisen eine Verteilung von $M_w/M_n = 2$ auf. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt nach verschiedenen Methoden, wobei meistens die Knäuelgröße detektiert wird und dann mit Hilfe von Kalibrierungen die Molmasse berechnet werden kann.

Die intrinsische Viskosität der Copolymere wurde mittels Viskosimetrie in Dekalin bei 135 °C bestimmt. Daraus wurden die Molmassen mit den Mark-Houwink-Konstanten für ein streng alternierendes Ethen/Norbornen-Copolymer berechnet. Des Weiteren wurden Polydispersitäten und Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135 °C bestimmt, die mit Mark-Houwink-Konstanten für Polyethen berechnet wurden. Die Molmassen des Polynorbornens wurden mit Mark-Houwink-Konstanten für PS berechnet. Die oft sehr schmalen Molmassenverteilungen liegen in der Art der Detektion begründet und sind kein Hinweis auf eine „lebende“ Polymerisation.

Da die alternierende Ethen/Norbornen-Copolymeren unter diesen Bedingungen nicht vollständig gelöst werden konnten, geben die Werte für diese Polymere nur die untere Grenze der Molmasse an. Beide Methoden geben die wahren Molmassen nicht wieder, da keine Mark-Houwink-Konstanten für die Copolymere bekannt sind. Solange es sich nicht um Polymergemische handelt, sind die Werte der Viskosimetrie genauer. In der folgenden Abbildung ist das viskosimetrisch bestimmten Molmassen dargestellt.

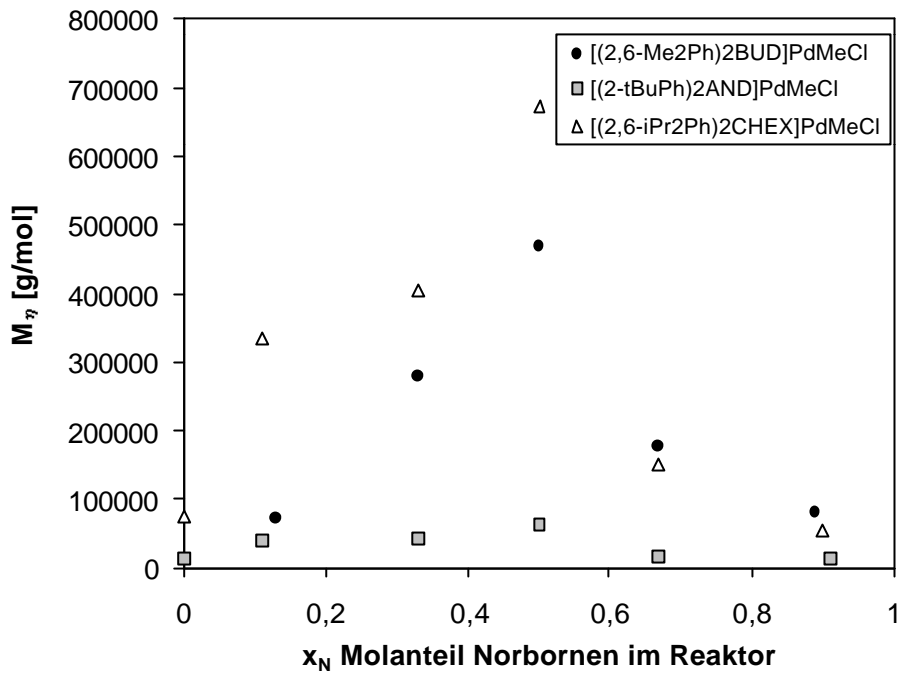


Abbildung 7.21: Molmassen in Abhängigkeit des Norbornenanteils im Ansatz für Ethen/Norbornen-Copolymere welche mit verschiedene Diimin-Katalysatoren bei 30 °C in Toluol dargestellt wurden.

Es ist zu erkennen, daß die höchsten Molmassen bei 0.5 mol % Norbornen im Ansatz erreicht werden. Es scheint sich ebenso wie bei den Aktivitäten zu bestätigen, daß die Katalysatoren bei einem Molanteil der Monomere von 50 % am produktivsten sind.

Es ist ein z.T. rapider Abfall der Molmassen zu tieferen und höheren Norbornenanteilen zu erkennen. Die höchste Molmassen über den gesamten Copolymerisationsbereich liefert [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl mit 675000 g/mol, gefolgt von [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl Wert. Der Katalysator [(2tBu₂Ph)₂AND]PdMeCl liefert die geringsten Molmassen (< 100000 g/mol). Versucht man nun die Geometrie der Katalysatoren mit den Molmassen zu korrelieren, scheinen die verdrillten Brücken die höheren Molmassen zu liefern, was auch schon aus dem Screening ersichtlich war.

7.2.3.10 Polyethylen

Es ist seit langem bekannt, daß Pd-Diimin-Katalysatoren Ethen zu polymerisieren vermögen.³³

Tabelle 7.14: Ergebnisse der Homopolymerisation von Ethen mit Diimin-Palladium-Komplexen/ AgSbF₆, 6 bar Ethen in 200 ml Toluol bei 30 °C.

#	Kat. [mol/l]	Aktivität [kg _{pol} /mol _{pd} ·h]	T _g [°C]	M _n [g/mol]	Verzweigung [pro 1000 C]	t _p [h]
BUD07	1.1·10 ⁻⁴	1.1	-73.4	135000	91	1
AND09	4.0·10 ⁻⁴	8.1	-67.5	130000	92	2
CHEX06	3.0·10 ⁻⁴	18.5	-64.6	74200	85	1
PYR-Z1 ^a	5.0·10 ⁻⁷	4800	n.b.	500000	11	1.5

a: PE dargestellt mit [(2tBuPh)₂AND]NiBr₂, 3.4 bar Ethen, MAO/Ni: 10000 T_p: 30°C, t_p: 90 min, V_p: 400 ml Toluol

Es entstehen hochverzweigte Polyethylene (LDPE), die sich in ihren Eigenschaften sehr ähneln. Der Verzweigungsgrad, auf den auch der für PEs hohe Glasübergangspunkt zurückzuführen ist, ist in den Abbildung 7.15, Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17 dargestellt.

Die zum Vergleich angeführte Polymerisation mit dem Katalysatorsystem [(2tBuPh)₂AND]NiBr₂/MAO (PYR-Z1) unterscheidet sich von dem System [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl/AgSbF₆ (AND09) in der Art des Cokatalysators und in der Wahl des Zentralatoms. Sicherlich hat die Art der Aktivierung einen Einfluß auf die Verzweigungsdichte wie auch von Pyrlík et al.¹¹⁶ gefunden, doch soll hier nur gezeigt werden, daß mit den Nickel-Diiminkatalysatoren eine sehr viel geringere Verzweigungsdichte erreicht wird. Ebenso sind diese Katalysatoren viel aktiver und erzielen höhere Molmassen.

7.3 Palladium-Diphosphin-Katalysatoren

In dem vorangehenden Kapitel wurde die Ethen/Norbornen-Copolymerisation u.a. mit schwach koordinierenden Diimin-Liganden, welche im Überschuß zur Palladiumspezies eingesetzt werden, untersucht.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Ethen/Norbornen-Copolymeren besteht im Einsatz von stark koordinierenden Liganden, wie z.B. Diphosphino-Verbindungen, welche im Verhältnis 1 : 1 zum Metall verwendet werden können. Hierbei wird als Cokatalysator MAO eingesetzt.

7.3.1 Diphenylphosphino-palladiumdichlorid (dppePdCl₂)

Wie schon anhand der Hydrovinylierung in Kapitel 2 gezeigt, ist es möglich, mit späten Übergangsmetallen, welche Phosphinliganden tragen, Ethen und Norbornen miteinander zu verknüpfen. Ausgehend vom Patent der BFGoodrich Company aus dem Jahr 1998 wurde das kommerziell erhältliche dppePdCl₂ für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht.

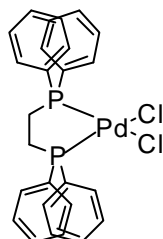


Abbildung 7.22: Diphenylphosphino-Palladiumdichlorid (dppePdCl₂).

Die Koordinationsphäre um das Palladium ist quadratisch-planar. Zur Alkylierung und Schaffung einer freien Koordinationsstelle kann MAO verwendet werden.

7.3.1.1 Copolymerisationsverhalten

Die Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit dppePdCl₂/MAO sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Es gelten die gleichen Voraussetzungen wie für die Copolymerisation mit den Diimin-Katalysatoren (vergl. 7.2.3.4).

Tabelle 7.15: Ergebnisse der Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit dppePdCl₂/MAO bei 30 °C in Toluol, [Pd]: 1·10⁻⁴ mol/l, Al/Pd: 130, [Norbornen]: 0 – 2.2 mol/l, [Ethen]: 0 – 0.14 mol/l (0 – 6 bar), t_p: 2 h, Reaktionsvolumen: 200 ml.

#	x _N	X _N ^a (meso-Anteil)	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Pd} *h]	Umsatz [%]	T _g [°C]	M _η [g/mol]
dppe23	0	0	0.1	0.1	-	
dppe19	0.11	0.55 (0.40)	55.4	2.1	11	2881
dppe15	0.33	0.54 (0.45)	137.9	23.5	78.8	5640
dppe09	0.50	0.52 (0.53)	96.75	9.6	89.7	8100
dppe27	0.58	0.51 (0.54)	56	6.5	101	8650
dppe14	0.67	0.5 (0.52)	36	4.8	118.2	9298
dppe28	0.89	0.51 (0.62)	12.5	3.8		8605
dppe20	1	1	0.1	0.7		

a: berechnet nach Formel 5.1

Die Einbaurrate wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nach Formel 5.1 ermittelt. Das daraus resultierende Copolymerisationsdiagramm sieht wie folgt aus:

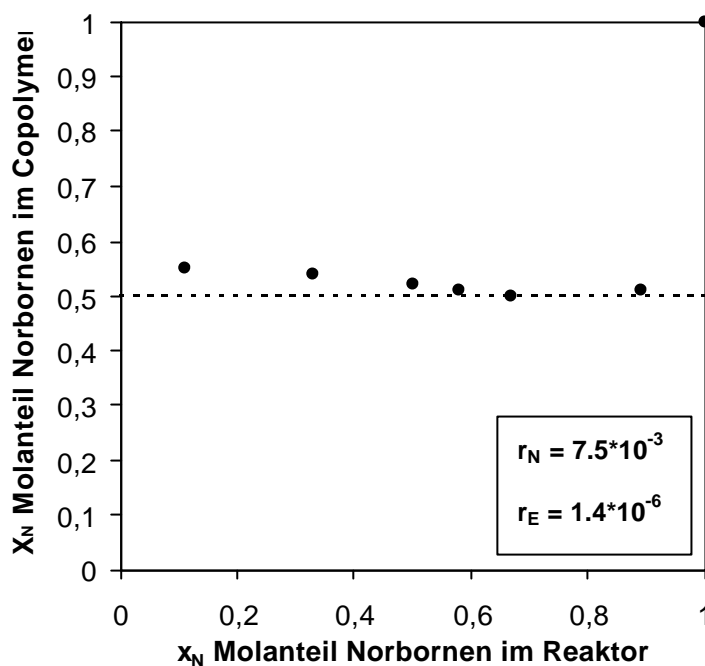


Abbildung 7.23: Copolymerisationsdiagramm und Markov1-Parameter der Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt mit $\text{dppePdCl}_2/\text{MAO}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol (Linie gibt Anpassung nach MKI wieder).

Das Copolymerisationsdiagramm zeigt, daß die Ethen/Norbornen-Copolymerisation streng alternierend ist. Die erhaltenen Markov1-Parameter weisen auf einen alternierenden Mechanismus hin, da das Produkt der Copolymerisationsparameter $r_N \cdot r_E$ quasi gleich null ist.

Die Zusammensetzung des Copolymers ist unabhängig vom vorgegeben Monomerverhältnis. Schon kleinste Mengen Norbornen führen zu einem X_N im Copolymer von 50 mol%., ebenso ist es nicht möglich, eine Einbaurrate über $X_N: 0.5$ zu erhalten.

Die Abweichungen der Meßwerte der Einbaurrate bei kleinen Norbornen/Ethen-Verhältnissen sind in den geringen Molmassen und dem damit auftretenden Problem in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie begründet, die im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

Es ist ebenso möglich, mit dppeNiCl_2 und MAO als Cokatalysator Ethen und Norbornen zu copolymerisieren, allerdings ist die Aktivität mit $2.9\text{ kg}_{\text{POL}}/\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h}$ (bei gleichen Reaktionsbedingungen wie in dem Versuch dppe09 in Tabelle 7.15) deutlich niedriger. Die Einbaurrate bleibt unverändert.

7.3.1.2 Mikrostruktur

Die erhaltenen Copolymere wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

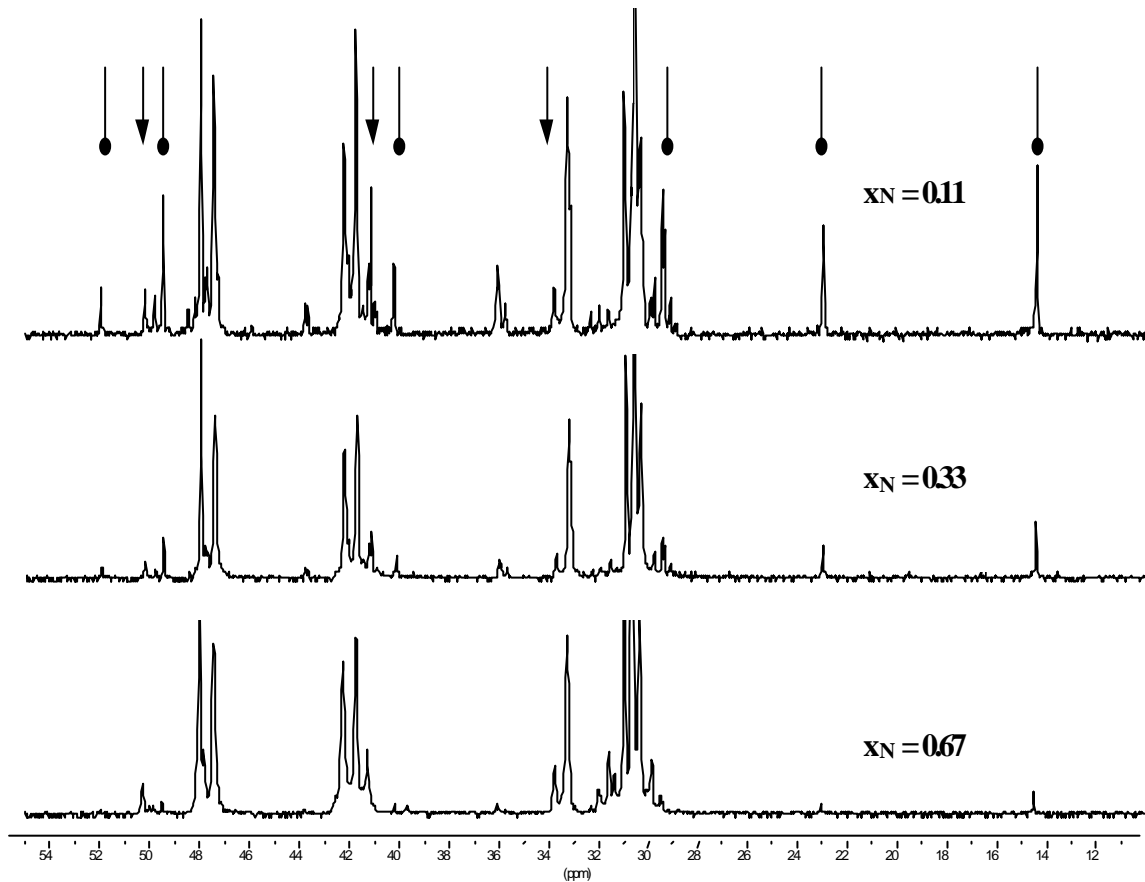


Abbildung 7.24: ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren bei unterschiedlicher Norbornenkonzentration im Ansatz ($x_N = 0.11$, 0.33 und 0.67) hergestellt mit $\text{dppePdCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ (spitzer Pfeil: *rac*-Norbornenblöcke, runder Pfeil: Endgruppen Auswahl)).

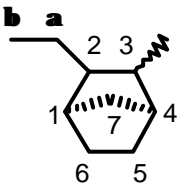
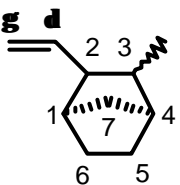
Eine Zuordnung der Signale nach Tabelle 7.2 zeigt, daß eine alternierende Mikrostruktur vorliegt. Mit steigendem Einbau an Norbornen im Copolymer nimmt der *meso*-Anteil der Alternanz zu.

Die Signale, welche eindeutig einer alternierenden Struktur zugeordnet werden können, werden von weiteren Resonanzen begleitet. Diese Signale sind zum einen auf racemisch verknüpfte Norbornenblöcke (s. Tabelle 7.3) und zum anderen auf Endgruppen zurückzuführen.

Die Intensität der Signale (in der obigen Abbildung mit dem spitzen Pfeil gekennzeichnet), welche auf die *rac*-Blockstruktur hinweisen, bleibt über den gesamten Molanteil Norbornen im Ansatz mehr oder weniger unverändert, und bestimmt diesen zu ca. 1 mol %.

Das Auftreten dieser Endgruppensignale (in der obigen Abbildung mit dem runden Pfeil gekennzeichnet) nimmt mit sinkendem Molmassen, d.h mit sinkendem Norbornenanteil im Ansatz, der Copolymeren zu, da diese im Verhältnis zu den alternierenden Signalen ansteigen. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund der Vielzahl an möglichen Endgruppen nicht trivial. Es müssen deshalb Referenz- oder Modellsubstanzen, wie z.B. Methylnorbornane¹¹⁷ oder Hydrodimere und -trimere^{43 118} zur Zuordnung herangezogen werden. Aufgrund der Signale im olefinischen Bereich kann davon ausgegangen werden, daß vornehmlich ein vinyl- und ethylterminiertes Polymer vorliegt. Eine Zuordnung der Kohlenstoffe gibt die folgende Tabelle wieder.

Tabelle 7.16: Zuordnung der Kohlenstoffatome der vinyl- und ethylterminierten letzten Norborneneinheit in einem Ethen/Norbornen-Copolymer, hergestellt mit dppePdCl₂/MAO in Toluol bei 30 °C.

Endgruppe	¹³ C δ [ppm]	Zuordnung	Endgruppe	¹³ C δ [ppm]	Zuordnung
	14.49	Cα		111.81	Cγ
	23.02	Cβ		140.68	Cδ
	29.37/29.44	C5/C6		29.37/29.44	C5/C6
	ca. 33	C7		ca. 33	C7
	40.20	C4		40.96	C4
	41.18	C1		43.73	C1
	ca. 48.1	C2		49.86	C2
	49.51	C3		51.99	C3

Betrachtet man die Intensitäten der Signale werden vornehmlich ethylterminierte Copolymeren gefunden.

Es konnten allerdings nicht alle Signale diesen beiden Endgruppen zugeordnet werden, daher liegt es nahe zu vermuten, daß in geringer Anzahl noch weitere Endgruppen vorliegen.

7.3.1.3 Molmassen und Glasübergangstemperatur

Es ist bekannt, daß der Glasübergangspunkt eines Polymers in bestimmten Bereichen vom Molmassen abhängig ist.¹¹⁵ In Kapitel 7.2.2.2 wurde eine Formel zur Bestimmung der Einbaurrate von Norbornen anhand des Glasübergangspunkts vorgestellt. Diese Formel gilt allerdings nur für hohe Molmassen (> 20000 bis 50000 g/mol).¹¹⁹

Flory¹²⁰ stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der Glasübergangspunkt T_g und der Molmassen M her und ermittelt so eine stoffspezifische Konstante K und einen Glasübergangspunkt T_g^∞ , der für unendlich hohe Molmassen gilt mit

$$T_g = T_g^\infty - K/M \quad [\text{Formel 7.4}]$$

Diese Beziehung gilt, sofern die Endgruppen und das damit verbundene freie Volumen dominieren. Trägt man nun wie in Abbildung 7.25 gezeigt, den gemessenen Glasübergangspunkt gegen den reziproken Wert der Molmassen auf, erhält man K aus der Steigung (-403716) und T_g^∞ aus dem y-Achsenabschnitt (150 °C).

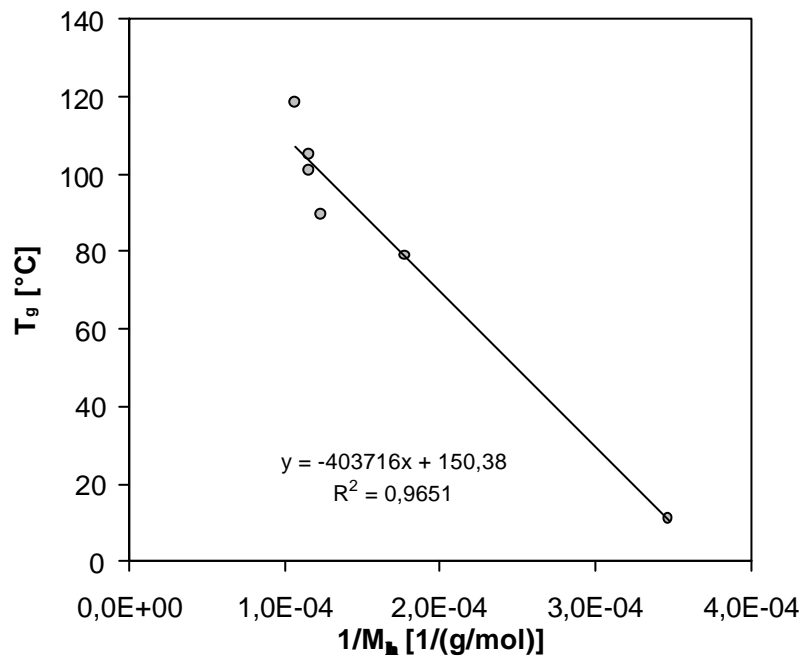


Abbildung 7.25: Auftragung der reziproken Molmasse gegen die Glasübergangstemperatur für Ethen/Norbornen-Copolymere, die mit $dppePdCl_2/MAO$ bei 30°C dargestellt wurden.

Der für ein unendlich hohes Molmassen gültige Glasübergangspunkt von 150 °C liegt 15 °C oberhalb des von Beulich extrapolierten Wertes für ein alternierendes Copolymer. Die

Abweichung ist auf die fehlerbehaftete Bestimmung der viskosimetrischen Molmassen zurückzuführen, da die für die Auswertung benutzten Mark-Houwink-Konstanten nur für hohe Molmassen gelten.

Es wurden keine Schmelzpunkte im Thermogramm der DSC ermittelt.

7.3.1.4 Einfluß der Temperatur

Die Reaktionstemperatur hat keinen Einfluß auf die Copolymerzusammensetzung.

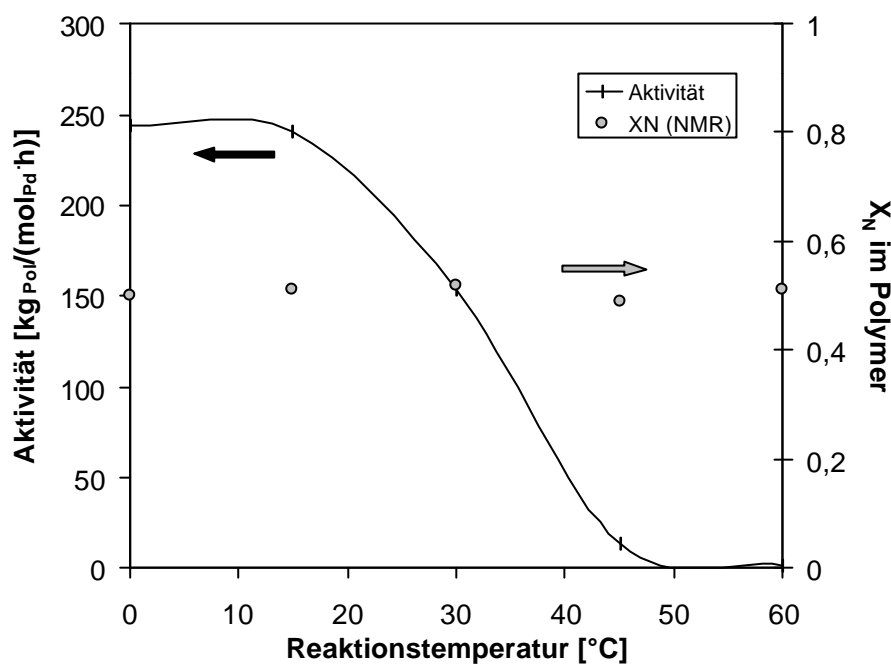


Abbildung 7.26: Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Einbau Norbornen im Copolymer und die Aktivität.

Mit steigender Reaktionstemperatur deaktiviert das Katalysatorsystem stark. Ab einer Temperatur von 45 °C sind alle aktiven Zentren des Katalysators zerstört und es findet keine Polymerisation mehr statt.

7.3.2 Diphosphino-Liganden-Screening

Um ein größeres Verständnis der Diphosphino-Liganden in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation zu erhalten, wurden weitere kommerziell erhältliche Verbindungen „gescreent“.

Der zu untersuchende Katalysator wurde wiederum während der Polymerisation *in situ* durch die Reaktion einer Palladium(II)-Verbindung ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) mit dem gewünschten Diphosphino-Liganden erzeugt. Als Cokatalysator wurde MAO verwendet.

Tabelle 7.17: Polymerisationsbedingungen für das Diphosphino-Liganden-Screening für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

[Palladium]	$80 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
[Diphosphinligand]	$80 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
Al/Pd	70 - 160
[Norbornen]	0,35 mol/l
[Ethen]	0,7 mol/l (6 bar)
T_P	30 °C
t_P	30 min
Reaktionsvolumen	200 ml

Der eingestellte Molenbruch beträgt $x_N = 0.33$ im Reaktor.

Es wurden folgende Diphosphino-Liganden untersucht:

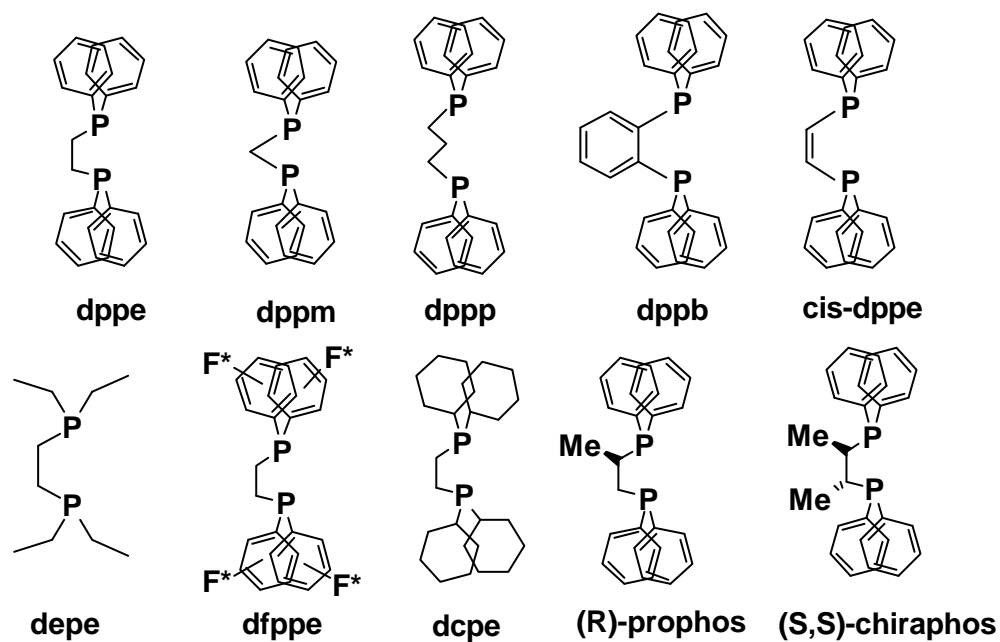


Abbildung 7.27: Struktur der verwendeten Diphosphino-Liganden und deren Abkürzungen.

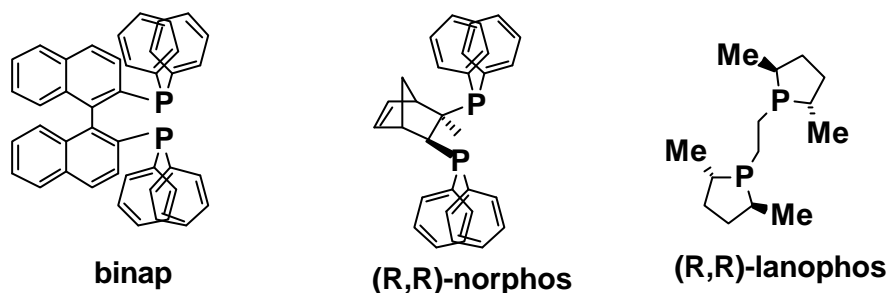


Abbildung 7.28: Struktur der verwendeten Diphosphino-Liganden und deren Abkürzungen.

Das *dppm*, *dppp*, *depe*, *dcpe* und das *binap* generieren keine polymerisationsaktiven Katalysator für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation. Die Ergebnisse des Screening sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 7.18: Ergebnisse des Diphosphino-Ligandenscreenings für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation, x_N : 0.33 bei 30 °C in Toluol.

#	[Kat.] mol/l	Al/Pd	Aktivität [kg _{pol} /mol _{Pd} ·h]	X_N^c (NMR)	DSC		M_η [g/mol]
					T_g [°C] ^a	T_m [°C] ^b	
dppe	$1.8 \cdot 10^{-4}$	75	23,9	0,51	91	182 (5.9) 81-118	840
prophos	$8.0 \cdot 10^{-5}$	160	47	0,53	61	163 (8.8) 160-239	
chiraphos	$1.1 \cdot 10^{-4}$	120	22,7	0,48	102	218 (23.4) 137-236	
norphos	$1.4 \cdot 10^{-4}$	95	128,1	0,46	81	194(29.3) 143-232	21340
dppb	$1.0 \cdot 10^{-4}$	130	326	0,5	93	-	
cis-dppe	$1.0 \cdot 10^{-4}$	130	24	0,57		-	
lanophos	$2.3 \cdot 10^{-4}$	60	4,7	0,7	-	-	<800
dfppe	$1.0 \cdot 10^{-4}$	130	3,5	0,49	119	-	
dppm, dppp, binap	$1.8 \cdot 10^{-4}$	75		keine Polymerisation beobachtet			
depe, dcpe	$5.0 \cdot 10^{-4}$	25		keine Polymerisation beobachtet			

a: 2. Aufheizrate, b: Maximum in der 1. Aufheizrate, in Klammern ist die Schmelzenthalpie in J/g angegeben, linke und rechte Grenze des Schmelzbereiches c: berechnet nach Formel 5.1

Die betrachteten Diphosphino-Liganden zeigen ein unterschiedliches Copolymerisationsverhalten. Da die methyl- (*dppm*), propyl- (*dppp*) und auch „butyl“- (*binap*) verbrückten Liganden keine Polymerisationsaktivität zeigen, liegt der Schluß nahe, daß der Öffnungswinkel zwischen den beiden koordinierenden Phosphoratomen am besten durch eine Ethylverbrückung gegeben ist. Die aktivsten Katalysatoren sind daher auch die, welche benzyl- (*dppb*) und norbonyl- (*norphos*) verbrückte Liganden besitzen. Dabei scheint es weniger wichtig zu sein, ob die Phosphoratome aus der Ebene heraus verdrillt sind (*dppe*, *norphos*, *prophos* etc.) oder eine planare Koordination (*dppb*, *cis-dppe*) vorliegt.

Die Einbaurate an Norbornen bewegt sich für alle Copolymere um die 50 mol% (Ausnahme *lanophos*). Es konnte bei keinem der untersuchten Liganden ein Einfluß auf das *rac/meso*-Verhältnis gefunden werden.

Die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen bei gleichen Einbauraten beruhen auf dem schon in Kapitel 7.3.1.3 diskutierten Effekt der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Höhe der Molmassen. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die Einbaurate von Norbornen für den *lanophos*-Liganden zu betrachten, da hier das ^{13}C -NMR-Spektrum einen sehr hohen Anteil an Endgruppen aufweist, was ein Indiz für die sehr geringe Molmasse dieser Probe ist.

Zwar kann die Molmasse durch die Wahl des Liganden beeinflusst werden, doch wurde kein Ligand gefunden, der ähnlich hohe Molmassen wie in der Metallocenkatalyse liefert.

Interessanterweise konnte für einige Proben in der DSC-Messungen neben dem zu erwartenden Glasübergangspunkt auch noch ein breites Aufschmelzen während des ersten Aufheizens beobachtet werden. Die Schmelzenthalpien sind zwar nur gering, doch ist dieser definitiv einem Phasenübergang zu zuordnen.

Mit der Klasse der Diphosphino-Palladiumkomplexe ist ein interessantes neues Katalysatorsystem entwickelt worden, welches ein streng alternierendes Ethen/Norbornen-Copolymer liefert. Allerdings sind die erhaltenen Molmassen für eine technische Anwendung noch zu gering.

7.4 Neutrale Nickel-Salicylaldimin-Katalysatoren

Grubbs et al.¹²¹ untersuchten quadratisch-planare, neutrale Nickel-Komplexe für die Polymerisation von Ethen. Hierfür verwendeten sie Salicylaldimin-Liganden (N-O-Liganden).

In dieser Arbeit wurden die folgenden N-O-Liganden nach Literatur¹²¹ synthetisiert und hinsichtlich ihres Polymerisationsverhaltens untersucht.

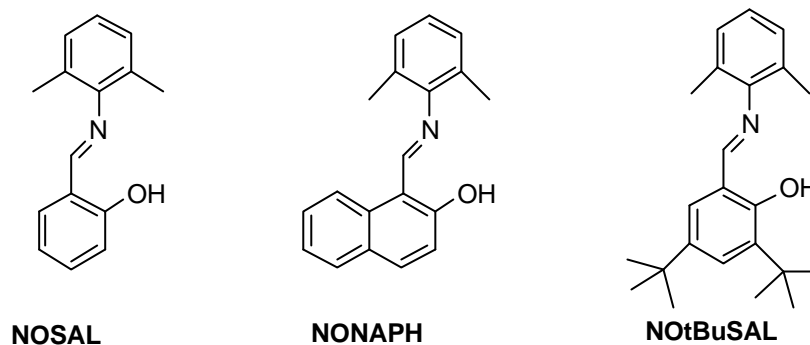


Abbildung 7.29: Darstellung der untersuchten N-O-Liganden und deren Abkürzung.

Die N-O-Liganden wurden wieder in einem Screening-Verfahren bezüglich ihres Ethen/Norbornen-Copolymerisationsverhalten analysiert.

Ein Aktivierung mittels eines Aluminiumalkyls ist nicht nötig, da der entstehende Katalysator schon eine Metall-Alkylbindung aufweist.

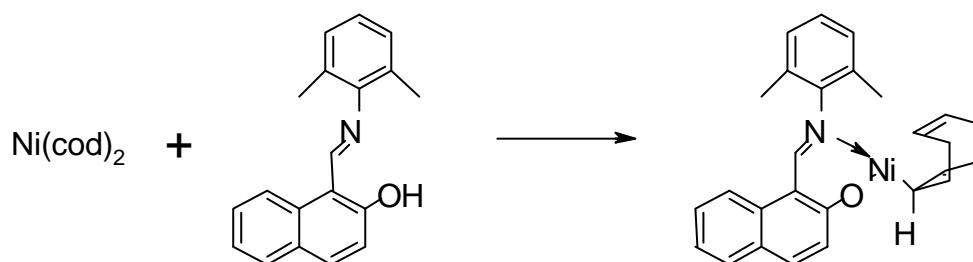


Abbildung 7.30: *in situ* Darstellung des Katalysators während des Screenings.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die Ethen-Norbornen-Copolymerisation dargestellt:

Tabelle 7.19: Ergebnisse des N-O-Ligandenscreenings für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation, x_N : 0.33, Al/Pd: bei 30 °C in Toluol.

#	Kat. [mol/l]	Aktivität [kg _{Pol} /mol _{Pd} ·h]	X_N^a (NMR)	Tg [°C]
NOSAL	$5.0 \cdot 10^{-4}$	4.2	0.23	n.b.
NONAPH	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.4	0.12	-
NOtBuSAL	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.9	0.23	7.4

a: berechnet nach Formel 5.1

Es fällt auf, daß die Katalysatoren keine hohe Aktivität aufweisen und auch der Einbau bei einem Molbruch von $x_N = 0.33$ im Ansatz nur gering ist im Vergleich zu den oben beschriebenen Katalysatorsystemen. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind keine Alkylverzweigungen zu erkennen, doch weisen Endgruppensignale auf eine niedrige Molmasse hin. Dies könnte auch der Grund sein, weshalb in DSC-Messungen die Glasübergänge nur schwer zu detektieren sind.

8 Copolymerisation von Ethen mit Norbornenderivaten

Um die Leistungsfähigkeit der Diimin- und Bisphosphin-Katalystoren besser zu verstehen, wurden für die zwei Katalysatoren $[2,6\text{-Me}_2\text{BUD}]\text{PdMeCl}$ und $[\text{dppb}]\text{PdMeCl}$ (s. Abbildung 8.1) Copolymerisationsversuche mit Ethen und verschiedenen Norbornenderivaten sowie Methylacrylat (s. Abbildung 8.2) durchgeführt. Ziel hierbei ist es die Comonomere nicht wie von Brookhart beschrieben in die Seitenkette, sondern in die Hauptkette einzubauen.

Es ist anzumerken, daß jeweils nur ein Versuch unternommen wurde, um zu ermitteln, ob gegebenenfalls ein Copolymer entstanden ist. In diesem Sinne handelt es sich hierbei auch um ein *Screening*.

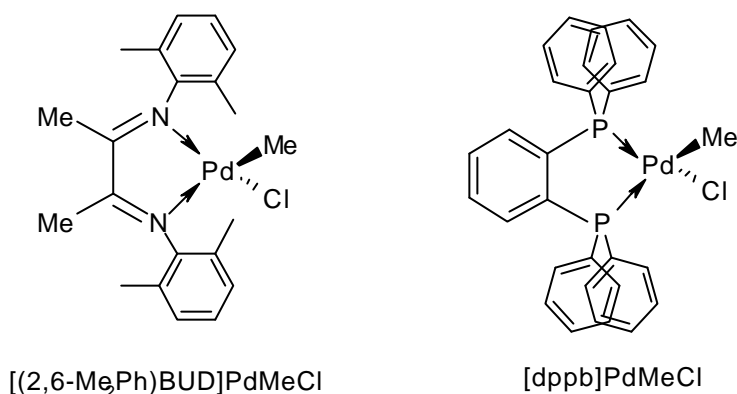


Abbildung 8.1: Darstellung der verwendeten Katalysatoren.

Die Aktivierung erfolgte mit Silberhexafluoroantimonat, da sich dieser Cokatalysator zum einen als der aktivste in der Norbornenhomopolymerisation erwiesen hat, und zum anderen, nicht wie das MAO, anfällig gegenüber polaren Monomeren ist. Die aktive Spezies wurde im Autoklaven *in situ* durch das Vorreagieren des Katalysators mit dem Silbersalz über 20 Minuten in Toluol gewonnen. Nach Zugabe des Comonomers wurde die Reaktion durch das Aufpressen des Ethens gestartet.

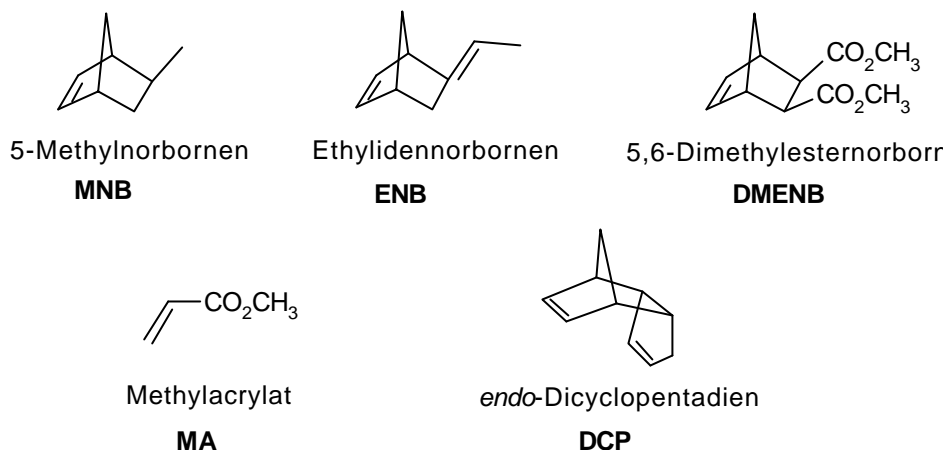


Abbildung 8.2: Darstellung der verwendeten Comonomere und deren Abkürzungen (fett).

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse für die Copolymerisation von Ethen mit den oben genannten Comonomeren sowie zwei Versuche zur Copolymerisation von Norbornen mit Methylacrylat (BUD-16 und dppb-03) zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Darstellung der Ergebnisse zur Copolymerisation mit [2,6-Me₂BUD]PdMeCl und [dppb]PdMeCl.

# ^a	Comon	Kat [mol]	t _{pol} [h]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	T _g [°C]	X _{Comon} [mol%]
BUD-02	NB	2.2·10 ⁻⁵	1.5	0.47	3.2	111.7	0.41
BUD-18	MNB	2.9·10 ⁻⁵	1	0.04	0.2	25.6	0.14 ^c
BUD-19	DMENB	2.6·10 ⁻⁵	2	0	0	-	-
BUD-20	ENB	2.5·10 ⁻⁵	3	0.04	0.1	20.1	0.12 ^c
BUD-21	DMON	2.7·10 ⁻⁵	2	0	0	-	-
BUD-22	DCP	2.5·10 ⁻⁵	2	0.03		38.9	
dppb-01	NB	1.0·10 ⁻⁵	1	0.17	1.2	93.4	0.48
dppb-04	DMENB	2.4·10 ⁻⁵	1	1.1		15.2	
dppb-07	DMON	4.2·10 ⁻⁵	2	0.08			0.29
dppb-08	DCP	3.8·10 ⁻⁵	2	0.1		73.5	
dppb-09	ENB	2.1·10 ⁻⁵	3	0.03	0.1	50.8	0.17 ^c
dppb-10	MNB	2.0·10 ⁻⁵	1.5	0	0	-	-

# ^a	Comon	Kat [mol]	t _{Pol} [h]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	T _g [°C]	X _{Comon} [mol%]
BUD-16 ^b	MA/NB	2.0·10 ⁻⁵	24	0.17	-	42	
dppb-03 ^b	MA/NB	2.1·10 ⁻⁵	24	0.16	-	19	

a: Kat/AgSbF₆: 1, [E]: 0.9 mol/l, E/Comon: 0.33, T_{Pol}: 30°C, LM: Toluol, V_R: 200 ml

b: MA/NB: 1, [MA], [NB]: 1.4 mol/l, Kat/AgSbF₆: 1, T_{Pol}: 22°C, LM: Toluol, V_R: 50 ml

c: Einbau ermittelt über DSC und Gleichung aus¹²²

Aus der oben dargestellten Tabelle wird ersichtlich, daß die zwei untersuchten Katalysatorsysteme zwar einige der untersuchten Comonomere einbauen, allerdings bei vielen Copolymerisationen die erzielten Ausbeuten noch gesteigert werden müssen. Auf Grund dieser z.T. geringen Ausbeuten ist es nicht möglich gewesen für alle Proben eine aussagekräftige ¹³C-NMR-Analytik zu unternehmen. ¹H-NMR-Untersuchungen zeigten für alle Proben eine starke Signalüberlappung und konnten somit nicht zur Aufklärung beitragen, zumal einige Proben nur schwer in den Lösungsmitteln löslich sind.

Für die Copolymere des Norbornens, des DMON und des Norbornendimethylesters konnte anhand der ¹³C-NMR-Spektren der Einbau berechnet werden. Für den Einbau des Methylnorbornes und des Ethylidennorbornes in die Ethylkette wurde die von Grimm¹²² ermittelte Gleichung aus dem Fox-Plot:

$$T_g = 276.91 \cdot X_w - 79.733 \quad [\text{Formel 8.1}]$$

herangezogen. Diese gilt nach den Untersuchungen von Grimm für beide Comonomere mit einer Genauigkeit von >95 %.

Für Dicyclopentadien ist keine derartige Korrelation zwischen Gewichtsanteil des Comonomers und dem Glasübergangspunkt bekannt.

Für die Copolymerisationsversuche des Norbornes mit Methylacrylat kann zwar aufgrund des erhöhten Glasübergangspunktes davon ausgegangen werden, daß ein Comonomer entstanden ist, doch erweist sich die Aufklärung der Mikrostruktur als schwierig und es bedarf hier noch weiterer Versuche und Methoden.

9 Diskussion

9.1 Norbornenhomopolymerisation

Es wurde eine große Anzahl an Katalysatoren für die Homopolymerisation von Norbornen untersucht. Hierbei erwiesen sich die Katalysatoren der späten Übergangsmetalle, die vornehmlich Nickel- und Palladium als Zentralatom tragen, als die aktivsten Katalysatorsysteme in Gegenwart von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator. Schon in meiner Diplomarbeit wurde festgestellt, daß Katalysatoren, welche Butadien gut polymerisieren können, auch gute Katalysatoren für die Polymerisation von Norbornen sind. Sowohl die sog. „nackten“, ligandenfreien Nickel- oder Palladiumverbindungen, bei denen während der Polymerisation der Ligand der Ausgangsverbindung kaum einen Einfluß auf die Aktivität hat, als auch ligandenhaltige Katalysatoren, wie z. B. Palladiumnitrile, weisen um bis zu sieben Größenordnungen höhere Aktivitäten als Metallocene auf. Zwar konnte mit den Halbsandwichverbindungen des Titans auch ein Katalysatortyp der frühen Übergangsmetalle gefunden werden, der Norbornen mit einer für technische Anwendungen ausreichenden Aktivität polymerisiert, doch beträgt auch hier der Unterschied zu den elektronenreicheren, späteren Übergangsmetallen noch bis zu drei Größenordnungen. Der Grund hierfür ist in der besseren Koordinierung und Stabilisierung des elektronenreichen Norbornens durch die d -Systeme des Nickels(II) und Palladiums(II) zu sehen. Da diese Verbindungen noch freie d -Orbitale besitzen, kann über π -Rückbindung ein zusätzlicher Beitrag zur Stabilisierung des Metall-Olefin-Komplexes gegeben werden. Die Koordinationssphäre der „nackten“ Katalysatoren behindert das eintretende sperrige Norbornen viel weniger, als die mit einer dichten Ligandenstruktur umgebenden Zirkonocene oder Titanocene.

Es wurden mehrere Möglichkeiten zur Aktivierung der untersuchten Komplexe gefunden. Die effektivste Aktivierung für die Metallsalze ist mit MAO zu erzielen. Hierbei übernimmt der Cokatalysator die Doppelfunktion der Alkylierung des Metallzentrums und die der Schaffung einer freien Koordinationsstelle. Enthält der Katalysator schon eine Metall-Kohlenstoffbindung wie beim $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2$, kann die Abstraktion der Chlorliganden mit Silber-salzen, die schwachkoordinierenden Gegenionen enthalten, erreicht werden. Hierbei spielt die Art der Vorreaktion von Metallkomplex und Gegenion eine entscheidende Rolle. Desweiteren nimmt die Aktivität des Komplexes in der Polymerisation mit zunehmender Größe des Gegenions und somit Schwächung der Metall-Gegenionbindung zu. Benutzt man das nicht koordinierende MAO als „Gegenion“, werden die höchsten Aktivitäten erreicht. Als

dritte Aktivierungsvariante wurden Pd-Nitrile untersucht, welche auf Grund ihrer schwachen Pd-Anion-Bindung keinen zusätzlichen Cokatalysator benötigen. Hierbei wird von Sen ein kationischer Kettenstart postuliert.⁹³ Allerdings konnte durch den Einsatz von MAO eine erhebliche Aktivitätssteigerung beobachtet werden, die wahrscheinlich auf die schon oben erwähnte Gegenionfunktion des Methylaluminoxans zurückzuführen ist, da eine zeitliche Auftragung des Umsatzes nach einer halben Stunde für beide Aktivierungsmöglichkeiten einen gleichen Wert anzeigt. In beiden Fällen wird aber das gleiche Polymer gebildet, wie ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der Proben zeigt.

Das von Brookhart beschriebene [(2,6iPr₂Ph)₂AND]NiBr₂ wurde als Beispiel eines ligandenhaltigen Nickelkatalysators für die Norbornenpolymerisation untersucht. Es ist hierbei unklar, ob der Ligand während der Polymerisation am Zentralatom koordiniert bleibt oder durch das Norbornen verdrängt wird. Wie aus den ¹³C-NMR-Spektren ersichtlich, weisen die erhaltenen Polymere die gleiche Struktur auf, wie die Polymere welche mit ligandenfreien Nickelsystemen dargestellt wurden. Allerdings kann die Abnahme der Aktivität durch die dichtere Ligandensphäre des [(2,6iPr₂Ph)₂AND]NiBr₂ erklärt werden, da hier die Anlagerung des Norbornens erschwert ist.

Untersuchungen zum Mechanismus der Norbornenpolymerisation mit den „nackten“ Katalysatorsystemen zeigten einen raschen Abfall der Aktivität für die drei untersuchten Katalysatoren Ni(acac)₂, Ni(2Et-Hex)₂ und Pd(acac)₂ nach ca. 2 h. Auf Grund der Farbänderung während der Polymerisation kann hierbei von einer Reduktion des Metall(II)-Zentrums zu Metall(0) ausgegangen werden. Die Variation des Lösungsmittels zeigte auf, daß die aktive Spezies wahrscheinlich als ionische Struktur vorliegt. Die enge Molmassenverteilung des Polymers legt die Vermutung nahe, daß nur eine einzige katalytisch aktive Spezies vorliegt.

Die hergestellten Polynorbornene weisen strukturelle Unterschiede auf, was sich vor allem in ihrer Löslichkeit zeigt. Hierbei konnten durch Nickelsalz/MAO-Katalyse erstmals lösliche Polynorbornene erhalten werden. Diesen Polymeren wird eine ataktische Struktur zugeordnet, wohingegen die Polymere aus der Palladiumsalz/MAO-Katalyse unlöslich sind und vermutlich eine isotaktische, vernetzte Struktur aufweisen. Findet allerdings eine Aktivierung unter MAO-freien Bedingungen statt, ist es mit Pd(CNCH₃)₄(BF₄)₂ und (Pd-Allyl-Cl)₂ auch möglich, lösliche Produkte zu erhalten. Es liegt nahe zu vermuten, daß hier keine Vernetzung vorliegt, welche vielleicht durch MAO in Kombination mit Palladium gefördert wird. Weitere

Analysemethoden, wie ^{13}C -CPMAS-Spektroskopie und WAXS-Untersuchungen, führten für viele Polymere zu einer Einteilung in fünf unterschiedliche Strukturgruppen.

Durch den Einsatz von α -Olefinen als Kettentransferagenzien (CTA) konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, die z.T. sehr hohen Molmassen der Polynorbornene zu regulieren

9.2 Dicyclopentadienhomopolymerisation

Es wurde versucht, Dicyclopentadien (DCP) vinylisch zu polymerisieren. Hierbei konnte auf die schon in der Norbornenpolymerisation erfolgreich verwendeten Katalysatoren der späten Übergangsmetalle zurückgegriffen werden. Es stellte sich heraus, daß die Aktivitäten dieser Katalysatoren weit über denen der Metallocene liegen. Allerdings wird ein beträchtlicher Anteil des Umsatzes auf die Eigenaktivität des Cokatalysators MAO zurückgeführt, wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist. In diesen treten neben den vinylischen auch spezifische Banden für ein kationisch polymerisiertes Polymer auf. Es wird zwar eine Umsatzsteigerung in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in halogenhaltigen Lösungsmitteln festgestellt, doch treten im IR-Spektrum immer beide genannten Banden auf. Es wird daher angenommen, daß das überschüssige MAO die kationische Polymerisation fördert.

Von dieser Vermutung ausgehend, wurde DCP mit dem MAO-freien Katalysatorsystem ($\text{Pd-Allyl-Cl}_2/\text{AgX}$) polymerisiert und ausschließlich das vinylische Produkt erhalten. Dies bestätigt die vorherige Annahme, daß das kationische Polymerisationsprodukt durch das MAO entstanden ist. Leider liegen die gefundenen Aktivitäten (AgBF_4 erwies sich als der aktivste Cokatalysator) in einem für die technische Anwendung zu niedrigen Bereich. Es muß daher weiter nach einem geeigneten MAO-freien Katalysator der späten Übergangsmetalle gesucht werden oder für den beschriebenen Katalysator ein aktiveres Gegenion gefunden werden. Eine weitere Möglichkeit wäre es, nicht das *exo/endo*-Isomerengemisch des DCP zu polymerisieren, sondern nur das reine *exo*-DCP, da hier die Umlagerung zur 2,7-Verknüpfung aus sterischen Gründen erschwert ist.

9.3 Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Es ist bekannt, daß Metallocene aktive Katalysatoren für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation sind. Leider wird bei der Verwendung von Metallocenen für die Darstellung dieser Copolymere, die auf Grund ihres hohen Glasübergangspunktes interessante technische Anwendungen finden, Norbornen nur bis zu 50 mol% mit guten Aktivitäten in das Polymer eingebaut. Es wurde daher nach Katalysatoren gesucht, die sehr gut Norbornen

polymerisieren können, um zu höheren Einbauraten an Norbornen zu gelangen. Mit den beschriebenen Metallsalzen der späten Übergangsmetalle wurden solche Katalysatoren gefunden, jedoch führt die Zugabe von Ethen zu einem Kettenabbruch und verhindert so die Bildung eines Copolymeren, da Ethen hier als Kettenübertragungsgenzien fungiert. Daher wurden Katalysatoren synthetisiert, die wie die Metallocene eine Ligandensphäre besitzen, um so einen verfrühten Kettenabbruch zu verhindern.

Hierbei wurden drei verschiedene Ansätze verfolgt. Im Fall der kationischen Palladiumkomplexe kann ein stark an das Metallzentrum bindender Chelatligand, z.B. ein Diphosphin, im äquimolaren Verhältnis zum Metall umgesetzt werden und direkt mit einem Aluminiumalkyl die aktive Spezies generiert werden. Verwendet man Diiminliganden, ein schwach koordinierender Chelatligand, muß dieser im Überschuß zum Metall zugesetzt werden. Wiederum kann nach zweifacher Alkylierung durch ein Aluminiumalkyl mit einer Lewis-Säure eine freie Koordinationstelle geschaffen werden. Eine weitere Möglichkeit, schwach koordinierende Liganden zu verwenden, besteht darin, daß im Vorwege ein alkylierter Diimin-Palladiumchloridkomplex synthetisiert wird. Für die Polymerisation muß ein Cokatalysator das Chlor abstrahieren, um die nötige freie Koordinationstelle zu schaffen.

Die dritte Möglichkeit besteht in der Verwendung von neutralen, quadratisch-planaren Nickel-Salicylaldimin-Komplexen (N-O-Komplexen), die ohne Cokatalysator für die Copolymerisation eingesetzt werden können.

Es wurden für alle aufgezeigten Möglichkeiten Katalysatorsysteme synthetisiert und mit diesen Ethen/Norbornen-Copolymere dargestellt.

9.3.1 Diiminliganden

Um die Wirkungsweise der schwach koordinierenden Diiminliganden besser zu verstehen, wurde, auf Methoden der Kombinatorischen Chemie beruhend, eine Ligandenbibliothek synthetisiert. In Parallelversuchen wurden die Liganden für die Copolymerisation untersucht und die erhaltenen Copolymere analysiert. Hierbei stellte sich heraus, daß die Brücke einen größeren Einfluß auf das Einbauverhalten, Aktivität und die Molmassen der entstandenen Polymere hat als die Substitution am Phenylring. Hierbei können die Brücken in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen gibt es die sterisch anspruchsloseren, bzw. planaren GLY- und AND-Brücken, zum anderen die verdrillten BUD- und CHEX-Brücken.

Es wurden Einbauraten an Norbornen im Polymer (X_N) von bis zu 54 mol % gefunden, was bei einem Molenbruch Norbornen im Ansatz (x_N) von 33 mol % ein beachtlich hoher Norbornenanteil im Copolymer ist. Gerade im Vergleich zu den Metallocenen können somit schon bei kleinen x_N hohe Einbauraten erzielt werden. Der Grund für die bevorzugte Anlagerung des elektronenreicheren Norbornens im Vergleich zum Ethen ist durch dessen höhere Lewis-Basizität und der Möglichkeit der späten Übergangsmetalle zur π -Rückbindung durch das elektronenreichere Palladiumzentrum zu sehen.

Es kann sowohl die Molmasse, als auch die Mikrostruktur der Polymere durch die Wahl des Liganden beeinflusst werden und somit gezielt Polymereigenschaften, wie z.B. die Glasübergangstemperatur, eingestellt werden. Die Aktivitäten der untersuchten Komplexe liegen im Bereich der der meisten Metallocene, vergleicht man ähnliche Einbauraten. Doch muß hier nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Diimin-Katalysatoren diese Einbauraten schon bei einem viel geringeren x_N erreichen.

Ausgehend von den Ergebnissen des Ligandenscreenings, wurden drei Liganden an eine methylierte Palladiumspezies gebunden. Diese definierten Katalysatorspezies wurden dann bezüglich ihres Verhaltens in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht und mit den Ergebnissen aus dem Screening verglichen. Bei diesem Vergleich wird ersichtlich, daß sich die Ergebnisse aus dem Screening nur bedingt auf die isolierten Verbindungen übertragen lassen. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Aktivierung im Screening (Aluminiumalkyl, Boran) und bei der isolierten Verbindung (Silbersalz) zu sehen. Es ist natürlich ebenso möglich, daß die im Screening zugrunde gelegte aktive Spezies nicht der synthetisierten, definierten Verbindung entspricht. Hier müßten *in situ* NMR-Untersuchungen unternommen werden. Es wird allerdings deutlich, daß bei einem Katalysatorscreening möglichst keine Veränderungen in den Reaktionsbedingungen vorgenommen werden sollten. Um die Ergebnisse besser korrelieren zu können, wäre es ratsam, auf einen methylierten Palladiumprecursor (z.B. (cod)PdMeCl) und der Aktivierung mit einem Silbersalz im Screening zurückzugreifen, um so gleiche Bedingungen zu schaffen.

Die drei neu synthetisierten Katalysatoren [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl, [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl und [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl wurden auf ihr Copolymerisationsverhalten untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß die drei Katalysatoren eine tendenziell alternierende Copolymerisation fördern. Mit den beiden erstgenannten Verbindungen ist es möglich, auch Einbauraten über 50 mol % zu erreichen, der cyclohexylverbrückte Katalysator scheint den Einbau nur bis zu diesem Grenzwert zu fördern.

Die gefundenen Polymerisationsaktivitäten unterstützen das Vorliegen eines tendenziell alternierenden Copolymerisationsmechanismus, da für [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl und [(2tBuPh)₂AND]PdMeCl jeweils bei einem x_N von 0.5 ein Maximum gefunden wird. Dies trifft auch für die ermittelten Molmassen zu. Der Katalysator [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl folgt zwar für die Molmassen genau diesem Trend, doch wurde für den Aktivitätsverlauf über den Copolymerisationsbereich kein Maximum, sondern ein stetiger Abfall mit zunehmendem x_N gefunden. Mögliche Gründe hierfür können die großen Isopropylsubstituenten oder die Tautomerisierung der Cyclohexyldiiminbrücke in die Enaminform und einer dadurch bedingten veränderten Koordination an das Zentralatom sein.

Betrachtet man die Mikrostruktur der erhaltenen Copolymere, so beobachtet man bei geringen Norborneneinbauraten Alkylverzweigungen in der CH₂-Kette. Mit zunehmendem Einbau an Comonomer nehmen diese Verzweigungen ab, wobei langkettige Verzweigungen (>Hexyl), neben Methyl- am häufigsten auftreten. Ebenso konnten die Ergebnisse von Brookhart über die Verzweigungsdichte aus der Ethenpolymerisation auf die Copolymere übertragen werden, die besagen, daß gradzahlige Verzweigungen bei palladiumkatalysierten Polymeren am häufigsten vertreten sind. Bei höheren Einbauraten an Norbornen nimmt die Anzahl an *rac*-Zweierblockstrukturen und längeren Norbornensequenzen zu. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen unterstützen diese These. Korreliert man T_g mit der gefundenen Einbaurate, weichen die Glasübergangstemperaturen für Copolymere mit Alkylverzweigungen von der von Beulich aufgestellten Gerade zu höheren Werten ab. Dieser Verlauf wird auch für die Polyethene gefunden, welche bei der Palladiumkatalyse aufgrund ihrer hohen Alkylverzweigung einen Glasübergangspunkt von ca. -70 °C aufweisen und damit ungefähr 65 °C über dem theoretischen Wert eines Polyethens (theoretischer Wert für T_g: -135 °C) liegen.

Ein Ziel ist es nun, Liganden zu finden, welche Ethen/Norbornen-Copolymere darstellen, die auch noch bei hohen x_N Alkyl-Verzweigungen aufweisen. So können kostengünstige Copolymeren hergestellt werden (Ethen ist viel billiger als Norbornen), die einen hohen T_g besitzen.

9.3.2 Diphosphinoliganden

Mit den stark koordinierenden Diphosphinoliganden erhält man streng alternierende Copolymere. Das näher untersuchte Copolymerisationsverhalten des Katalysatorsystems dppePdCl₂/MAO weist über den gesamten Copolymerisationsbereich einen Einbau an

Norbornen von 50 mol % aus. Allerdings sind die erhaltenen Copolymere niedermolekular, was sich auch im Auftreten von Endgruppensignalen im ^{13}C -NMR-Spektrum widerspiegelt. Ausgehend von der Hydrovinylierung, bei der nur Heterodimere gefunden wurden, scheint der Katalysator nur abwechselnd die Koordination von Norbornen und Ethen zu ermöglichen. Warum hier das Aktivitätsmaximum bei x_{N} : 0.33 liegt, bleibt ungeklärt, da eigentlich auch hier das Maximum bei x_{N} : 0.5 zu erwarten gewesen wäre.

Der Einsatz von weiteren Diphosphinliganden zeigte auf, daß der für die Polymerisation nötige Öffnungswinkel zwischen den koordinierenden Phosphoratomen nur durch eine C_2 -Verbrückung gegeben ist. Allerdings konnte auch mit den hier untersuchten Liganden noch keine beträchtliche Molmassensteigerung erzielt werden.

9.3.3 Salicylaldimin-Liganden

Die bisher untersuchten N-O-Liganden, als Beispiel für die neutralen Nickelkatalysatoren, haben sich nicht als sehr leistungsstark in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation erwiesen. Geringe Aktivitäten und ein im Vergleich zu den vorher beschriebenen Katalysatorsystemen geringer Einbau an Norbornen von ca. 20 mol %, lassen aber noch viel Spielraum für Optimierungen. Es wurden lineare Copolymere gefunden.

Da kein Cokatalysator verwendet wird, eignet sich dieser Katalysatortyp, um polare Comonomere zu polymerisieren. Ein möglicher Weg die Aktivität zu steigern, kann in der Verwendung von Scavengern liegen, um Verunreinigungen abzufangen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Alle Synthesen sowie alle Polymerisationen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Glasgeräte werden im Ölpumpenvakuum evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Inertgas gespült.

10.1.1 Inertgas

Als Schutzgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996 % verwendet, das durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer Griesheim nachgereinigt wurde.

10.1.2 Lösungsmittel

Das für Polymerisationen und Cokatalysatorstammlösungen eingesetzte Toluol wurde von der Firma Riedel-de-Haën in Analysenqualität bezogen, entgast und mit einem maximalen Volumenstrom von 100 ml/min über zwei Säulen geleitet (7 x 100 cm). Die erste Säule enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11, die zweite ist mit Molsieb 4 Å gefüllt.

Diethylether, Pentan und Hexan wurden mehrere Tage über Natrium in einer Umlaufdestille unter Rückfluß erhitzt und absolutiert.

Chlorbenzol, Dichlorethan, Chloroform und Methylenchlorid wurden mehrere Tage über 4 Å Molsieb unter Schutzgas getrocknet.

10.1.3 Monomere

Ethen

Als Monomergas diente Ethen der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,8 %. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wurde das Gas bei Raumtemperatur mit einem maximalen Volumenstrom von 10 l/min über zwei Säulen geleitet (7 x 100 cm): die eine enthält den Cu-Katalysator BASF R3-11 und die andere Molsieb 3 Å.

Norbornen, Ethylidennorbornen

Norbornen wurde von der Firma Merck in der Reinheit 99 % bezogen. Ethylidennorbornen (ENB) und Norbornen (NB) wurden bei 50 °C über Nacht mit Triisobutylaluminium (TIBA) getrocknet und über eine temperierte Brücke destilliert.

Dicyclopentadien

Dicyclopentadien (DCP) wurde zwei Tage über Calciumhydrid gerührt und im Ölpumpenvakuum destilliert.

Dimethanooctahydronaphthalen

Dimethanooctahydronaphthalen (DMON) wurde freundlicherweise von der Firma BFGoodrich zur Verfügung gestellt. Es wurde destilliert und über Molsieb 4 Å getrocknet. Die Dichte beträgt 0,993 kg/l.

Dimethylesternorbornen, Methylnorbornen, Methylacrylat

Dimethylesternorbornen (DMENB), Methylnorbornen (MNB) und Methylmetacrylat (MA) wurden zwei Tage über 4 Å Molsieb unter Schutzgas getrocknet.

10.1.4 Cokatalysatoren

Triethylaluminium (TEA)

Triethylaluminium wurde von der Firma Schering in der Qualität *reinst* bezogen und entweder direkt oder in einer $7.3 \cdot 10^{-5}$ M toluolischen Lösung zur Polymerisation eingesetzt.

Methylaluminoxan (MAO)

Methylaluminoxan wurde von der Firma Witco bezogen. Die 10 %ige toluolische Lösung wurde über eine D4-Fritte filtriert und das Toluol abdestilliert. MAO wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Feststoff gelagert, da in Lösung eine langsame Selbstkondensation einsetzt. Das MAO besitzt eine mittlere Molmasse von 1300 g/mol. MAO wurde als Feststoff in der Glovebox gelagert, dort abgewogen und so zur Polymerisation eingesetzt.

Fluoriertes Methylaluminoxan (MAFO)

Das fluorierte Methylaluminoxan wurde dankenswerter Weise von Herrn Werner zur Verfügung gestellt. Es wird aus kommerziell erhältlichem MAO durch den Zusatz von Trimethylaluminium und Dimethylaluminiumfluorid an Aluminiumsulfat gewonnen.¹²³

Perfluortriphenylboran

Perfluortriphenylphosphan ($B(C_6F_5)_3$) wurde in 95 %iger Reinheit von Aldrich bezogen. Der Feststoff wurde in der Glovebox gelagert, dort abgewogen und zur Polymerisation eingesetzt.

Silberhexafluoroantimonat, Silbertetrafluoroborat, Silberhexafluorophosphat

Silberhexafluoroantimonat (AgSbF_6), Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) und Silberhexafluorophosphat (AgPF_6) wurden in 98 %iger Reinheit von der Firma Strem bezogen. Sie wurden als Feststoff in der Glovebox gelagert, dort abgewogen und zur Polymerisation eingesetzt.

10.2 Gefahrstoffe

Chemikalien	Gef. Symbol ^a	R-Satz	S-Satz
Aceton	F	11	9-16-23-33
Benzol	T, F	45-11-48/23/24/25	53-45
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	k.A.	36/37/38	26-36
<i>tert</i> -Butylanilin	k.A.	23/21/25-36/37/38	45-26-36/37/39-23
2,3-Butandion	F, Xn	11-20-36/37/38	16-26-36
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.12
Chlorbenzol	Xn, N	10-20-51/53	24/25-61
Chloroform- d_1	Xn	47-20/22/38/40/48	43-36/37
1,5-Cyclooctadien	k.A.	42/43	16-27-26-28-36/37/39
Dekalin	Xn	20	24/25
Dichlorethan	F, T	45-11-22/36/37/38	53-45
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Dicyclopentadien	F, Xn, N	11-20/22-36/37/38-51/53	36/37-61
Diethylether	F	12-19	9-16-28-33
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-33
Hexachlorbutadien	T	21-25-40	36/37/29-45
Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25/-29-51
Methanol	T, F	11-23-25	7-16-24-45
Methylaluminoxan	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natrium	C, F	14-15-34	5-8-43
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	T	49-22-43	53-36/37/39-45
Norbornen	F, Xn	11-65	16-22-24/25-62
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	Xn	36/37/38-40	26-36/37

Chemikalien	Gef. Symbol ^a	R-Satz	S-Satz
(Pd-Allyl-Cl) ₂	k.A.	36/37/38	26-27-36/37/39
<i>iso</i> -Propanol	F	11	7-16
Pentan	F	11	9-16-29-33
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Silberhexafluoroantimonat	C	20/22/-34	26-45
Tertamethylzinn	T	20/21/22-36/37/38	16-26-36
Toluol	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn	20/21/22/36/37-38	44-26-28-36/37/39
Tetrachlorethan-d ₂	T, N	26/27-40-51/53	38-45-61
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43

a: k.A.: keine Angaben

10.3 Entsorgung

Die Entsorgung der gefährlichen Arbeitsstoffe geschah unter Berücksichtigung der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, dem Gefahrenpotential der Chemikalien und der fachgemäßen Entsorgung wurden dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung¹²⁴ und den Sicherheitsmerkblättern der Hersteller entnommen.

Alkalimetalle, Lösungen von Organometallverbindungen, Methylaluminoxan und Aluminiumalkylverbindungen wurden mit einem hochsiedenden Lösungsmittel überschichtet, unter Inertgas vorsichtig mit *iso*-Propanol unter Rühren zur Reaktion gebracht, anschließend mit Ethanol und zum Abschluß mit 10 %-iger HCl-Lösung versetzt. Organische und wäßrige Phase wurden getrennt und entsprechend entsorgt.

Lösungsmittel wurden in organisch-halogenfrei und organisch-halogenhaltig, wäßrig-sauer und wäßrig-schwermetallhaltig getrennt und in den vorgesehenen und entsprechend gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugeführt.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel (Filterrückstände, Glasabfälle etc.) wurden nach dem Trocknen und ggf. Reinigung in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

10.4 Katalysatoren

Die Katalysatoren Ni(acac)₂, Ni(2Et-Hex)₂, Pd(acac)₂, (CH₃CN)₂PdCl₂, (CH₃CN)₄Pd(BF₄)₂, (Pd-Allyl-Cl)₂ wurden von den Firmen Aldrich und Strem bezogen.

Die verwendeten Metallocene wurden dankenswerter Weise vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.

Der Komplex Ni[(2,6iPr₂Ph)₂AND]Cl₂ wurde von Herrn Pyrlík synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.¹²⁵

10.4.1 Bis[1,2:5,6-*h*-(1,5-cyclooctadien)]nickel

In einem 1l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer in einem mit Methylcyclohexan gekühlten Kryostaten (-6.7 °C) wurden 77.86g (0.3 mol) umkristallisiertes Ni(acac)₂ und 173 g (1.6 mol) 1,5-Cyclooctadien in 250 ml Benzol gelöst. Zudem wurde aus einer Lecturebottle Butadien durch die Lösung geleitet. 37.6 g (0.3 mol) Triethylaluminium in 40 ml Benzol wurden über einen Tropftrichter über eine Stunde zur tief dunklen Lösung hinzugegeben. Nach 4 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das abgesetzte gelbe Pulver wurde über eine D4-Fritte abfiltriert und je zweimal mit 75 ml kaltem Benzol und 75 ml kaltem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde mit Toluol in einen Kolben überführt und zur Kristallisation bei -20 °C gelagert. Nach wenigen Stunden fielen gelb-orangene Nadeln aus. Es wurden 30.87 g (0.12 mol) Ni(cod)₂ isoliert. Dies entspricht 40.2 % d.Th. bezogen auf Ni(acac)₂.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.5 –6.4 (8H, m); 2.2 (6H, s); 1.3 (18H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 87,95 (89,65); H: 11,42 (10,35)

10.5 Diimin-Liganden

Folgende Diimin-Liganden wurden dankenswerterweise vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt:

[(2,6Me₂Ph)₂BUD], [(2,6Me₂Ph)₂GLY], [(2,6Me₂Ph)₂CHEX], [(2,6iPr₂Ph)₂GLY], [(2,6iPr₂Ph)₂AND], [(2,6iPr₂Ph)₂CHEX] und [(2tBuPh)₂AND].

Die Synthese der übrigen Diimin-Liganden konnte bei Raumluft durchgeführt werden.^{126 127}

10.5.1 [(2*t*BuPh)₂BUD]

3.52 g (40 mmol) 2,3-Butandion wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 70 ml Methanol und 1 ml Eisessig gelöst. Zu der gelben Lösung wurden mit Hilfe einer Spritze 13.4 ml (86 mmol) 2-*tert*-Butylanilin zugegeben. Die orange Lösung wurde 25 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 72 h zum Kristallisieren bei – 18 °C gelagert. Ein gelber Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Die Lösung wurde auf 20 ml eingengt und nochmals zum Kristallisieren bei – 18 °C gelagert, die Kristalle der 2. Fraktion abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Insgesamt wurden 12.06 g (35 mmol) [(2*t*BuPh)₂BUD] erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 87 % d.Th. bezogen auf 2,3-Butandion.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.5 –6.4 (8H, m); 2.2 (6H, s); 1.3 (18H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 82,20 (82,71); H: 8,96 (9,25); N: 8,15 (8,04)

10.5.2 [(2*t*BuPh)₂GLY]

5 ml (44 mmol) einer kommerziellen 8.8 M Glyoxallösung in Wasser wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 60 ml Methanol und 1 ml Eisessig gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden mit Hilfe einer Spritze 14.8 ml (95 mmol) 2-*tert*-Butylanilin zugegeben. Die tiefrote Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zum Kristallisieren 1 h bei – 18 °C gelagert. Ein oranger Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 9.22 g (29 mmol) [(2*t*BuPh)₂GLY] erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 65 % d.Th. bezogen auf Glyoxal.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.4 –6.8 (8H, m); 1.4 (18H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 82,03 (82,45); H: 8,92 (8,81); N: 8,64 (8,74)

10.5.3 [(2,6*i*Pr₂Ph)₂BUD]

3.05 g (35 mmol) 2,3-Butandion wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 80 ml Methanol und 1 ml Eisessig gelöst. Zu der gelben Lösung wurden mit Hilfe einer Spritze 14.2 ml (75 mmol) 2,6-Disopropylanilin zugegeben. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zum Kristallisieren 24 h bei – 18 °C gelagert. Da sich keine

Kristalle gebildet haben, wurde die Lösung auf 60 ml eingengt. Nach 48 h bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde ein zitronengelber Feststoff über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Die Lösung wurde auf 20 ml eingengt und nochmals zum Kristallisieren bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, die Kristalle der 2. Fraktion abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Insgesamt wurden 4.30 g (11 mmol) [(2,6iPr₂Ph)₂BUD] erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 31 % d.Th. bezogen auf 2,3-Butandion.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.3–7.0 (6H, m); 2.7 (4H, m); 1.2–1.1 (24H, m)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 83,35 (83,11); H: 9,53 (9,96); N: 7,01 (6,92)

10.5.4 [(2,6Me₂Ph)₂AND]

Eine direkte Kondensation des Acenaphthochinons und des 2,6-Dimethylanilins ist nicht erfolgreich, daher wurde das Diimin über einen Nickelkomplex synthetisiert.

[(2,6Me₂Ph)₂AND]·NiBr₂

6.20 g (34 mmol) Acenaphthochinon und 10.22 g (37.5 mmol) Nickel(II)bromid-Trihydrat wurden in einem 250 ml Dreihalskolben in 90 ml Eisessig suspendiert. Mit Hilfe einer Spritze wurden 10 ml (82 mmol) 2,6-Dimethylanilin zugegeben. Die rotbraune Suspension wurde 3 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und bei Raumtemperatur 18 h stehen gelassen. [(2,6Me₂Ph)₂AND]·NiBr₂ wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert mit Eisessig (2 x 30 ml) und getrockneten Ether (4 x 25 ml) gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 16.43 g (26 mmol) rotbraunes Produkt erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 76 % d.Th. bezogen auf Acenaphthochinon. Der Komplex wurde ohne vorige Charakterisierung weiter eingesetzt.

[(2,6Me₂Ph)₂AND]

15.36 g (24 mmol) [(2,6Me₂Ph)₂AND]·NiBr₂ wurden in einem 500 ml Rundkolben in 300 ml Dichlormethan suspendiert. Es wurden 150 ml einer 10 %igen Natriumcyanidlösung in Wasser (10 g auf 100 ml H₂O) hinzugegeben und 45 min heftigst gerührt. In einem Scheidetrichter wurden die wäßrige und organische Phase getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 15 ml Wasser gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der rotbraune Feststoff wurde aus 40 ml Ethanol umkristallisiert.

Nach Trocknung an der Ölpumpe wurden 5.71 g (14 mmol) [(2,6Me₂Ph)₂AND] erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 57 % d.Th. bezogen auf [(2,6Me₂Ph)₂AND]·NiBr₂.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.1 –6.2 (12H, m); 2.2 (12H, m)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 85,82 (86,56); H: 6,41 (6,23); N: 7,41 (7,21)

10.6 Synthese der Palladium-Katalysatoren

10.6.1 (cod)PdMeCl

1.08 g (3.8 mmol) (cod)PdCl₂ wurden mit Schlenk-Technik in einen 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler in 45 ml Dichlormethan suspendiert. Mit einer Hamilton-Spritze wurden 0.63 ml (4.5 mmol) Tetramethylzinn zugegeben. Es wurde 0.5 h bei Raumtemperatur, dann 1 h unter Rückfluß gerührt. Die gelbe Lösung wurde abgekühlt und über Nacht bei – 18 °C gelagert. Das Dichlormethan wurde destilliert, der gelbgrüne Rückstand wurde mit 9 und 5 ml Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 0.83 g (3.1 mmol) (cod)PdMeCl erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 82 % d.Th. bezogen auf (cod)PdCl₂.

¹H-NMR (100 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 5.8 (2H, s); 4.3 (2H, s); 1.8-1.3 (11H, m)

10.6.2 [(2,6Me₂Ph)₂BUD]PdMeCl

248 mg (0.9 mmol) (cod)PdMeCl wurden in der Glovebox in einen 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter gefüllt. Anschließend wurden 12 ml trockenes Toluol in den Kolben gebracht. Zu der gelbgrünen Lösung wurden unter Rühren 12 ml (0.9 mmol) einer toluolischen [(2,6Me₂Ph)₂BUD]-Lösung innerhalb von 10 min zugetropft. Die orange Suspension wurde über Nacht gerührt und dann über eine Fritte filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 245 mg (0.5 mmol) eines gelben Feststoffes als Produkt erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 61 % d.Th. bezogen auf (cod)PdMeCl.

¹H-NMR (100 MHz, TCE-D₂) δ [ppm]: 7.2-7.0 (6H, m); 2.1 (12H, s); 1.9-1.8 (6H, m);
0.2 (3H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 57,14 (56,13); H: 6,18 (6,06); N: 6,12 (6,23)

10.6.3 [(2*t*BuPh)₂AND]PdMeCl

210 mg (0.8 mmol) (cod)PdMeCl wurden in einen 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter gefüllt und in 12 ml trockenem Toluol gelöst. Zu der grünen Lösung wurden unter Rühren 12 ml (0.8 mmol) einer toluolischen [(2*t*BuPh)₂AND]-Lösung innerhalb von 10 min zugetropft. Die rot-orangene Suspension wurde über Nacht gerührt und über eine Fritte abfiltriert. Der orangefarbenden Rückstand zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 312 mg (0.5 mmol) eines orangenen Feststoffes als Produkt erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 66 % d.Th. bezogen auf (cod)PdMeCl.

¹H-NMR (100 MHz, TCE-D₂) δ [ppm]: 7.2-7.0 (6H, m); 2.1 (12H, s); 1.9-1.8 (6H, m);
0.2 (3H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 64,36 (65,89); H: 6,03 (5,86); N: 5,74 (5,89)

10.6.4 [(2,6*i*Pr₂Ph)₂CHEX]PdMeCl

293 mg (1.1 mmol) (cod)PdMeCl wurden in der Glovebox in einen 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter gefüllt und in 10 ml trockenes Toluol gelöst. Zu der gelben Lösung wurden unter Rühren 15 ml (1.1 mmol) einer toluolischen [(2,6*i*Pr₂Ph)₂CHEX]-Lösung innerhalb von 10 min zugetropft. Die rote, klare Lösung wurde über Nacht gerührt und das Toluol destilliert. Der rotbraune Rückstand wurde in 7 ml Pentan gelöst und bei -20 °C umkristallisiert. Das Produkt wurde über eine Fritte filtriert und mit 10 ml eiskaltem Pentan gewaschen. Es wurden 306 mg (0.5 mmol) eines orangenen Feststoffes als Produkt erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 47 % d.Th. bezogen auf (cod)PdMeCl.

¹H-NMR (100 MHz, TCE-D₂) δ [ppm]: 7.2-7.0 (6H, m); 2.1 (12H, s); 1.9-1.8 (6H, m);
0.2 (3H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 64,56 (63,37); H: 7,52 (7,72); N: 4,71 (4,77)

10.6.5 [dppb]PdMeCl

150 mg (0.6 mmol) (cod)PdMeCl wurden in einen 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter gefüllt und in 15 ml trockenes Toluol gelöst. Zu der klaren Lösung wurden unter Rühren 15 ml (0.6 mmol) einer toluolischen Diphenylphosphinobenzyl-Lösung innerhalb von 15 min

zutropft. Die milchige Suspension wurde über Nacht gerührt und über eine Fritte abfiltriert. Der weiße Rückstand zweimal mit 8 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 305 mg (0.5 mmol) eines weißen Feststoffes als Produkt erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 90 % d.Th. bezogen auf (cod)PdMeCl.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, TCE- D_2) δ [ppm]: 7.2-7.0 (6H, m); 2.1 (12H, s); 1.9-1.8 (6H, m);
0.2 (3H, s)

CHN-Analyse /Massenprozent, gemessen (berechnet):

C: 64,12 (63,72); H: 5,98 (6,24)

10.7 Polymerisationen

Die jeweiligen Reaktoren wurden mindestens eine Stunde bei 95 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und dreimal mit Argon gespült.

10.7.1 Polymerisationsapparaturen

Die Homopolymerisation der flüssigen Norbornen-Lösung und des Dicyclopentadiens erfolgte entweder im Schlenkkolben bei Raumtemperatur oder bei Temperaturreihen in temperierbaren Glasreaktoren.

Diese Glasreaktoren (200 ml) besitzen einen Thermostatisiermantel, einen Einlaß für ein Thermometer, einen Argon-/Vakuum-Anschluß sowie einen Einlaß zum Beschicken des Reaktors. Die Durchmischung des Polymerisationsgemisches erfolgte mit einem Magnetrührer und Magnetührstäbchen.

Die Thermostatisierung erfolgte mit einem Thermostaten der Firma Lauda und gewährleistet eine Konstanz der Temperatur von ± 1 °C.

Alle Polymerisationen bei denen Ethen benutzt wurde, werden halbkontinuierlich (semi-batch) in einem 1 l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt.

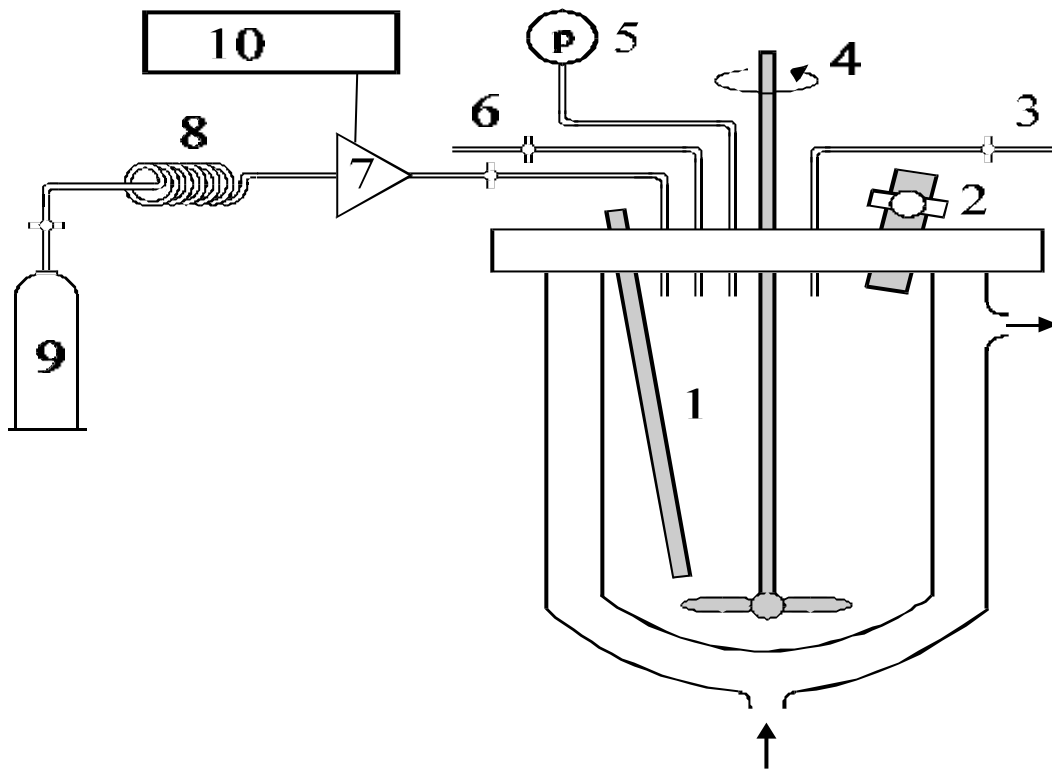


Abbildung 6.1: Polymerisationsapparatur. (1) Thermometerhülse, (2) Septum, (3) Argon-/Vakuum-Anschluß und Ablaßventil, (4) Rührer, (5) Manometer, (6) Toluolzufuhr, (7) Massenflußregler, (8) Reinigungssäulen, (9) Ethendruckgefäß, (10) Kontrollsystem und Datenerfassung.

Der temperierbare Reaktor besteht aus Borsilikatglas und erlaubt Arbeiten bei Drücken von bis zu 6 bar. Er wird durch eine Stahlhalterung gasdicht an den Reaktordeckel angeschraubt. Gefäßmantel und -deckel werden mit einem Thermostaten der Firma Haake mit einer Schwankung von ± 1 °C bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Zur Durchmischung dient ein durch Magnetkupplung indirekt angetriebener Propellerrührer mit 500 U/min. Mehrere Ein- und Auslaßventile, ein septumgedichtetes Kugelventil, ein Manometer, eine Thermometerhülse und ein Verschlußzapfen zum Einfüllen von Flüssigkeiten und Feststoffen vervollständigen die Apparatur. Der Ethenverbrauch wird über ein an den Massendurchflußregler gekoppeltes Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

10.7.2 Durchführung der Polymerisationen im Glaskolben

Alle Polymerisationen wurden diskontinuierlich durchgeführt.

Als Beispiel sei hier die Norbornenpolymerisation erläutert.

In einem 250 ml- Argonkolben wurden nacheinander Lösungsmittel und die Monomerlösung pipettiert und mit 150 mg MAO versetzt und gut gerührt. Beginn der Polymerisation war die Zugabe des Katalysators mit einer Hamilton-Spritze.

Zum Beenden der Reaktion wurden einige Milliliter Ethanol in die Polymerisationslösung gegeben.

Bei den Versuchen, die nicht bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurde an Stelle des Argonkolbens der obengenannte Glasreaktor benutzt. Vor der Zugabe des Katalysators wurde die Einstellung der Temperatur abgewartet.

10.7.3 Durchführung der Polymerisationen im Autoklaven

Nach dem Temperieren des Reaktors auf die gewünschte Versuchstemperatur wurde dieser im Argongegenstrom mit Comonomerlösung, Toluol, Katalysator und Cokatalysator befüllt. Unter Rühren wurde zum Abschluß der gewünschte Ethendruck eingestellt. Ethen wurde über einen Druckminderer nachdosiert; der Verbrauch an Ethen wurde über den an ein Kontrollsystem gekoppelten Massenflußregler verfolgt. Das Reaktionsvolumen beträgt 200 ml. Da ein Nachdosieren von Comonomer nicht möglich war, jedoch bei konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet werden soll, wurden die Polymerisationen möglichst bei einem Comonomerumsatz von unter 10 % abgebrochen. Dazu wurde die Ethenzufuhr unterbrochen, das überschüssige Ethen abgelassen und der Katalysator durch Zugabe von Ethanol zerstört. Die Reaktionslösung wurde in ein Becherglas überführt.

10.7.4 Aufarbeitung des Polymers

Katalysatorreste wurden durch Rühren der Reaktionslösung oder -suspension über Nacht mit einer 10 %igen wäßrigen Salzsäurelösung herausgelöst. Im Falle von toluolunlöslichen Polymeren wurde anschließend filtriert und neutral gewaschen. Im Falle von toluollöslichen Polymeren wurde die organische Phase im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Danach wurde das Copolymer mit Ethanol ausgefällt, über einen Büchnertrichter abfiltriert und gründlich mit Ethanol gewaschen. Getrocknet wurde bis zur Massenkonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C.

10.8 Polymeranalytik

10.8.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

^{13}C -NMR-Spektren der Polymere wurden mit Puls-Fourier-Transform-Technik an einem Bruker-MSL-300-Spektrometer bei 100 °C aufgenommen. Die Entkopplung der Spektren erfolgte entweder nach der Breitbandtechnik für Ethen/Norbornen-Copolymere oder nach dem Inverse Gated Verfahren für Ethen-Homopolymere.

Tabelle 6.1: Meßbedingungen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie für die Polymere

Polymere:	Ethen/Norbornen-Copolymere	Ethen-Homopolymere
Spektrenart:	^1H -breitbandentkoppelt	Inverse Gated
Meßtemperatur:	100 °C	100 °C
Meßfrequenz:	75.47 MHz	75.47 MHz
Pulswinkel:	60 °	90 °
Relaxationszeit:	6 s	10 s
Anzahl der Scans:	500-1000	4000
Sweepweite:	14286 Hz	15152 Hz
Rotationsfrequenz:	20 Hz	20 Hz

Dazu wurden 120 bis 400 mg Polymer in 3 ml Perchlorbutadien C_4Cl_6 und 0,3 ml Tetrachloretan- D_2 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ in einem 10-mm-NMR-Röhrchen bei 100 °C gelöst. Die chemische Verschiebung wird auf Tetrachlorethan bei 74.24 ppm bezogen. Zur Auswertung der Spektren diente das WIN-NMR-Programm der Firma Bruker.

10.8.2 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektroskopie

Es wurden 250 mg des Polymers vermessen. Die Auswertung erfolgte wiederum mit dem „WIN-NMR“-Programm der Firma Bruker.

Festkörper ^{13}C -CP-MAS	
Meßtemperatur	100 °C
Meßfrequenz	75.47
Pulswinkel	90 °
Relaxationszeit	3 s
Anzahl der Scans	200
Akquisitionszeit	0.066
Sweepweite	31250 Hz
Rotationsfrequenz	3750 Hz

10.8.3 ^1H -NMR-Spektroskopie

Protonenkernresonanzspektren wurden mit einem Bruker-AC-100-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , C_6D_6 oder $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$, welche zuvor über Molsieb getrocknet wurden.

10.8.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Glasübergangstemperaturen (T_g) und Schmelztemperaturen (T_m) wurden mit der DSC-821 der Firma Mettler Toledo bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte über drei Punkte; mit Cyclopentan ($T_m = -93.8\text{ °C}$), elementarem Indium ($T_m = 156,61\text{ °C}$) und elementarem Zink ($T_m = 419.5\text{ °C}$). In ein Aluminiumpfännchen wurden etwa 10 mg Substanz eingewogen und mit einer Aufheizrate und einer Abkühlrate von 20 K/min in verschiedenen Temperaturbereichen zwischen -100 und 350 °C vermessen. Glasübergangspunkte stellen sich als Stufen, Schmelztemperaturen als Extrema im DSC-Thermogramm dar. Aus dem Integral des Schmelzpeaks kann unter Berücksichtigung der Polymereinwaage die Kristallinität bestimmt werden. Es wurden immer die Werte der zweiten Aufheizkurve miteinander verglichen.

10.8.5 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der mittleren viskosimetrischen Molmasse (M_η) der Polymerproben diente ein thermostatisierbares Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 0a, $K = 0,005$). Die Durchlaufzeiten wurde mit ein Viscoboy 2 der Firma Lauda gemessen. Dazu wurden 20 - 50 mg des Polymers in 50 ml Decahydronaphthalin über Nacht bei 135 °C gelöst. Zur thermischen Stabilisierung wurde dem Decahydronaphthalin 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (1 g/l) zugesetzt. Zur Messung der Durchlaufzeiten wurde die Probe heiß filtriert, um den unlöslichen Anteil zu entfernen, und in die einmal mit der heißen Probenlösung gespülten Kapillare gefüllt. Unter Annahme gleicher Dichten von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel (Durchlaufzeit t_0) ergibt sich die spezifische Viskosität η_{sp} , die reduzierte Viskosität η_{red} , und die intrinsische Viskosität $[\eta]$, mit den nach Hagenbach korrigierten Durchlaufzeiten t wie folgt:

$$\mathbf{h}_{sp} = \frac{(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)}{\mathbf{h}_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

$$\mathbf{h}_{red} = \frac{\mathbf{h}_{sp}}{c} = \frac{(\mathbf{h}_{sp} V)}{m}$$

$$[\mathbf{h}] = \lim_{c \rightarrow 0} \mathbf{h}_{red}$$

Die Konzentration der Polymerlösung wird in g pro ml angegeben. Schulz und Blaschke haben eine empirische Beziehung zwischen der reduzierten und der intrinsischen Viskosität angegeben. Damit wird es vermieden, für jede Polymerprobe $\eta_{red}(c)$ bei verschiedenen Konzentrationen c messen zu müssen und diese Werte auf $c = 0$ zu extrapolieren, um $[\eta]$ zu ermitteln:

$$[\mathbf{h}] = \mathbf{h}_{red} / (1 + 0,267 \cdot \mathbf{h}_{sp})$$

Zwischen der intrinsischen Viskosität und der mittleren viskosimetrischen Molmasse in g/mol besteht die Mark-Houwink-Staudinger-Beziehung:

$$[\mathbf{h}] = K \cdot M_h^a,$$

die für einen weiten Konzentrationsbereich gültig ist, wobei K und a von Lösungsmittel, Temperatur und Polymer abhängige Konstanten sind.

Bei Copolymeren kann diese Beziehung nur bis zu einem Comonomergehalt von 5 % mit Konstanten für das Homopolymer angewandt werden. Deshalb erfolgte die Auswertung für Ethen/Norbornen-Copolymere mit Konstanten für ein streng alternierendes Ethen/Norbornen-Copolymer: $K = 4,93 \cdot 10^{-2}$ ml/g und $a = 0,589$ (in Dekalin, 135 °C).

10.8.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Messungen wurden an einem Röntgendiffraktometer D 500 der Firma Siemens mit einer $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenröhre ($\lambda = 154$ pm) durchgeführt. Die Polymere wurden in einer Aluminiumfolie als Pulver einem Bereich von $2\Theta = 5$ bis 37° vermessen.

11 Anhang

Mathematische Herleitung der Formel 6.2:

$$\frac{I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)} = \frac{X_N \cdot 2}{X_N \cdot 7 + (1 - X_N) \cdot 2} = \frac{2 \cdot X_N}{5 \cdot X_N + 2}$$

$$\Leftrightarrow X_N = 2 \cdot \frac{I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)} \cdot \frac{1}{2 - 5 \cdot \frac{I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)}}$$

$$\Leftrightarrow X_N = 2 \cdot \frac{I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)} \cdot \frac{1}{\frac{2 \cdot I(A) + 2 \cdot I(B) + 2 \cdot I(C) + 2 \cdot I(D) - 5 \cdot I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)}}$$

$$\Leftrightarrow X_N = 2 \cdot \frac{I(A)}{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)} \cdot \frac{I(A) + I(B) + I(C) + I(D)}{2 \cdot (I(B) + I(C) + I(D)) - 1.5 \cdot I(A)}$$

$$\Leftrightarrow X_N = \frac{I(A)}{I(B) + I(C) + I(D) - 1.5 \cdot I(A)}$$

12 Literatur

- ¹ a) WO-Patent No.: 9856837, BFGoodrich Company, **1998** b) WO-Patent No.: 9856839, BFGoodrich Company, **1998**.
- ² M. Balsam, C. Lach, R.D. Maier *Nachr.Chem.* **2000**, *48*, 338.
- ³ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- ⁴ G. Natta, P. Pino, F. Coandini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- ⁵ G. Natta, *Makromol. Chem.*, **1960**, *38*, 13.
- ⁶ W. Kaminsky, H.-G. Cordes, J. Herwig, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689.
- ⁷ W. Kaminsky, H. Sinn, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- ⁸ H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarnke in W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.) „Transition Metals and Organometallics as Catalysts in Olefin Polymerization“, Springer Verlag **1988**, 257.
- ⁹ a) W. Kaminsky, *Angew. Chem.* **1994**, *223*, 101. b) V.K. Gupta, I.S. Bhardway, *J. M. S. Rev., Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *C34(4)*, 439. c) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255. d) J. Huang, G.L. Rempel, *Progr. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459. e) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143. f) K. Soga, T. Shiono, *Progr. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- ¹⁰ a) H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233. b) H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- ¹¹ J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- ¹² J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- ¹³ J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- ¹⁴ U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348.
- ¹⁵ L.K. Johnason, C.M. Killian „Metallocene-Based Polyolefins“ Wiley, Weinheim, New York **2000**, 233.
- ¹⁶ J.E. Huheey „Anorganische Chemie“ de Gruyter Verlag Berlin **1988**, S. 707.
- ¹⁷ S. Timonen, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen *J.Mol.Catal.* **1996**, *111*, 267.

- ¹⁸ M. Brookhart, J.M. DeSimone, B.E. Grant, M.J. Tanner *Macromolecules* **1995**, *28*, 5378.
- ¹⁹ W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251.
- ²⁰ G. Wilke in M. Tsutsui (Hrsg.), „Fundamental Research in homogenous Catalysis“, Vol. 3, Plenum, New York, **1979**, 1-24.
- ²¹ G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 190.
- ²² W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert, G. Schmitt, J. Fleischhauer, U.Meier, *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 79.
- ²³ M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1987**, *5*, 2356.
- ²⁴ Y. Chauvin, J.F. Gaillard, J. Leonard, P. Bonnifay, J.W. Andrews *Hydrocarbon Process.* **1982**, 110.
- ²⁵ W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, 19.
- ²⁶ W. Keim, F.H. Kowald, R. Goddard, C. Krüger *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466.
- ²⁷ W. Keim *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 225.
- ²⁸ U. Klabunde, S.D. Ittel *J.Mol.Catal.* **1987**, *41*, 123.
- ²⁹ a) S. Desjardins, K.J. Cavell, H. Jin, B.W. Skelton, A.H. White *J.Organomet.Chem.* **1996**, *515*, 233. b) S. Desjardin, K.J. Cavell, J.L. Hoare, B.W. Skelton, A.N. Sobolev, A.H. White, W. Keim *J.Organomet.Chem* **1997**, *554*, 163.
- ³⁰ P.W. Jolly, G. Wilke „The Organic Chemistry of Nickel“, Academic Press, New York, **1975**, Vol. 2, Kapitel 1.
- ³¹ V.M. Möhring, G. Fink *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982.
- ³² R. Taube et al. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 245.
- ³³ L.K. Johnsen, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- ³⁴ M.S.Brookhart, L.K.Johnson, C.M.Killian et al *PCT Int. Appl. WO 96/23010* **1996**.
- ³⁵ Übersicht der Literatur in ¹⁵ S.241.
- ³⁶ U.S. Patent 2, 721,189 **1954** DuPont.
- ³⁷ G. Sarotri, F. Ciampelli, N. Cameli *Chim. Ind.* **1963**, *45*, 1479.
- ³⁸ A. Sen, T.-W. Lai, *Organometallics* **1982**, *1*, 415.
- ³⁹ S. Breuning, W. Risse, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2915.

-
- ⁴⁰ B.L. Goodall, L. McIntosh, L.F. Rhodes *Makromol. Symp.* **1995**, 89, 421.
- ⁴¹ W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83.
- ⁴² W. Kaminsky, M. Arndt, A. Bark *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1991**, 32, 467.
- ⁴³ M. Arndt, Dissertation, Universität Hamburg **1994**.
- ⁴⁴ N. Gaylord, A.B. Deshpande *Polymer Lett. Ed.* **1976**, 14, 613-617.
- ⁴⁵ J.P. Kennedy, H. S. Mankowski *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1961**, A1, 345.
- ⁴⁶ a) K.J. Ivin „Olefin Metathesis“ Chapt. 2, Academic Press, New York **1983**. b) D.J. Brunelle, „Ring-opening Polymerization“, Hanser Publishers, München, Wien New York, Barcelona **1993**.
- ⁴⁷ W. Kaminsky *Shokubai* **1991**, 33(8), 536.
- ⁴⁸ H. Cherdon, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 121.
- ⁴⁹ W. Kaminsky, A. Noll, *Polym. Bull.* **1993**, 31, 175.
- ⁵⁰ W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Symp.* **1991**, 47, 81.
- ⁵¹ N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3167.
- ⁵² B. Cornils, W.A. Herrmann „Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“ VCH Weinheim, **1996**, 299.
- ⁵³ B.L. Goodall ISOM **1999**.
- ⁵⁴ W. Hatke *Kunststoffe* **1997**, 87, 58.
- ⁵⁵ U.S. Patent 5,468,819 BF Goodrich **1994**.
- ⁵⁶ F.P. Alt, Dissertation, Universität Marburg **1999**.
- ⁵⁷ U. Peuker, W. Heitz *Makromol. Rapid Commun.* **1998**, 18, 159.
- ⁵⁸ W. Kaminsky, *Angew. Makromo. Chem.* **1994**, 223, 101.
- ⁵⁹ T.F.A. Haselwander W. Heitz, S.A. Krügel *Makromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3435-3453.
- ⁶⁰ N.R. Grove, P.A. Kohl, S.A.B. Allen, S. Jayaraman, R. Shick, *J. of Polym. Science: Part B Polym Physics* **1999**, 35, 3003.
- ⁶¹ H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 121.
- ⁶² N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3167.

- ⁶³ G. Klein, *Kunststoffe* **1998**, 88, 2270.
- ⁶⁴ H.-T. Lang, D. Niedernberg, *Kunststoffe* **1995**, 85, 1048.
- ⁶⁵ a) B. Bogdanovic, G. Wilke *Brennst.-Chem.* **1968**, 49, 323. b) B. Bogdanovic *Angew. Chem.* **1973**, 23, 1013.
- ⁶⁶ T.V. Rajan Babu, N. Nomura, J. Jin, B. Radetich, H. Park, M. Nandi, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, No. 7.
- ⁶⁷ E. Drent, H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663.
- ⁶⁸ W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 515.
- ⁶⁹ W. Kaminsky, A. Bark, I. Däke, in „Catalytic Olefin Polymerization“ T. Keii, K. Soga (Eds.), Kodansha Ltd.: Tokyo, **1990**.
- ⁷⁰ W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 109.
- ⁷¹ W. Kaminsky, M. Arndt-Rosenau, „Homo- and Copolymerization of Cycloolefins by Metallocene Catalysts“ in J. Scheirs, W. Kaminsky (Hrsg.) „Metallocene based Polyolefins Vol 1“ J. Wiley, **1999**.
- ⁷² M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, K. Zoumis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 101, 171.
- ⁷³ R.P. Hughes, J. Powell *J. Organometal. Chem.* **1971**, 30, C45-C47.
- ⁷⁴ M.C. Gallazzi, G. Vitulli, L. Porri *J. Organometal. Chem.* **1975**, 97, 131-138.
- ⁷⁵ PCT/ US 94/131166, BFGoodrich Company, **1994**.
- ⁷⁶ B.L. Goodall, D.A. Barnes, G.M. Benedikt, L.H. McIntosh, L.F. Rhodes *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1997**, 76, 56.
- ⁷⁷ B. Goodall et al. *Proceedings of the International Symposium on Metathesis and related Chemistry* St. Augustine, USA **1997**.
- ⁷⁸ Literaturübersicht in M. Arndt, W. Kaminsky *Makromol. Symp.* **1995**, 97, 225.
- ⁷⁹ T.J. Deming, B.M. Novak *Macromolecules* **1993**, 26, 7089.
- ⁸⁰ A. Reimuth, J.P. Mathew, J. Malia, W. Risse *Macromol. RapidCommun.* **1996**, 17, 173.
- ⁸¹ W. Heitz, T.F.A. Haselwander, S.A. Krügel *Makromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3435.
- ⁸² S. Krügel, Diplomarbeit, Universität Marburg **1995**.

- ⁸³ H.F. Mark, H.A. Wills, M.M. Coleman, P.C. Painter, K. Holland-Moritz, H.W. Siesler, F. Ciardelli et al., I. Lüderwald, K.J. Ivin, W. Gonski, R. Peter „Proceedings of the 5th European Symposium on Polymer Spectroscopy“ Verlag Chemie, Weinheim **1979**.
- ⁸⁴ M. Arndt, M. Gosmann *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 433.
- ⁸⁵ A. Bark, Dissertation, Universität Hamburg **1990**.
- ⁸⁶ A. Noll, Dissertation, Universität Hamburg **1993**.
- ⁸⁷ B. Jannsens, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- ⁸⁸ N. Herfert, Dissertation, Universität Düsseldorf **1992**.
- ⁸⁹ F.M.B. Couthino, M.A.S. Costa, L.F. Monteiro, L.Claudio de Santa Maria *Polymer Bulletin* **1997**, *38*, 303-309.
- ⁹⁰ M. Gosmann, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1997**.
- ⁹¹ W. Risse, C. Mehler *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 255.
- ⁹² U.S. Patent, 3,330,815 Union Carbide Corp. **1967**.
- ⁹³ A. Sen, T.-W. Lai, R.R. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 4226.
- ⁹⁴ S.H. Strauss *ChemRev.* **1993**, *93*, 927.
- ⁹⁵ R. Taube, J. Langholz, J. Sieler, T. Gelbrich, K. Tittes *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 92.
- ⁹⁶ A. Takata, T. Otsu, M. Imoto *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **1966**, *69*, 711.
- ⁹⁷ G. Dall'Asta, G. Motroni, R. Manetti, C. Tost *Die Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 153.
- ⁹⁸ C. Mehler, W. Risse *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1992**, *13*, 455.
- ⁹⁹ R.J. Kock, A. Veermans *Makromol. Chem.* **1969**, *95*, 179.
- ¹⁰⁰ I. Beulich, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- ¹⁰¹ I. Beulich, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**.
- ¹⁰² I. Beulich, M. Arndt-Rosenau, *Macromolecules* **1999**, *22*, 7335.
- ¹⁰³ A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2816.
- ¹⁰⁴ G. Jung „Cominatorial Chemistry“ Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1999**.
- ¹⁰⁵ „Combinatorial Chemistry and Molekular Diversity in Drug Discovery“ (Hrsg.: E.M. Gordon, J.F. Kerwin), Wiley, New York, **1998**.

- ¹⁰⁶ B. Jandeleit, H.W. Turner, T. Uno, J.A.M. van Beek, W.H. Weinberg, *Catech*, **1998**, 2(2), 101.
- ¹⁰⁷ B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2648.
- ¹⁰⁸ T.R. Boussie, C. Coutard, H.W. Turner, V. Murphy, T.S. Powers, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3472.
- ¹⁰⁹ G. Jung „Combinatorial Chemistry“ Wiley VCH, Weinheim, New York **1999**.
- ¹¹⁰ L.H. Sperling, „Introduction to Physical Polymer Science“ John Wiley & Sons, New York **1992**.
- ¹¹¹ T. Rische, A.J. Waddon, L.C. Dickinson, W.J. MacKnight, *Macromolecules* **1998**, 31, 1871.
- ¹¹² S.D. Ittel, persönliche Mitteilung.
- ¹¹³ D. Mäder, J. Heinemann, P. Walter, R. Mühlhaupt *Macromolecules* **2000**, 33, 1254.
- ¹¹⁴ S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Reviews*, **2000**, 4.
- ¹¹⁵ H. Batzer „Polymere Werkstoffe“, Bd. 1, Thieme Verlag Stuttgart, **1985**, S. 300.
- ¹¹⁶ a) O. Pyrlík, M. Gosmann, M. Arndt-Rosenau in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W. Kaminsky (Ed.), Springer Verlag Berlin **1999**, S. 212 b) M. Arndt-Rosenau, M. Gosmann, M. Guillemont, F. Müller, O. Pyrlík „Homogene Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle für die Polymerisation von Ethen- und Ethen/Norbornen-Copolymerisation“ Poster, Freiburger Makromolekulares Kolloquium, Feb. **2000**
- ¹¹⁷ J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith, J.D. Roberts, *JACS*, **1970**, 92:24, 7107.
- ¹¹⁸ B. Goodall, persönliche Mitteilung.
- ¹¹⁹ R. Becker, *Faserforsch. und Textiltech.* **1978**, 29 Heft 6, 361.
- ¹²⁰ T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **1954**, 14, 315.
- ¹²¹ C. Wang, S. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, W. Day *Organometallics* **1998**, 17(15), 3149.
- ¹²² B. Grimm, Dissertation, Universität Hamburg, **1998**.
- ¹²³ R. Werner, persönliche Mitteilung.
- ¹²⁴ Gefahrstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste, Technische Regel für Gefahrstoffe, Verlagsges. Weinheim mbH (1991).
- ¹²⁵ O. Pyrlík, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1998**.

¹²⁶ DuPont de Nemours Company, WO-Patent No. 9623010, **1996**.

¹²⁷ R. van Asselt, C.J. Elisevier, W. Smeets, A.L. Spek, R. Bendix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1994**, *113*, 88.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

M.ARNDT, M.GOSMANN *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 433.

O.PYRLIK, M.GOSMANN, M.ARNDT-ROSENAU in „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization“ W.Kaminsky (Edi.), Springer Verlag Berlin **1999**, S. 212.

Poster

20.-21.03.98 Vortragstagung GDCh, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Mainz
M.GOSMANN, M.ARNDT-ROSENAU „*Norbornenpolymerisation mit Katalysatoren der späten Übergangsmetalle*“

13.-17.09.98 International Symposium on Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation in Hamburg: O.PYRLIK, M.GOSMANN, M.ARNDT-ROSENAU „*Late Transition Metal Catalysts for Olefin Polymerization*“.

18.-20.11.98 Workshop and Conference on Modern Polyolefins Synthesis – Characterisation – Application, Merseburg/Halle: I.BEULICH, M.GOSMANN, M.ARNDT, „*Microstructure of Norbornene Homo- and Copolymers*“.

24.-26.02.00 Makromolekulares Kolloquium, Freiburg: M.ARNDT-ROSENAU, M.GOSMANN, M.GUILLEMONT, F.MÜLLER, O.PYRLIK „*Homogene Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle für die Polymerisation von Ethen- und Ethen/Norbornen-Copolymerisation*“ .

20.-21.03.00 Vortragstagung GDCh, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Merseburg/Halle: M.ARNDT-ROSENAU, M.GOSMANN „*Alternierende Ethen/Cycloolefin Copolymere durch Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation*“.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname Gosmann, Mattis
Geburtsdatum und –ort 10. September 1970 in Beckum

Schulausbildung

1977 - 1981 St.Martins-Grundschule, Beckum
1981 - 1990 Albertus-Magnus-Gymnasium, Beckum
1987 - 1988 McLean Highschool, VA, USA (Fullbright-Stipendium)
1990 Erlangen der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst

Juni 1990 - September 1991 Zivildienstleistender an der Volkshochschule Beckum-Wadersloh

Akademische Ausbildung

Oktober 1991 - 1994 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
Januar 1994 Vordiplomprüfung abgelegt
1994 - 1996 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
Mai - Juli 1995 Forschungsaufenthalt an der Universität Rennes/
Frankreich im Rahmen des Erasmus-Projektes der EU
Dezember 1996 Diplomhauptprüfung abgelegt
Januar - September 1997 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky unter Betreuung von Dr. M. Arndt-Rosenau, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
September 1997 Zuerkennung des Diploms
seit November 1998 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky unter Betreuung von Dr. M. Arndt-Rosenau, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Beruflicher Werdegang

Februar – März 1993 und Januar – Februar 1994 Laborant im Qualitätsprüflabor der Dykerhoff AG in Beckum
September 1994 – Februar 1995 Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie: Betreuung von Chemiestudenten im Grundpraktikum
Mai - September 1997 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Oktober - Dezember 1997 und seit November 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Januar – Oktober 1998 Stipendiat der Hanseatischen Doktorandenförderung

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden

Hamburg, 12.09.2000