

**Homo- und Copolymerisation von
Olefinen mit Katalysatoren auf Basis
später Übergangsmetalle**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Jens Kiese Wetter
aus Hamburg

Hamburg 2005

Gutachter:

- Prof. Dr. W. Kaminsky
- Prof. Dr. H.-U. Moritz

Termin der letzten mündlichen Prüfung: 18.03.2005

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2001 bis Januar 2005 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themengebiets, die fördernde Unterstützung und die großzügig gewährte Freiheit bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Großer Dank gilt ebenfalls meinem Projektpartner, der Bayer AG bzw. Lanxess AG und insbesondere Herrn Dr. habil. Michael Arndt-Rosenau, für die sehr gute Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung.

Viele Angehörige des Instituts haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen. Mein Dank geht an Inge und Christoph für die NMR-Betreuung, die Werkstatt-Crew für die feinmechanischen Arbeiten, Peter für die Glasbläserarbeiten, Holger für das Lösen elektronischer Probleme, sowie Kathleen und Herrn K. Fischer für das reibungslose Bestellwesen. Ganz besonders danken möchte ich Herrn Klaus Horbaschk für die Verwirklichung des „Projekt Kiesewetter“, seine über jeden Zweifel erhabene Menschenkenntnis und für „Dr. Knetelbeck“.

Mein persönlicher Dank geht an alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für die schöne Zeit und kollegiale Zusammenarbeit:

- Björn als Mitstreiter in C315, für das Mitnehmen zum HSV, die Parties bei Euch zu Hause, das Korrekturlesen des Bayer-Teils und natürlich für die ungezählten Filmzitate
- Ben für die Gesellschaft in unserem Labor, vor allem am Wochenende, die ausgezeichnete Betreuung des Computer-Netzwerkes und für das Kartfahren
- Matthias D. für den frischen Wind in unserem Labor, das Mitstreiten an der Norbornen-Front, die Hilfestellung bei den GC-Messungen und das Korrekturlesen der Arbeit
- Sascha für die ausführlichen Gespräche auch ohne Kaffee, das freitägliche Currywurstessen und das Korrekturlesen der Arbeit unter unglücklichen Umständen
- Katharina für das Plaudern meist zu sehr früher Stunde, die Teilung des Fahrrad-Fiebers und das Korrekturlesen des englischen Teils der Arbeit
- Olivera, Katharina und Björn für die Zusammenarbeit am NMR
- Tanja, Andrea, Christian und Sascha für die zuverlässig funktionierenden GPC-Messungen
- Mercia, Matthias H., Phu und Fabian für die DSC-Messungen
- und natürlich Burçak für ihre tolle Schwerpunktarbeit

1 INHALTSVERZEICHNIS

1	INHALTSVERZEICHNIS	I
2	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
3	ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY	1/5
4	EINLEITUNG	9
4.1	Ziegler-Natta-Katalyse	9
4.1.1	Ethen-Polymerisation	9
4.1.2	Propen-Polymerisation	10
4.2	Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse	12
4.2.1	Methylaluminoxan (MAO)	12
4.2.2	Struktur und Bildung der aktiven Spezies	14
4.2.3	Metallocen-katalysierte Propen-Polymerisation	14
4.2.4	Polymerisationsmechanismus	16
4.3	Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle	17
4.3.1	Olefinpolymerisation mit neutralen Spätübergangsmetall-Komplexen	18
4.3.2	Olefinpolymerisation mit kationischen Spätübergangsmetall-Komplexen	20
4.4	Mechanismus der Olefinpolymerisation mit (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren	25
5	AUFGABENSTELLUNG	29
6	COPOLYMERISATION VON ETHEN UND NORBORNEN MIT (α-DIIMIN)-PALLADIUM(II)-KATALYSATOREN	31
6.1	Allgemeines	31
6.1.1	Cycloolefin-Copolymere	31
6.1.2	Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit Spätübergangsmetall-Katalysatoren	36
6.2	Auswahl und Synthese der Katalysatoren	38
6.3	Auswahl der Reaktionsbedingungen	41
6.4	Copolymerisationen bei verschiedenen Monomerverhältnissen	42
6.4.1	Einbaurrate des Norbornens	42
6.4.2	Bestimmung der Mikrostruktur	47
6.4.3	Aktivitäten und <i>Turnover</i> -Frequenzen	69
6.4.4	Molare Massen und Polydispersitäten	72
6.4.5	Glasübergangstemperaturen	77

6.5	Copolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen	78
6.5.1	Einbaurate des Norbornens und Glasübergangstemperaturen	78
6.5.2	Aktivitäten und <i>Turnover</i> -Frequenzen	81
6.5.3	Molare Massen und Polydispersitäten	84
6.6	Fazit und Ausblick	86
7	POLYMERISATION VON <i>TRANS</i>-2-BUTEN MIT (α-DIIMIN)NICKEL(II)- KATALYSATOREN	90
7.1	Allgemeines	90
7.2	Auswahl und Synthese des Katalysators	97
7.3	Auswahl der Reaktionsbedingungen	99
7.4	Konzeption und Installation der Polymerisationsapparatur	102
7.5	Ergebnisse der Zeit/Umsatz-Experimente	105
7.5.1	Umsätze und Aktivitäten	106
7.5.2	Verzweigungsdichte und Mikrostruktur	107
7.5.3	Molare Massen und Polydispersitäten	116
7.5.4	Glasübergangstemperaturen	118
7.6	Ergebnisse der Konzentrationsreihe mit 1-Buten	120
7.6.1	Umsätze und Aktivitäten	120
7.6.2	Verzweigungsdichte und Mikrostruktur	122
7.6.3	Molare Massen und Polydispersitäten	132
7.6.4	Glasübergangstemperaturen	134
7.7	Ergebnisse der Konzentrationsreihe mit <i>trans</i> -2-Buten	136
7.7.1	Aktivitäten und Umsätze	136
7.7.2	Verzweigungsdichte und Mikrostruktur	138
7.7.3	Molare Massen und Polydispersitäten	143
7.7.4	Glasübergangstemperaturen	145
7.8	Polymerisationen bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen	146
7.9	Gaschromatographische Untersuchungen der Gasraumzusammensetzung	149
7.10	Fazit und Ausblick	153
8	EXPERIMENTELLER TEIL	156
8.1	Allgemeines	156
8.2	Chemikalien	156
8.3	Darstellung allgemeiner Katalysatorkomponenten	157
8.3.1	Darstellung von (η^2, η^2 -Cycloocta-1,5-dien)chloromethylpalladium(II)	157

8.3.2	Darstellung von Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat, Na{[3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃] ₄ B} (NaBAr ^f ₄)	158
8.4	Darstellung der Katalysatoren	159
8.4.1	{[Ar-N=C(H)-C(H)=N-Ar]PdMe(CH ₃ CN)}BAr ^f ₄ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	159
8.4.2	Darstellung von {[Ar-N=C(CH ₃)-C(CH ₃)=N-Ar]PdMe(CH ₃ CN)}BAr ^f ₄ (Ar = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃)	160
8.4.3	Darstellung von {[Ar-N=C(CH ₃)-C(CH ₃)=N-Ar]PdMe(CH ₃ CN)}BAr ^f ₄ (Ar = 2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄)	162
8.4.4	Darstellung von {[Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]PdMe(CH ₃ CN)}BAr ^f ₄ (Ar = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃)	164
8.4.5	Darstellung von [Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]NiBr ₂ (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	166
8.5	Polymerisationsapparatur	167
8.5.1	Ethen/Norbornen-Copolymerisationen	167
8.5.2	<i>trans</i> -2-Buten- und 1-Buten-Homopolymerisation	169
8.6	Standardisierte Durchführung der Polymerisationen	169
8.6.1	Ethen/Norbornen-Copolymerisation	169
8.6.2	<i>trans</i> -2-Buten- und 1-Buten-Homopolymerisation	169
8.7	Aufarbeitung der Polymere	170
8.8	Analytische Methoden	171
8.9	Entsorgung	174
8.10	Sicherheitsdaten	174
9	LITERATURVERZEICHNIS	177
	ANHANG A	189
	ANHANG B	197
	ANHANG C	207
	ANHANG D	209
	ANHANG E	211

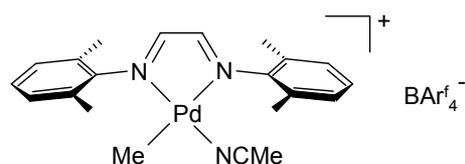
2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

acac	Acetylacetonat
An	0.5 Naphthalin-1,8-diyl
Ar	Aryl
BAr_4^f	Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
BGBI	Bundesgesetzblatt
Bu	Butyl
c	Konzentration
ChemG	Chemikaliengesetz
cod	1,5-Cyclooctadien
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
dme	Ethylenglycoldimethylether, Dimethoxyethan
DSC	Differentialkalorimetrie
E	Ethen
EASC	Ethylaluminiumsesquichlorid
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
IGated	Inverse Gated Decoupling
<i>i</i> Pr	Isopropyl
J	Kopplungskonstante
K	Mark-Houwink-Konstante
L	Ligand
m	Masse
M	Metall
MAO	Methylaluminoxan
MMAO	Modifiziertes Methylaluminoxan
Me	Methyl
M_E	molare Masse des Ethens
M_n	Zahlenmittel der molaren Masse
M_N	molare Masse des Norbornens
M_w	Gewichtsmittel der molaren Masse
M_w/M_n	Polydispersität
n	Stoffmenge

n.d.	nicht detektiert
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
P	Polymerkette
P_w	Polymerisationsgrad, berechnet über das Gewichtsmittel der molaren Massen
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PP	Polypropen
Pr	Propyl
R	Alkylrest
ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation
<i>t</i> Bu	tertiär Butyl
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
TOF	<i>Turnover</i> -Frequenz
t_{pol}	Polymerisationsdauer
U	Umsatz des Monomers
W_N	Massenanteil des Norbornens im Polymer
x_N	Molanteil des Norbornens im Ansatz
X_N	Molanteil des Norbornens im Polymer
α	Mark-Houwink-Konstante (Formfaktor)
δ	chemische Verschiebung
η	Haptizität

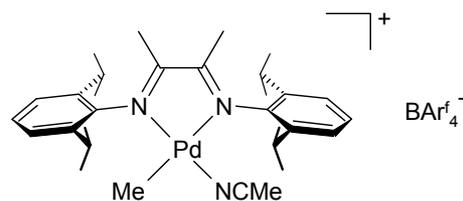
$\{[\text{Ar-N=C(H)-C(H)=N-Ar]PdMe(CH}_3\text{CN)}\} \text{BAr}^f_4$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

N,N'-[Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien]acetonitrilo-methylpalladium-
[tetra(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat]

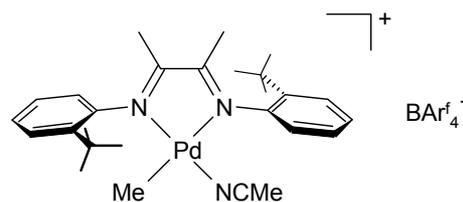




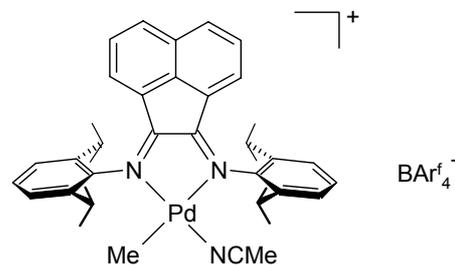
N,N'-[Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]acetonitrilo-methylpalladium[tetra(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat]



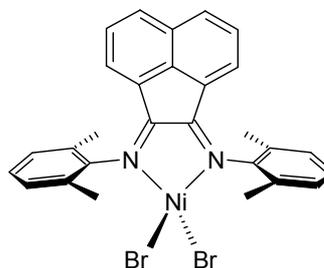
N,N'-[Bis(2-*tert*butylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]acetonitrilo-methylpalladium[tetra(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat]



[Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen]acetonitrilo-methylpalladium[tetra(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat]



[Bis(2,6-dimethylphenylimino)acenaphthen]nickeldibromid



3 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Homo- und Copolymerisation von Olefinen durch α -Diimin-Komplexe des Nickels und Palladiums. Sie gliedert sich in zwei Teile.

Im ersten Teil wurden vier isolierte, direkt polymerisationsaktive (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen eingesetzt und intensiv bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht.

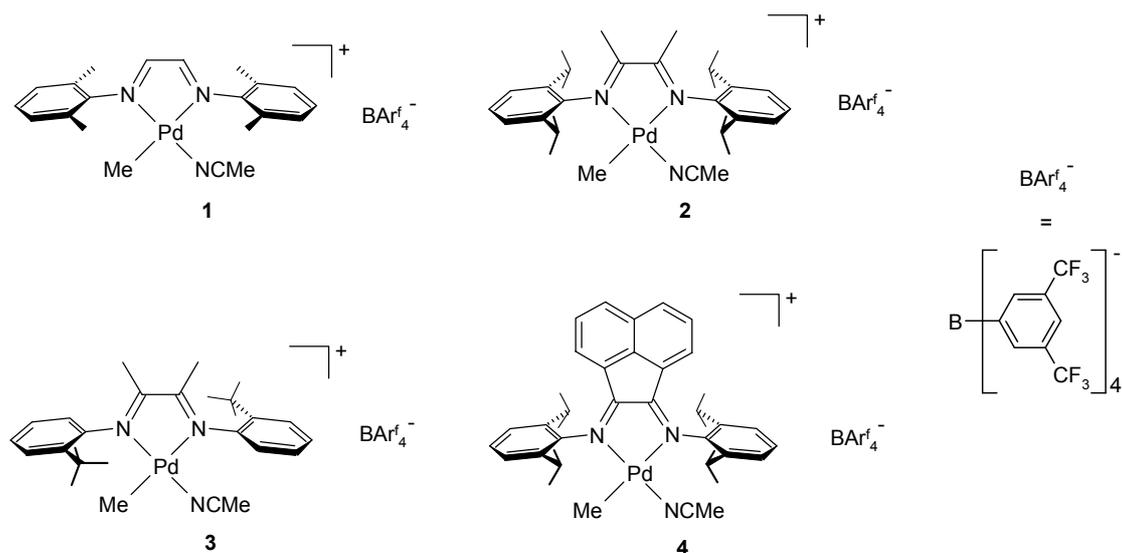


Abbildung 3.1 Im Umfang dieser Arbeit eingesetzte (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen.

Generell lässt sich eine Korrelation zwischen dem sterischen Anspruch der Substituenten am α -Diimin-Liganden und den Eigenschaften des Katalysators, sowie der durch ihn gebildeten Copolymere formulieren. Sterisch wenig anspruchsvoll substituierte Katalysatoren wie **1** bauen Norbornen deutlich besser in die Polymerkette ein als Ethen. Für Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle ist ein solches Verhalten noch nicht beschrieben worden. Aufgrund seiner höheren Elektronegativität und seines niedrigeren Oxidationszustands zeigt das weiche Palladium-Zentrum eine Bevorzugung für das im Vergleich zu Ethen elektronenreichere, weichere Norbornen. Die Aktivität gegenüber Ethen ist gering, steigt jedoch stark an, sobald Norbornen im Ansatz vorhanden ist. In den ¹³C-NMR-Spektren der Polymere werden hohe Anteile von Norbornen-Zweierblockstrukturen detektiert, die ausschließlich eine racemische Verknüpfung aufweisen. Da die homotopen Koordinationsseiten der Katalysatoren keinen Einfluss auf die Mikrostruktur haben können, muss die Polymerisation unter *chain-end*-Kontrolle erfolgen. Höhere Norbornen-

Blockstrukturen treten nicht auf. Das katalytische Zentrum ist nach der Insertion von zwei Norbornen-Einheiten derart blockiert, dass nur noch Ethen insertiert werden kann. Die Verknappung des Ethens bei höheren Norbornen-Anteilen im Ansatz bewirkt einen Rückgang der Aktivität in diesem Bereich. Daneben lassen sich Kettenübertragungsreaktionen durch wenig voluminös substituierte Liganden nicht wirkungsvoll unterdrücken und es werden mit maximal $M_w = 66\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $x_N = 0.34$ vergleichsweise niedrige molare Massen erreicht.

Das katalytische Zentrum in Katalysatoren mit sterisch anspruchsvoll substituierten Liganden wie **2** ist bereits nach der Insertion einer Norbornen-Einheit soweit blockiert, dass nur noch Ethen insertiert werden kann. In Folge dessen sind keine Einbauraten über $X_N = 0.50$ zu beobachten und es werden vornehmlich Polymere mit alternierender Struktur gebildet. Die Aktivität sinkt kontinuierlich mit ansteigendem Norbornen-Gehalt des Ansatzes. Allerdings lassen sich bei niedrigen Norbornen-Gehalten Polymere mit hoher molarer Masse realisieren (maximal $M_w = 142\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Ethen-Homopolymerisation). Entsprechend des Substitutionsmusters ihrer Liganden liegt das Verhalten von **3** und **4** zwischen diesen beiden Extremen.

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Einbaurate des Norbornens. Abweichungen ergeben sich durch die stark unterschiedlichen molaren Massen. Die Polydispersitäten liegen für fast alle Copolymere unter einem Wert von $M_w/M_n = 2.0$, die Polymerisation weist einen teilweise lebenden Charakter auf. Höhere Werte oder Bimodalität werden erst bei sehr hohen Norbornen-Anteilen im Ansatz beobachtet. Diese Polymere sind teilweise unlöslich und entziehen sich der gängigen Charakterisierung. Als Ursache wird eine partielle Verdrängung des nicht-kovalent gebundenen α -Diimin-Liganden durch Norbornen vermutet.

Ein derartiges Verhalten ist ebenfalls zu beobachten, wenn Polymerisationstemperaturen über $30 \text{ }^\circ\text{C}$ angewendet werden. In diesem Temperaturbereich ist eine deutliche Abnahme der Aktivität durch Zersetzung der Katalysatoren festzustellen. Bei Temperaturen unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Aktivität ebenfalls ab, da die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner wird. Ähnliches gilt für die erreichbaren molaren Massen. Maximalwerte werden zwischen 0 und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Bei hohen Temperaturen spielen Unterschiede der Aktivierungsenergien von Kettenwachstums- und Kettenübertragungsreaktion eine kleiner werdende Rolle und die molaren Massen sinken. Die Polydispersitäten nehmen mit sinkender Polymerisationstemperatur ab, wie es bei einer quasi-lebenden Polymerisation zu erwarten ist. Die Abhängigkeit der Einbaurate des Norbornens von der Polymerisationstemperatur zeigt ein

uneinheitliches Verhalten für die verschiedenen Katalysatoren. Während für Katalysatoren mit sperrig substituierten Liganden (**2** und **4**) die Norbornen-Einbaurrate mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt, wird bei Katalysatoren mit offener Struktur am aktiven Zentrum (**1** und **3**) ein Maximum durchlaufen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich im Rahmen einer Kooperation mit der Bayer AG mit der Polymerisation von *trans*-2-Buten unter Verwendung von (α -Diimin)nickel(II)/MMAO-Katalysatoren. Die produzierten Polymere weisen eine Methylverzweigung an jedem dritten C-Atom, sowie in geringerem Umfang Ethylverzweigungen auf. Daraus ergeben sich 250 Verzweigungspunkte pro 1000 C-Atomen. Diese Mikrostruktur lässt sich über einem Mechanismus erklären, bei dem zunächst eine 2,3-Insertion des *trans*-2-Butens und anschließend eine Isomerisierung des Kettenendes stattfindet. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass das Nickel-Zentrum *trans*-2-Buten zunächst zu 1-Buten isomerisiert und dieses anschließend über eine 2, ω -Insertion zu einem Polymer mit der beobachteten Mikrostruktur umsetzt. Zur Klärung, welcher Polymerisationsmechanismus zutreffend ist, wurden Polymerisationen mit *trans*-2-Buten und 1-Buten unter Verwendung des Katalysators [Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]NiBr₂/MMAO (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, **5**) in *n*-Hexan durchgeführt.

Zunächst wurde eine Reihe von Zeit/Umsatz-Experimenten mit *trans*-2-Buten durchgeführt. Nach 8 h wurden Monomerumsätze bis etwa 70% und molare Massen bis $M_w = 200\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet. Die Mikrostruktur der Polymere ist bemerkenswert unabhängig von der Polymerisationsdauer. Die Gesamtverzweigungsdichte liegt konstant bei dem vorhergesagten 250 Verzweigungen pro 1000 C-Atome. Der Anteil der Ethylverzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte bewegt sich mit 14-15% auf einem überraschend hohen Niveau. Unter den gewählten Bedingungen werden nahezu perfekt ataktische Polymere erhalten. Die Polydispersitäten liegen für kurze Polymerisationsdauern im Bereich zwischen 1.5 und 1.7. Dies deutet darauf hin, dass die Polymerisation auch hier unter geeigneten Bedingungen lebenden Charakter aufweist.

Falls 1-Buten vor der Insertion durch Isomerisierung gebildet werden sollte, muss seine Konzentration aufgrund der im Vergleich zu *trans*-2-Buten höheren Reaktivität sehr gering sein. Da sich in diesem Fall die Mikrostrukturen der Polymere bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen angleichen sollten, wurden Konzentrationsreihen mit 1-Buten und *trans*-2-Buten durchgeführt.

Interessanterweise sind die Aktivitäten der *trans*-2-Buten-Polymerisation nicht wesentlich kleiner als die der 1-Buten-Polymerisation, wie dies in der Literatur beschrieben wurde. Für

beide Monomere nimmt die Aktivität mit steigender Monomerkonzentration deutlich zu. Während jedoch für das *trans*-2-Buten eine kontinuierliche Zunahme zu beobachten ist, wird bei 1-Buten ein Maximum bei $2.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ durchlaufen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Mikrostruktur unterscheidet sich deutlich. Die *trans*-2-Buten-Polymere weisen erneut nahezu konstante Verzweigungsdichten von 245 bis 250 pro 1000 C-Atome auf. Auch der Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte und die Taktizität sind mit Werten von 15% bzw. $[mm] = 0.30$ unabhängig von der Monomerkonzentration.

Im Gegensatz dazu nimmt die Verzweigungsdichte bei der 1-Buten-Polymerisation mit sinkender Monomerkonzentration kontinuierlich ab. Die Werte entfernen sich von den bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation beobachteten, anstatt sich ihnen zu nähern. In den ^{13}C -NMR-Spektren der 1-Buten-Polymere lassen sich Strukturelemente identifizieren, die bei *trans*-2-Buten-Polymeren nicht auftreten. Mit zunehmender Monomerkonzentration wird für *trans*-2-Buten ein kontinuierlicher Anstieg der molaren Massen bis zu einem Wert von $M_w = 310\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ verzeichnet. 1-Buten zeigt zunächst einen vergleichbaren Anstieg, bei $c_{1\text{-Buten}} = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ wird jedoch ein Maximum von $92\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ durchlaufen. Die Polydispersitäten sind bei niedrigen Konzentrationen trotz der hohen Umsätze für beide Monomere mit Werten zwischen 1.6 und 1.8 niedrig.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, dass der Mechanismus mit 2,3-Insertion des *trans*-2-Butens und anschließender Isomerisierung des Kettenendes zutreffend ist. Um diese Aussage zu bestätigen, wurden Gasraumproben der *trans*-2-Buten- und 1-Buten-Polymerisationsexperimente gaschromatographisch untersucht. Bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation konnte 1-Buten in Spuren nachgewiesen werden. Allerdings ist die Menge unter Berücksichtigung der geringen Aktivitätsunterschiede zu klein, um einem $2,\omega$ -Polymerisationsmechanismus wahrscheinlich erscheinen zu lassen. Eine Beteiligung bei der Bildung von Ethyl-Verzweigungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

3 SUMMARY

The present thesis deals with the homo- and copolymerization of olefins using Ni(II)- and Pd(II)- α -diimine catalysts. It consists of two parts.

In the first part, four different cationic, directly active (α -diimine)palladium catalysts were applied for the copolymerization of ethylene with norbornene and their properties were investigated in detail.

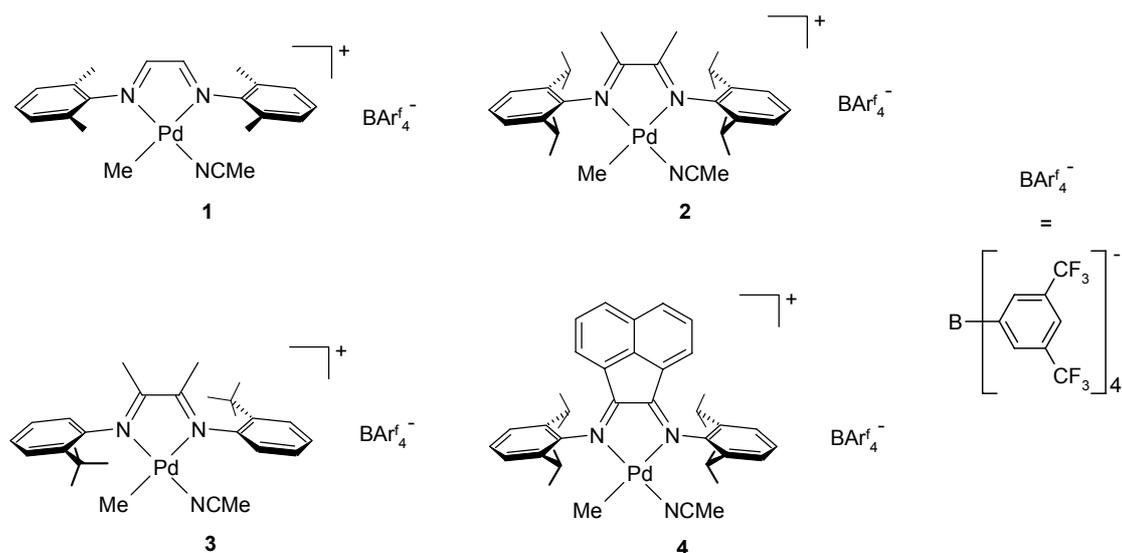


Abbildung 3.1 (α -Diimine)palladium(II) catalysts used in this work for the copolymerization of ethylene with norbornene.

Generally, it is possible to deduce relations between the steric demand of the substituents at the α -diimine ligand and the properties of the catalyst as well as those of the formed polymers. Catalysts carrying small substituents like **1** incorporate norbornene much better in the polymer chain than ethylene. So far, no comparable behavior has been reported for catalysts based on early transition metals. Due to its lower oxidation state and higher electronegativity, the palladium center shows a preference for the, in comparison with ethylene, electron-rich and softer monomer norbornene. The activity is low for the homopolymerization of ethylene but increases rapidly upon addition of norbornene to the reaction mixture. The ^{13}C -NMR spectra show high fractions of norbornene diblock structures which are exclusively *rac*-connected. This behavior indicates that the polymerization proceeds via a *chain-end control* mechanism since the homotopic coordination sides of the catalyst allow no influence on the polymer microstructure. Higher norbornene block

structures were not detected for any polymer. After the consecutive insertion of two norbornene units, the catalytic center is blocked to such an extent that only ethylene insertion is possible. The lack of ethylene at norbornene-rich feed compositions causes a decrease of the activity in this region. In addition, sterically less demanding ligands cannot effectively suppress chain transfer reactions so that only comparatively low molar masses could be obtained (maximum $M_w = 66\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $x_N = 0.34$).

The catalytic center in catalysts with bulky ligands like **2** is already blocked after the insertion of one norbornene unit in a manner that only ethylene insertion is possible. As a consequence, the norbornene incorporation level does not exceed $X_N = 0.50$ and alternating structures are dominant. The activity decreases continuously as the norbornene fraction in the feed is raised. High molar mass polymers are attainable in combination with low norbornene incorporation levels (maximum $M_w = 142\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the ethene homopolymerization). According to the substitution pattern of their ligands, the behavior of catalysts **3** and **4** lies between these two extremes.

The glass transition temperatures of the polymers show a linear dependence on the norbornene incorporation. Deviations arise from the notably different molar masses. The majority of the copolymers possesses polydispersities well below $M_w/M_n = 2.0$, indicating that the polymerization is of a partially living character. Higher values or bimodality are observed only if very high norbornene fractions are present in the feed. The formed products are partially insoluble thus impeding the common polymer characterization. Under these conditions, a partial displacement of the non-covalently bonded α -diimine ligand by norbornene is assumed.

A similar behavior is also observed if polymerization temperatures above $30\text{ }^\circ\text{C}$ are applied. In this temperature range, the activity decreases notably due to the decomposition of the catalysts. At temperatures below $0\text{ }^\circ\text{C}$, the activity decreases as well since the reaction rate is lower. Similar trends are observed for the attainable molar masses. Maximum levels are reached between 0 and $30\text{ }^\circ\text{C}$. Differences in the activation energies of the chain growth and the chain transfer reactions are less decisive at elevated temperatures, and the molar masses decrease. In consistency with a quasi living mechanism, the polydispersities decrease as the polymerization temperature is lowered. The dependence of the rate of norbornene incorporation on the polymerization temperature is nonuniform for the different catalysts. While catalysts bearing bulkily substituted ligands (**2** and **4**) show a constant decrease of the

norbornene incorporation level as the temperature is raised, a maximum is observed for catalysts with an open structure at the active site (**1** and **3**).

The second part of the thesis deals with the polymerization of *trans*-2-butene using (α -diimine)nickel(II)/MMAO catalysts in cooperation with the Bayer AG. The produced polymers show methyl branches at every third carbon atom of the main chain and, to a lesser extent, ethyl branches. This results in 250 branching points per 1000 carbon atoms. The microstructure could be explained with a mechanism that involves initial 2,3-insertion of the *trans*-2-butene followed by isomerization of the chain end. However it is also possible that the nickel center isomerizes *trans*-2-butene to 1-butene first. A subsequent 2, ω -insertion of the latter would also give a polymer with the observed microstructure. Polymerizations with *trans*-2-butene and 1-butene were performed using the catalyst [Ar-N=C(An)-C(Ar)=N-Ar]NiBr₂/MMAO (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, **5**) in *n*-hexane in order to gather evidence for the actual polymerization mechanism.

First, a series of time/conversion experiments with *trans*-2-butene were performed. After 8 h monomer conversions of up to 70% and molar masses of up to $M_w = 200\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were observed. The microstructure of the polymers is remarkably independent of the polymerization time. The predicted number of 250 branching points per 1000 carbon atoms is found for all polymers. The percentage of ethyl branches lies at the surprisingly high level of 14 to 15% of the total number of branches. Under the chosen conditions, almost perfectly atactic polymers are produced. Polydispersities between 1.5 and 1.7 are typical for short polymerization times. This result indicates living behavior as well if appropriate conditions are applied.

If 1-butene is formed prior to the insertion its concentration has to be very low due to the higher reactivity compared to *trans*-2-butene. In this case, the polymer microstructures should converge when very low amounts of monomer are present in the reaction mixture. Therefore, a series of experiments with different monomer concentrations was performed with 1-butene and *trans*-2-butene, respectively.

Interestingly, unlike reported in the literature, the activities of the *trans*-2-butene polymerization are not substantially lower than the ones of the 1-butene polymerization. Both monomers show an increase in activity as the monomer concentration is raised. While *trans*-2-butene shows a continuous increase, a maximum is observed for 1-butene at $2.5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. The dependence of the microstructure on the monomer concentration differs considerably. The *trans*-2-butene polymers again show an almost constant degree of

branching with 245 to 250 branches per 1000 carbon atoms. In addition, the fraction of ethyl branches and the tacticity are not dependent on the monomer concentration with values of 15% and $[mm] = 0.30$, respectively.

In contrast to this, the branching number of 1-butene polymers decreases continuously as the monomer concentration is lowered. Instead of converging, the difference between the branching numbers of 1-butene and *trans*-2-butene polymers is growing with decreasing monomer concentration. Microstructure elements are identified in the ^{13}C NMR spectra of 1-butene polymers that do not appear in the spectra of *trans*-2-butene polymers. With increasing monomer concentration, *trans*-2-butene shows a continuous increase of the polymers molar masses up to $M_w = 310\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. At low monomer concentration 1-butene shows a comparable increase, but a maximum of $92\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ is detected at $c_{1\text{-butene}} = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Despite the high conversions, low polydispersities between 1.6 and 1.8 were observed for both monomers.

These results indicate strongly that a mechanism involving an initial 2,3-insertion of the *trans*-2-butene followed by an isomerization of the chain is appropriate. In order to verify this result, gas samples of *trans*-2-butene and 1-butene polymerization experiments were analyzed using a gaschromatograph. Traces of 1-butene were detected in the samples of *trans*-2-butene experiments. Considering the low differences in activity, the amount of 1-butene is too low to be indicative of a $2,\omega$ -polymerization mechanism. However a participation in the formation of ethyl branches cannot be excluded.

4 EINLEITUNG

Kunststoffe spielen aufgrund ihrer universellen Materialeigenschaften und des daraus zugänglichen weiten Anwendungsprofils eine unentbehrliche Rolle im Alltag. Dies gilt nach den revolutionären Entdeckungen von Karl Ziegler¹ und Giulio Natta² vor fast genau 50 Jahren vor allem für die Gruppe der Polyolefine. Die weltweite Produktion an Kunststoffen betrug 2002 etwa 227 Millionen Tonnen.^{3,4} Damit hat sich die Jahresproduktion zwischen 1980 und 2002 mehr als verdreifacht, gleichbedeutend mit einer Steigerung von 5.2% pro Jahr. Im gleichen Zeitraum erhöhte sich der Anteil von Polyethen und Polypropen an der Polymergesamtproduktion von 29 auf 38%. Die höchste jährliche Steigerung ist mit 9.1% für das Polypropen zu verzeichnen. Polyethen ist mit 54 Millionen Tonnen im Jahr 2002 der in den größten Mengen hergestellte synthetische Polymerwerkstoff.

Gründe für die zunehmende Bedeutung der Polyolefine sind die einfache Zusammensetzung der Polymere und die leichte Verfügbarkeit der Monomere aus Spaltprodukten des Erdöls. Die Polymere lassen sich energiesparend herstellen und verarbeiten. Durch bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Katalysatorsynthese ist es möglich geworden, Olefine zu Polymeren mit maßgeschneiderter Mikrostruktur umzusetzen, die auf diese Weise nicht-polymere Werkstoffe oder aufwendigere Kunststoffe ersetzen. Sie sind halogenfrei und lassen sich problemlos wiederverwerten oder entsorgen. Ihr Energieinhalt ist mit dem von Erdöl oder anderer Energieträger zu vergleichen,⁵ so dass sie ökonomisch und ökologisch attraktiv sind. Auch fast 50 Jahre nach Entdeckung der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von Olefinen ist die Suche nach neuen Katalysatoren und die Aufklärung der Reaktionsmechanismen Gegenstand intensiver Forschung.

4.1 Ziegler-Natta-Katalyse

4.1.1 Ethen-Polymerisation

Bereits in den 1930er Jahren wurde von Fawcett und Gibson für die ICI ein Prozess zur Polymerisation von Ethen entwickelt.⁶ Dieses radikalische Verfahren liefert hochverzweigtes Polyethen mit niedriger Dichte (LDPE = *Low Density Polyethene*, $\sim 0.915\text{-}0.935\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und Kristallinität ($\sim 40\text{-}50\%$). Aufgrund dieser Eigenschaften wird LDPE überwiegend in der Produktion von Folien verwendet. Die im großtechnischen Polymerisationsprozess verwendeten Monomerdrücke von bis zu 300 MPa und Temperaturen von 150 bis 350 °C erfordern hohe Investitionen in Anlagenbau und -sicherheit.⁷

In den 1950er Jahren wurde von Karl Ziegler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr ein Verfahren entwickelt, mit dem Polyethene bei wesentlich leichter beherrschbaren Bedingungen hergestellt werden können. Zunächst berichtete Ziegler 1952 über die Synthese von längerkettigen α -Olefinen durch Umsetzung von Ethen mit Triethylaluminium.⁸ Diese als Aufbaureaktion bezeichnete Synthese war wirtschaftlich außerordentlich erfolgreich, da sich aus den α -Olefinen durch Oxidation langkettige primäre Alkohole als Ausgangsstoffe für biologisch abbaubare Waschmittel darstellen ließen.⁹ Im Frühjahr 1953 wurde entdeckt, dass in Gegenwart geringer Mengen Nickel im Reaktionsansatz Ethen lediglich dimerisiert wird.¹⁰ Dieses als „Nickeffekt“ bezeichnete Phänomen veranlasste Ziegler dazu, den Einfluss der Übergangsmetalle auf die Aufbaureaktion systematisch zu untersuchen. Es zeigte sich schließlich, dass eine Kombination aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium Ethen unter milden Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten zu einem hochmolekularen Polymer umsetzte.^{1,11-13} Das erhaltene Polyethen weist im Gegensatz zum LDPE nahezu keine Kurz- und Langkettenverzweigungen auf. Es besitzt eine höhere Kristallinität (60-80%), einen höheren Schmelzpunkt und eine höhere Dichte (HDPE = *High Density Polyethene*, $\sim 0.94\text{-}0.965\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Aufgrund seiner hohen Chemikalienbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit und Steifigkeit wird HDPE vor allem als Material für Blasform- und Spritzgussartikel, aber auch für Rohre und Folien eingesetzt.¹⁴

Etwa zur gleichen Zeit wie Zieglers Entdeckungen wurden unabhängig davon Katalysatoren auf Basis anderer Metalle entwickelt, um Ethen unter milden Bedingungen zu polymerisieren. Von großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung ist ein von Phillips Petroleum entwickeltes System, bei dem Chromtrioxid auf Silica/Aluminiumoxid geträgert ist.¹⁵ Von wissenschaftlichem Interesse ist das von Standard Oil patentierte System MoO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹⁶

4.1.2 Propen-Polymerisation

Bereits wenige Monate nach Ziegler gelang es Giulio Natta am Polytechnischen Institut in Mailand erstmalig mit Ziegler-Katalysatoren Propen und andere α -Olefine, sowie Styrol zu homopolymerisieren.¹⁷ Das erhaltene Polypropen bestand aus zwei verschiedenen polymeren Anteilen, einem amorphen mit niedriger molarer Masse und öliger bis wachsartiger Konsistenz, sowie einem kristallinen mit hoher molarer Masse, Festigkeit und Härte. Beide Anteile ließen sich durch Extraktion voneinander trennen.¹⁸ Natta erkannte, dass das Auftreten von Kristallinität nicht auf die höhere molare Masse, sondern auf einer

verschiedenartigen Konfiguration der Seitenketten beruhte.¹⁹⁻²¹ Bei ausschließlicher Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Monomer-Einheiten trägt jedes zweite Kohlenstoffatom der Hauptkette eine Alkylgruppe. Entsprechend der relativen Konfiguration dieser Verzweigungen formulierte Natta drei grundsätzliche Typen von α -Olefin-Polymeren (Abb. 4.1), die er aus dem Griechischen abgeleitet als isotaktisch,¹⁷ syndiotaktisch²² und ataktisch bezeichnete.²³

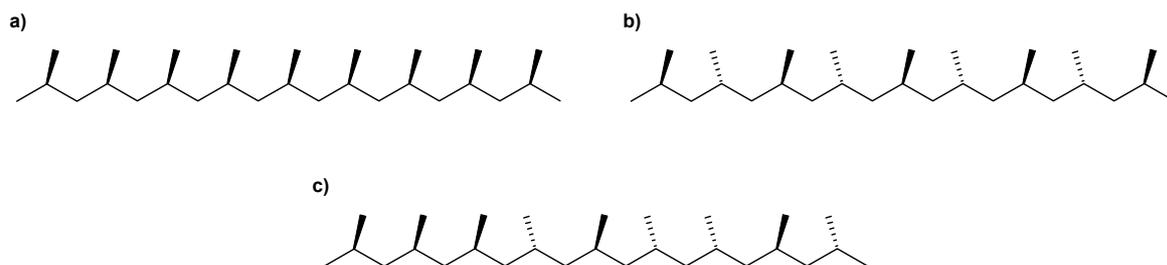


Abbildung 4.1 Grundtypen der Mikrostruktur des Polypropens: a) isotaktisch, b) syndiotaktisch, c) ataktisch.

Der von Natta eingesetzte Katalysator Titan-tetrachlorid/Triethylaluminium, auch als Ziegler-Natta-Katalysator der ersten Generation bezeichnet, lieferte ein Gemisch aus kristallinem isotaktischem Polypropen (iPP) und amorphem ataktischem Polypropen (aPP). Kristallines syndiotaktisches Polypropen wird von diesen Katalysatorsystemen nur in sehr kleinen Mengen als Nebenprodukt gebildet. Es gelang jedoch wenig später unter Verwendung von Vanadiumsalzen in Verbindung mit Dialkylaluminiumchloriden bei sehr niedrigen Temperaturen vornehmlich syndiotaktisches Propen zu erhalten.²⁴

Die geringen Aktivitäten der Ziegler-Natta-Katalysatoren der ersten Generation von etwa $30 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{g}_{\text{Ti}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ erforderten die Entfernung der Katalysatorrückstände aus dem Polymer. Der isotaktische Anteil betrug lediglich bis zu 27%,¹⁹ so dass der unerwünschte ataktische Anteil mit siedendem *n*-Heptan aufwendig extrahiert werden musste. Für die großtechnische Produktion von isotaktischem Polypropen war es daher nötig, sowohl die Aktivität als auch Isospezifität der Katalysatoren deutlich zu erhöhen.²⁵⁻²⁷ Erste Fortschritte wurden von Natta durch den Wechsel zu Titantrichlorid erreicht. Das Katalysatorsystem $\delta\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, auch als Stauffer-Katalysator bezeichnet, lieferte isotaktische Anteile von 65%. Durch den Zusatz von Lewis-Basen, wie zum Beispiel Diethern, konnte der Wert bis auf 98% gesteigert werden.^{28,29} Diese Systeme wurden als Ziegler-Natta-Katalysatoren der zweiten Generation bezeichnet. Sie sind jedoch für den industriellen Einsatz nach wie vor zu inaktiv, da sich nur

ein geringer Teil der aktiven Zentren an der Oberfläche des TiCl_3 -Kristalliten befindet. Zu diesem Zweck wurden Versuche unternommen, den Katalysator auf einem geeigneten Träger zu fixieren.^{30,31} Als geeignetster Träger stellte sich aktiviertes Magnesiumchlorid heraus. Diese Katalysatoren lieferten die erwarteten hohen Aktivitäten, jedoch bei geringer Stereospezifität. Durch den Zusatz von internen oder externen Donatoren, meist aliphatischen und aromatischen Carbonsäuremono- und diestern, ließen sich die Isotaxien deutlich steigern, ohne die Aktivitäten negativ zu beeinflussen.^{32,33} Diese sogenannten Ziegler-Natta-Katalysatoren der dritten Generation ermöglichen Isotaxien von 98% bei einer Aktivität von $100 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Die Konzentration der Katalysatorreste ist damit ausreichend gering, um im Polymer verbleiben zu können. Heute großtechnisch eingesetzte Katalysatoren verzichten auf den Einsatz externer Donatoren. Mit dem System $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Diether}$ (z. B. 2,2-Dialkyl-1,3-dimethoxypropan) werden nach Aktivierung mit Trialkylaluminium Isotaxien von 99.5% und Aktivitäten über $160 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ erreicht.

4.2 Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse

Schon kurz nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden von Natta^{34,35} und Breslow³⁶⁻³⁸ lösliche Katalysatorsysteme untersucht, um die elementaren Vorgänge, die an Heterogenkatalysatoren ablaufen, besser verstehen zu können. Sie verwendeten dabei Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit Alkylaluminiumhalogeniden als Cokatalysator. Derartige Systeme haben den Vorteil, nur einheitliche polymerisationsaktive Zentren aufzuweisen (*single site catalysts*), die einer vollständigen Charakterisierung zugänglich sind. Allerdings sind die Aktivitäten bezüglich der Ethen-Polymerisation nur mäßig, gegenüber Propen sind diese Systeme sogar gänzlich inaktiv.

4.2.1 Methylaluminoxan (MAO)

Fortschritte auf dem Gebiet der Metallocen-Katalyse ergaben sich durch die Entdeckungen von Reichert³⁹ und Breslow⁴⁰, wonach die Zugabe geringer Mengen Wasser zur Katalysator-Lösung einen Anstieg der Aktivität nach sich zieht. Für industrielle Applikationen interessant wurden die Metallocene erst durch die Entdeckungen von Sinn und Kaminsky an der Universität Hamburg.⁴¹ Sie beobachteten ebenfalls eine Aktivitätssteigerung bei der Wasseraddition zum System Bis(cyclopentadienyl)titandimethyl/Trimethylaluminium. Es gelang ihnen nachfolgend ein partielles Hydrolyseprodukt des Trimethylaluminiums, das Methylaluminoxan (MAO), zu synthetisieren.⁴² Durch den Wechsel zum analogen

Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid ließen sich die Aktivitäten nochmals deutlich erhöhen und erreichten mit bis zu $4 \cdot 10^7 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot \text{g}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ den 10 bis 100fachen Wert klassischer heterogener Ziegler-Natta-Katalysatoren.⁴³

Es ist heute allgemein akzeptiert, dass dem MAO keine einheitliche Struktur zugrunde liegt (Abb. 4.2). Kaminsky und Sinn nahmen zunächst an, dass im MAO Ketten- (6) und Ringstrukturen (7) mit $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]_n$ -Einheiten ($n = 8-20$) vorliegen.⁴⁴ 1993 konnte Barron zeigen, dass *tert*-Butylaluminoxan in einer definierten sphärischen Form vorliegt.⁴⁵ Basierend auf den strukturellen Ähnlichkeiten mit dieser Verbindung, formulierte Sinn eine analoge Struktur für das MAO (8).^{46,47}

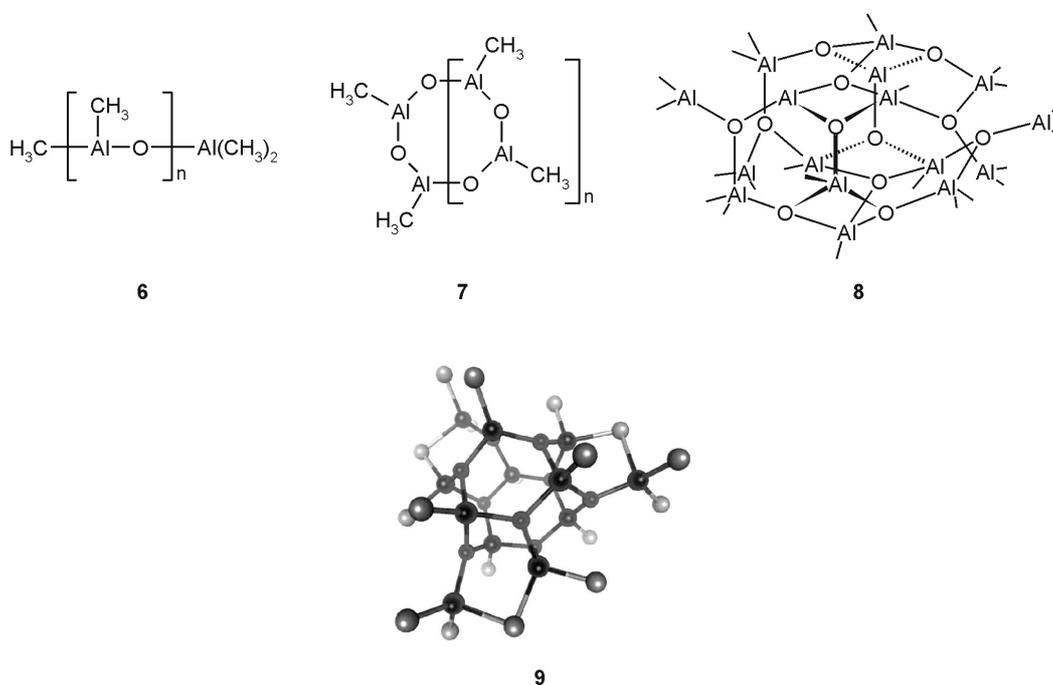


Abbildung 4.2 Mögliche Strukturen des Methylaluminoxans: Kettenstruktur (6), Ringstruktur (7), dreidimensionale Struktur nach Sinn^{46,47} (8), C_{3h} -symmetrische Struktur nach Eilertsen^{49,50} (9).

Die Summenformel dieses Hexamethyl-tetraaluminoxans beträgt $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$ und entspricht damit dem beobachteten $\text{CH}_3:\text{Al}$ -Verhältnis von 1.5.⁴⁸ Neuere quantenmechanische Berechnungen für das MAO ergeben eine C_{3h} -symmetrische Struktur (9) mit der Summenformel $\text{Al}_{12}\text{O}_9(\text{CH}_3)_{18}$, in der 17% der Methylgruppen zwischen zwei Aluminiumatomen verbrückend angeordnet sind.^{49,50} Es wird vermutet, dass nur diese Methylgruppen in der Lage sind, die Chloratome des Katalysators auszutauschen. Alle diese Strukturen stellen jedoch nur wahrscheinliche Grenzformen dar, da in Lösung ständig

dynamische Umstrukturierungsprozesse erfolgen. Eine exakte Identifizierung ist daher unmöglich.

4.2.2 Struktur und Bildung der aktiven Spezies

Aufgrund der dynamischen Struktur des MAOs ist weder die Struktur der polymerisationsaktiven Spezies, noch der eigentliche Polymerisationsmechanismus bis heute vollständig geklärt. Es ist jedoch allgemein anerkannt, dass es sich bei der aktiven Spezies um ein 14-Elektronen Metallocenmonomethyl-Kation handelt.⁵¹⁻⁵³ Dazu wird das Metallocendihalogenid durch das MAO zunächst ein- oder zweifach methyliert und anschließend ein Chlorid-Ion bzw. eine Methyl-Gruppe abstrahiert.⁵⁴⁻⁵⁶ Das so gebildete MAO-Anion bildet mit dem Metallocenmethyl-Kation je nach Polarität des Lösungsmittels ein mehr oder weniger solvenssepariertes Kontaktionenpaar und stabilisiert es auf diese Weise.^{57,58} Die Bindungsstärke des MAO-Anions ist aus sterischen Gründen ausreichend gering, um die Koordination von Monermolekülen am aktiven Zentrum nicht zu beeinträchtigen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in der Folgezeit eine Reihe weiterer Verbindungen synthetisiert, die in der Lage sind die aktive Spezies zu generieren und zu stabilisieren.⁵⁹ Von besonderer Bedeutung sind Kombinationen aus Aluminiumalkylen und perfluorierten Phenylboranen und-boraten.⁶⁰⁻⁶²

4.2.3 Metallocen-katalysierte Propen-Polymerisation

Durch die Entdeckung des MAOs stieg sowohl das akademische als auch das ökonomische Interesse an Metallocen-Katalysatoren stark an. 1982 gelang Brintzinger erstmalig die Synthese des chiralen *ansa*-Titanocens [Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]titan-dichlorid,⁶³ sowie die Isolierung des reinen C_2 -symmetrischen (*S,S*)-Enantiomers. In *ansa*-Metallocenen ist die räumliche Anordnung der η^5 -Liganden durch eine Brücke fixiert. Mit dem von Brintzinger hergestellten analogen *ansa*-Zirconocen **10** (Abb. 4.3) gelang Kaminsky unter Verwendung von MAO als Cokatalysator erstmalig die Synthese rein isotaktischen Polypropens in homogener Phase.⁶⁴

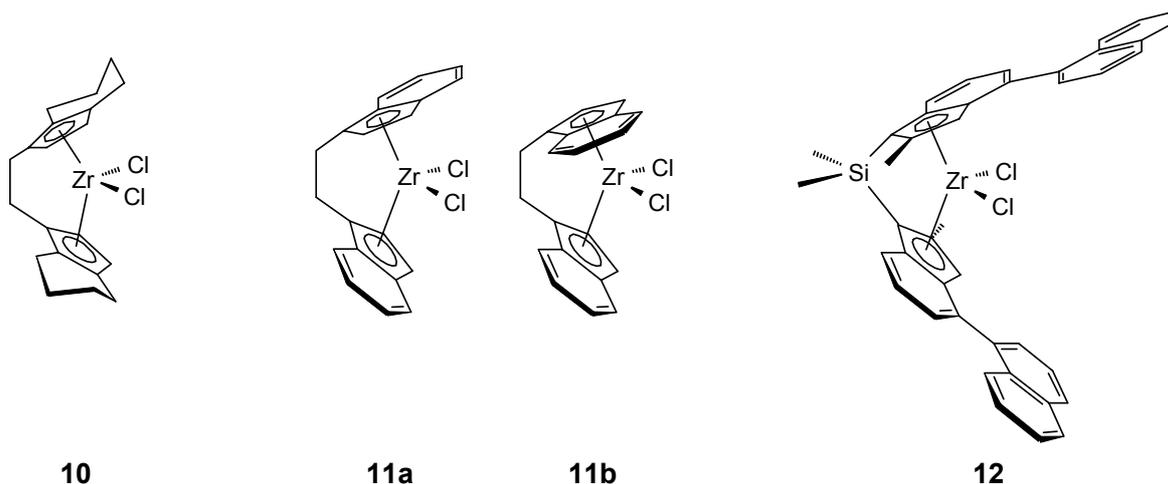


Abbildung 4.3 Metallocen-Katalysatoren für die isospezifische Polymerisation von Propen.

Bereits kurz zuvor hatte Ewen unter Verwendung des Katalysators [Ethylenbis(1-indenyl)]titandichlorid/Methylaluminoxan **11** ein Gemisch aus isotaktischem und ataktischem Polypropen erhalten,⁶⁵ da er die ataktisch arbeitende *meso*-Form **11b** des Titanocens nicht von der isotaktisch arbeitenden *rac*-Form **11a** abgetrennt hatte. In der Folgezeit wurde die Katalysatorstruktur durch Variation der Brücke und durch Einbringen von Substituenten am Indenyl-System fortlaufend verbessert.⁶⁶ Der bisher leistungsfähigste Katalysator für die isospezifische Propenpolymerisation ist das von Spaleck entwickelte *rac*-[Dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)]zirconiumdichlorid **12**. In Kombination mit MAO wurden bei 70 °C in flüssigem Propen Aktivitäten bis $875 \text{ kg}_{\text{PP}} \cdot \text{mmol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet. Das erhaltene Polypropen wies eine Isotaxie von $[mmmm] = 99.1\%$ bei einer molaren Masse von $M_w = 920 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf.⁶⁷

Mit dem C_s -symmetrischen *ansa*-Metallocen [Isopropyliden(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)]zirconiumdichlorid/MAO **13** (Abb. 4.4) gelang 1988 Ewen und Razavi die Synthese von syndiotaktischem Polypropen.⁶⁸ In den Folgejahren wurden auch auf diesem Gebiet bedeutende Fortschritte erzielt. So wurden mit Katalysatorsystemen des Grundtyps [Diphenylmethylen(1-cyclopentadienyl-2,7-ditertbutyl-9-fluorenyl)]zirconiumdichlorid/MAO **14** Polypropene mit Syndiotaxien von $[rrrr] > 95\%$ hergestellt.⁶⁹

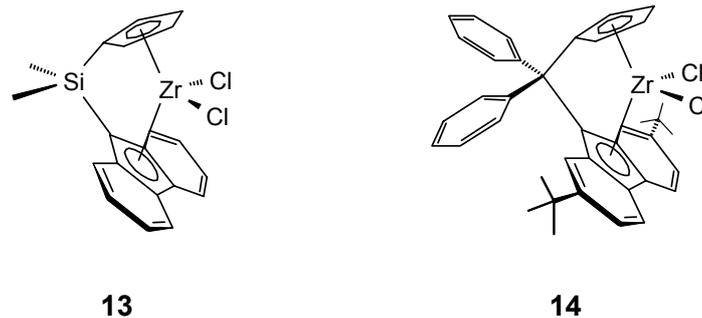


Abbildung 4.4 Metallocen-Katalysatoren zur syndiospezifischen Polymerisation von Propen.

Die außerordentlich große Vielfalt der zugänglichen Substitutionsmuster an beiden η^5 -Liganden ermöglicht die gezielte Synthese von Katalysatoren mit einem gewünschten Eigenschaftsprofil. In den letzten Jahren sind auf diese Weise sehr viele neue Metallocen-Katalysatoren entwickelt worden.^{70,71} Neben ihrem Einsatz zur Homopolymerisation von Ethen und Propen, eignen sich Metallocene auch hervorragend zur Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen oder Cycloolefinen. Aufgrund der einheitlichen Struktur der aktiven Zentren lässt sich die gewünschte Verteilung des Comonomers entlang der Polymerkette deutlich besser einstellen, als dies mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren möglich ist. Ebenso lassen sich deutlich kleinere Polydispersitäten realisieren. Von zunehmender wirtschaftlicher Bedeutung sind Metallocen-Katalysatoren insbesondere bei der Synthese von kurzkettenverzweigtem Polyethen, dem sogenannten *Linear Low Density Polyethene* (LLDPE). Dabei handelt es sich um Copolymere aus Ethen und α -Olefinen, meist 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Es weist im Gegensatz zum LDPE keine Langkettenverzweigungen auf, was zu einer wesentlich stärkeren Verzahnung der Polymerketten führt. LLDPE-Folien haben daher hervorragende Siegeleigenschaften und eine hohe Durchstoßfestigkeit.

4.2.4 Polymerisationsmechanismus

Aufgrund der Komplexität des aktiven Zentrums ist der genaue Mechanismus der Olefininsertion auch 50 Jahre nach der Entdeckung der Ziegler/Natta-Katalysatoren noch nicht vollständig geklärt. Weitgehend akzeptiert ist jedoch ein monometallischer Mechanismus basierend auf den Arbeiten von Cossee und Arlman (Abb. 4.5).⁷²⁻⁷⁶ Das Kettenwachstum erfolgt hierbei durch *cis*-Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung.

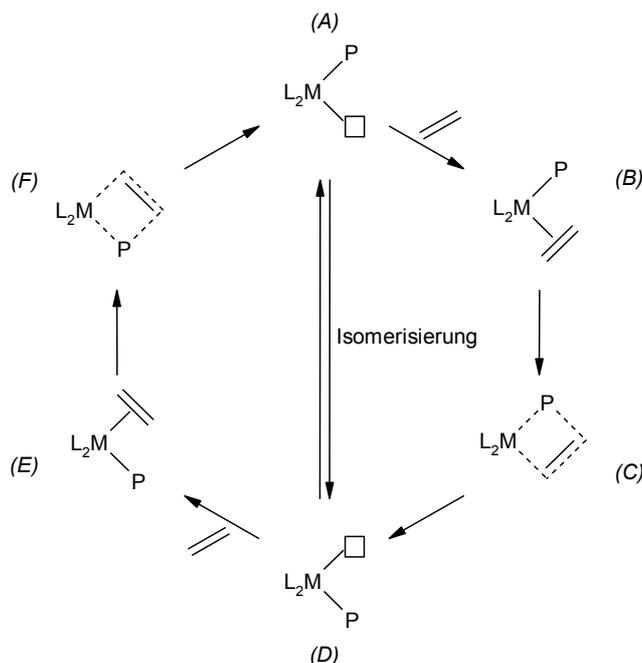


Abbildung 4.5 Mechanismus der Olefinpolymerisation nach Cossee und Arlman.

Im Ausgangszustand weist das Metall-Zentrum eine vakante Koordinationsstelle auf (A und D). Das Olefin wird π -koordiniert (B und E) und über einen viergliedrigen Übergangszustand (C und F) in die Metall-Kohlenstoff-Bindung inseriert. Dabei wandert die Polymerkette nach jeder Insertion zur anderen Seite (migratorische Insertion). Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass sich die Polymerkette nach jeder Insertion auf der selben Seite befindet (stationäre Insertion)⁷⁷ oder dass es nach der Insertion zu Isomerisierungsvorgängen (*back skips*) kommt. Untersuchungen von Ziegler zeigten am Beispiel des Komplexes $[\text{CpZr}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, dass die Ethen-Insertion auch von der Rückseite (*backside*-Insertion) erfolgen kann.⁷⁸ Alternativ zum Cossee-Arlman-Mechanismus formulierten Green und Rooney einen metathetischen Insertionsmechanismus, in dem ein α -Wasserstoffatom der Alkylkette unter Bildung eines Carbens auf das Metallzentrum übertragen wird.⁷⁹ Die Insertion erfolgt anschließend über ein Metallacyclobutan-Zwischenprodukt. In der Folgezeit wurde von Brookhart und Green ein modifizierter Mechanismus vorgeschlagen, in dem der α -Wasserstoff nicht vollständig auf das Metall übertragen wird, sondern zur Stabilisierung lediglich eine α -agostische Wechselwirkung eingeht.^{80,81}

4.3 Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle

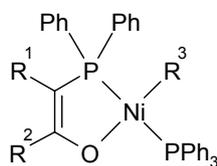
Metallocene auf Basis von Metallen der vierten Gruppe des Periodensystems weisen eine d^0 -Elektronenkonfiguration am aktiven Zentrum auf und sind dementsprechend starke

Elektrophile. Damit verbunden ist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber polaren Stoffen und Verunreinigungen. Alkyl-Komplexe auf Basis später Übergangsmetalle sind dagegen deutlich weniger lewis-acid und zeigen eine gewisse Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Allerdings weisen sie eine ausgeprägte Neigung zur β -Hydrid-Eliminierung auf. Lange Zeit wurde angenommen, dass hochmolekulare Polymere nicht gebildet werden können. Dementsprechend fanden Spätübergangsmetall-Katalysatoren zunächst Anwendung auf dem Gebiet der Di- und Oligomerisierung von Olefinen, beispielweise bei der bereits erwähnten von Ziegler entdeckten Dimerisierung des Ethens mit Aluminiumalkylen in Gegenwart von Nickel-Spuren („Nickel-Effekt“).¹⁰ In der Folgezeit gelang es jedoch durch Fortschritte in der Ligandensynthese auch hohe molare Massen zu erzielen.

Die heute verwendeten Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle zur Polymerisation von Olefinen lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen.⁸²⁻⁸⁴ Zum einen handelt es sich um neutrale Komplexe, zumeist mit Nickel als Zentralmetall, mit einem formal monoanionischen zweizähnigen Liganden. Bei der anderen Klasse handelt es sich um kationische Komplexe, meist auf Eisen-, Cobalt-, Nickel- oder Palladium-Basis, mit sterisch anspruchsvollen Donoratom-Liganden. Beide Klassen sind nachfolgend beschrieben.

4.3.1 Olefinpolymerisation mit neutralen Spätübergangsmetall-Komplexen

Großtechnisch erstmals Anwendungen fanden Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle in dem von Keim in den 1960er und 70er Jahren entwickelten Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP) zur Oligomerisierung von Ethen.⁸⁵⁻⁸⁷ Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich um neutrale Nickel-Komplexe mit einem chelatisierenden Phosphor-Sauerstoff-Liganden (**15**, Abb. 4.6).



15

Abbildung 4.6 Typischer Nickel-Komplex mit monoanionischen [P⁺O⁻]-Liganden (**15**) für den Einsatz im SHOP.

Mit diesen Katalysatoren werden in über 98%-iger Reinheit lineare α -Olefine mit Kettenlängen zwischen C4 und C40 erhalten. Die Verteilung der Kettenlängen folgt einer

Schulz-Flory-Verteilung. Aufgrund der niedrigen Oxophilie der Nickel(II)-Katalysatoren kann beim SHOP im Zweiphasensystem gearbeitet werden, wobei 1,4-Butandiol als polare Katalysatorphase dient.⁸⁸ So wird eine einfache Abtrennung der apolaren Produkte vom Katalysator möglich. Die für die Herstellung von Detergenzien interessante Fraktion mit Kettenlängen zwischen C₈ und C₁₈ wird destillativ abgetrennt. Die restlichen Produkte (<C₈, >C₁₈) werden über Alkalimetall-Katalysatoren zu internen Olefinen isomerisiert und anschließend durch Co-, Mo- oder Re-basierte Kreuzmetathese-Katalysatoren zu internen Olefinen mittlerer Kettenlänge umgesetzt.

Um hochmolekulare Produkte zu erreichen ist es notwendig, Kettenübertragungsreaktionen zugunsten der Kettenwachstumsreaktion zurückzudrängen. Im SHOP werden Komplexe mit starken Donorliganden wie Triphenylphosphin eingesetzt, die die Koordinationsstellen des Katalysators blockieren. Daher werden bevorzugt niedermolekulare Oligomere gebildet. Wird jedoch in Gegenwart eines Phosphinfängers,^{89,90} wie zum Beispiel [Rh(acac)(C₂H₄)₂], gearbeitet, so lassen sich hochmolekulare lineare Polyethene erhalten. Auf den Einsatz von Phosphinfängern kann verzichtet werden, wenn die Darstellung der Katalysatoren in Gegenwart schwach koordinierender Basen wie Triphenylphosphinoxid, Pyridin oder elektronenreicher Ylid-Liganden (L = CR'₂PR₃) durchgeführt wird. Als schwache Base kann auch direkt Ethen eingesetzt werden, so dass der aktive Katalysator *in situ* während der Polymerisation gebildet wird.⁹¹ Je nach Art des Liganden, der Base und der Versuchsbedingungen, lassen sich so die Kettenlängen von längeren Oligomere bis hin zu hochmolekularen Produkten einstellen. Die molare Masse der Polymere nimmt mit wachsender Elektronendichte am Nickel und höherem sterischen Anspruch des Liganden, sowie der Substituenten am Phosphor zu.⁹²

SHOP-Katalysatoren sind die zuerst entdeckten und am besten untersuchten neutralen Nickel-Polymerisationskatalysatoren. In der Folgezeit wurden mehrere neue Klassen anionischer Liganden entwickelt. Sie weisen neben neuartigen P-O-, auch N-O- und N-N-Chelatliganden auf. Die am intensivsten untersuchten neueren Systeme stellen die 1998 von Johnson⁹³ und Grubbs⁹⁴ unabhängig voneinander entwickelten Nickel(II)-Katalysatoren mit Salicylaldiminato-Liganden dar (**16**, Abb. 4.7). In ihnen ist der Phosphor-Donor durch eine sterisch anspruchsvoll substituierte Imin-Funktion ersetzt worden. Diese Katalysatoren sind besonders vielseitig, da sie weitreichende Substitutionsmöglichkeiten aufweisen.

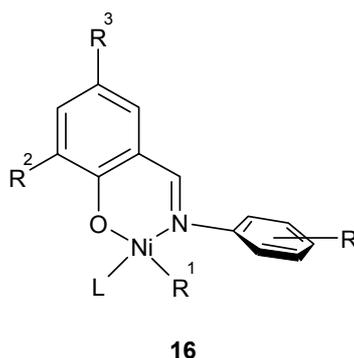


Abbildung 4.7 Grundtyp der von Johnson⁹³ und Grubbs⁹⁴ entwickelten (Salicylaldiminato)nickel-Katalysatoren (**16**) zur Olefin-Polymerisation.

Zunächst wurden substituierte Allyl- und Triphenylphosphin-Komplexe eingesetzt, welche eine Aktivierung durch Lewis-Säuren (zum Beispiel Tris(pentafluorophenyl)boran) bzw. den Einsatz von Phosphinfängern nötig machten. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen in *ortho*-Stellung zur Phenolatfunktion führt zur Verdrängung des Phosphins und ermöglicht so die Koordination und Insertion des Ethens ohne den Einsatz eines Phosphinfängers. Sterisch anspruchsvollere Substituenten in *ortho*-Position der *N*-Aryl-Gruppen führen zu höherer Linearität und höherer molarer Masse der erhaltenen Polymere. Werden diese Alkylreste durch Halogenatome ersetzt, weisen die erhaltenen Polymere eine höhere Verzweigungsdichte auf. Der gleiche Effekt wird durch Ersatz des Imin-Wasserstoffs durch eine Methylgruppe erreicht.

Mit Salicylaldiminato-Komplexen können auch höhere α -Olefine, Styrol und Norbornen homo- und copolymerisiert werden. Alle oben beschriebenen Katalysatorsysteme zeichnen sich durch eine ausgeprägte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und polaren Stoffen aus. Mecking⁹⁵⁻⁹⁸ und unabhängig davon Clavier^{99,100} gelang es, sowohl mit modifizierten SHOP- als auch mit Salicylaldiminato-Komplexen Ethen in Emulsion zu hochmolekularen Polymeren umzusetzen.

4.3.2 Olefinpolymerisation mit kationischen Spätübergangsmetall-Komplexen

Neben den oben beschriebenen Neutralkatalysatoren spielen kationische Komplexe mit zwei- und dreizähligen Chelatliganden eine herausragende Rolle. In den letzten Jahren fanden vor allem Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit sperrig substituierten α -Diimin-Liganden große Beachtung. Diese Komplexe sind bereits ab Ende der 1970er Jahre von tom Dieck¹⁰¹⁻¹⁰³ und Vrieze¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ intensiv untersucht worden. Es gelang jedoch erst Brookhart 1995 diese

Systeme (**17**, Abb. 4.8) für die Homo- und Copolymerisation von Olefinen einzusetzen.¹⁰⁷ Sie sind als Versipol[®]-Katalysatorsysteme von der Firma DuPont patentiert.¹⁰⁸

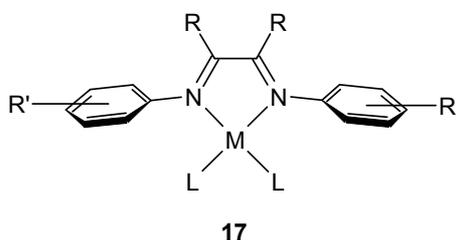


Abbildung 4.8 Grundform eines α -Diimin-Komplexes (**17**) zur Olefinpolymerisation nach Brookhart: M = Ni, Pd; L = Hal, Alkyl, (ac), etc.; R = H, Alkyl, An; R' = Alkyl, Aryl.

Für die Wirkungsweise der α -Diimin-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation sind verschiedene Aspekte von entscheidender Bedeutung. Das kationische Zentrum des aktiven Nickel(II)- oder Palladium(II)-Komplexes weist eine hohe Elektrophilie auf, wodurch eine sehr hohe Insertionsgeschwindigkeit möglich ist. Wie bereits erwähnt, ist es zum Erreichen hoher molarer Massen wichtig, die Kettenübertragungsreaktionen zu Gunsten der Kettenwachstumsreaktion zurückdrängen. Dies geschieht durch Einbringen voluminöser Substituenten am α -Diimin-Grundgerüst, meist in *ortho*-Position der *N*-Aryl-Systems und in der Brückeneinheit. Daneben ist es sehr wichtig, dass nichtkoordinierende Gegenionen (oder Reagenzien, die nichtkoordinierende Gegenionen bilden, z. B. MAO) verwendet werden, die die vakante Koordinationsstelle für das eintretende Olefin nicht blockieren.

Die Synthese der Liganden erfolgt meist einfach durch säurekatalysierte Kondensation eines α -Diketons mit zwei Äquivalenten des entsprechend substituierten Anilins (Abb. 4.9).¹⁰¹

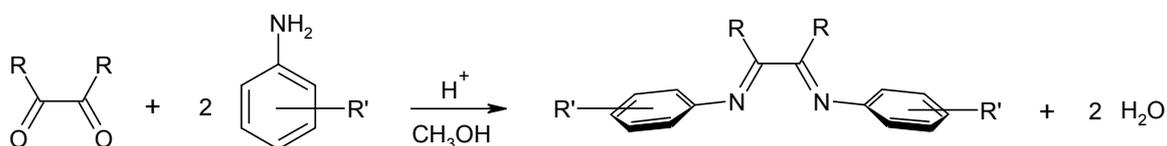


Abbildung 4.9 Allgemeine Synthese von α -Diimin-Liganden durch säurekatalysierte Kondensation. R = H, Alkyl, An; R' = Alkyl, Aryl.

Einige α -Diimine lassen sich nicht durch direkte Kondensation darstellen. In diesen Fällen wird die Synthese in Gegenwart eines Metallsalzes (meist Nickel- oder Zink-Salze) als

Templat durchgeführt. Zur Isolierung des Liganden kann der resultierende (α -Diimin)metall-Komplex anschließend mit Cyanid demetalliert werden.¹⁰⁵

Die Synthese der Katalysatoren erfolgt je nachdem, ob es sich um Nickel- oder Palladium-Komplexe handelt, auf unterschiedlichen Weg. (α -Diimin)nickel(II)-Komplexe lassen sich einfach durch Austausch des labilen Liganden (zum Beispiel 1,2-Dimethoxyethan, dme) eines Nickel-Precursors ($[\text{dme}]\text{NiBr}_2$) gegen das α -Diimin herstellen (siehe hierzu auch Abschnitt 7.2). Bei der polymerisationsaktiven Spezies handelt es sich wie im Falle der Metallocen-Katalyse um einen kationischen Monoalkylkomplex des Nickels. Die Aktivierung erfolgt zweckmäßig mit MAO direkt im Polymerisationsreaktor. Bei (α -Diimin)palladium(II)-dihalogeniden ist die Aktivierung mit MAO dagegen wenig erfolgreich. Es ist zumeist einfacher, den Palladium-Precursorkomplex vor der Umsetzung mit dem α -Diimin zu alkylieren. In diesem Falle sind (η^2, η^2 -Cycloocta-1,5-dien)chloromethylpalladium ($[\text{cod}]\text{PdMeCl}$) und (η^2, η^2 -Cycloocta-1,5-dien)dimethylpalladium ($[\text{cod}]\text{PdMe}_2$) geeignete Verbindungen. Analog zur Darstellung der Nickel-Komplexe erfolgt dann die Bildung des Katalysators durch Austausch des labilen Cyclooctadien-Liganden gegen das gewünschte α -Diimin. Anschließend kann die aktive kationische Spezies als reine Substanz dargestellt und isoliert werden. Dabei wird das (α -Diimin)chloromethylpalladium mit geeigneten Salzen nichtkoordinierender Anionen umgesetzt. Eine häufig genutzte Verbindung ist Natrium-(tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat), das sogenannte Brookhart-Salz $\text{Na}(\text{BAR}^f)_4$.^{107,109-111} Die Umsetzung wird in Gegenwart eines schwachen Donorliganden durchgeführt, der den kationischen Komplex stabilisiert ohne die freie Koordinationsstelle zu blockieren. Als besonders geeignet hat sich Acetonitril gezeigt (Abb. 4.10).

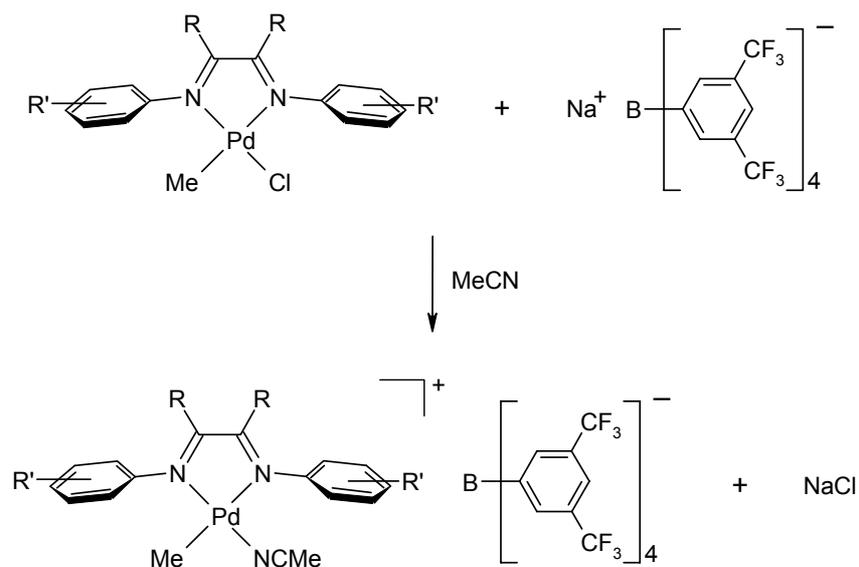


Abbildung 4.10 Darstellung isolierter (α -Diimin)palladium-Komplexe unter Verwendung von Natrium(tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat).

Die Acetonitril-Komplexe des Palladiums sind als Feststoff nahezu unbegrenzt lagerfähig und einfach in der Handhabung. Sie können ohne weiteren Zusatz eines Cokatalysators oder Scavengers direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Die entsprechenden Nickelverbindungen sind extrem labil und lassen sich nicht als isolierte, lagerfähige Katalysatoren herstellen.

α -Diimin-Komplexe des Nickels und des Palladiums sind die bis heute am intensivsten untersuchten kationischen Polymerisationskatalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle. Einige (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren weisen gegenüber Ethen mit bis zu $1 \cdot 10^5 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ Aktivität auf,⁸³ die an die von Metallocenen/MAO-Systemen heranreichen.¹¹² Entsprechende (α -Diimin)palladium(II)-Verbindungen sind etwa um den Faktor 1000 weniger aktiv. Die molaren Massen der Polyethene können durch Variation der Ligandenstruktur und Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen zwischen oligomeren und hochmolekularen Produkten ($M_w > 1000000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) eingestellt werden. Mit Nickel-Systemen lassen sich Polyethene mit hochlinearer bis hochverzweigter Mikrostruktur produzieren (1 bis 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome), so dass das erhaltene Produktspektrum von hochkristallinen bis zu amorphen Polymeren reicht. Für eine industrielle Anwendung von besonderem Interesse ist, dass sich α -Diimin-Komplexe des Nickels leicht auf anorganischen Trägern wie Silica heterogenisieren lassen.¹¹³⁻¹¹⁶

Palladium-Katalysatoren liefern generell hochverzweigte amorphe Polyethene (ca. 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome).^{108,117} Sie unterscheiden sich in der Mikrostruktur stark von den durch Nickel-Katalysatoren erzeugten. Neben normalen Verzweigungen treten verstärkt Hyperverzweigungen, d. h. verzweigte Verzweigungen, auf. Diese Eigenschaft wird durch den Mechanismus des sogenannten *chain walking* erreicht, der in geringerem Umfang auch für Nickel-Systeme typisch ist (der Mechanismus der Olefinpolymerisation mit α -Diimin-Katalysatoren wird detailliert in Abschnitt 4.4 beschrieben). Die erhaltenen Polymere sind je nach Verzweigungsgrad Elastomere bis hin zu hochviskosen Ölen.¹¹⁸ Da diese Öle hohe Molekulargewichte aufweisen, sind sie interessant für industrielle Anwendungen und können zum Beispiel als Basismaterial oder Additiv für Schmiermittel eingesetzt werden.

Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit α -Diimin-Liganden ermöglichen die Copolymerisation von Ethen mit polaren funktionalisierten Monomeren, wie zum Beispiel Acrylaten oder Allyl- und Vinylestern.^{110,111,119,120} Die entsprechenden Nickel-Systeme zeigen hingegen bei gleichen Bedingungen einen sehr niedrigen Einbau an polarem Comonomer.¹²¹

Die Entdeckungen von Brookhart führten in der Folgezeit zu einer intensiven Suche nach alternativen Ligandenstrukturen. 1998 wurde von Brookhart¹²², Bennett¹²³ und Gibson¹²⁴⁻¹²⁶ unabhängig voneinander über neue kationische Eisen- und Cobalt-Katalysatoren mit dreizähligen 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden (**18**, Abb. 4.11) berichtet, die Ethen mit außergewöhnlich hohen Aktivitäten polymerisieren.

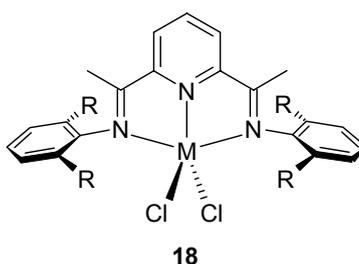


Abbildung 4.11 Allgemeine Form von [2,6-Bis(imino)pyridyl] –Komplexen (**18**). M = Fe, Co; R = H, Me, *i*Pr, *t*Bu.

Mit den Eisen-Systemen werden in Kombination mit MAO Aktivitäten bis $3.3 \cdot 10^5 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Fe}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet. Die entsprechenden Cobalt-Katalysatoren sind unter gleichen Bedingungen um etwa eine Größenordnung weniger aktiv. Die Synthese der 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden lässt sich ähnlich wie bei den α -Diimininen über eine

säurekatalysierte Kondensation von 2,6-Diacetylpyridin mit zwei Äquivalenten Anilin durchführen. Die Metallierung erfolgt anschließend über die Umsetzung des Liganden mit Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)chlorid.

Auch in diesem Fall sind es sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position des *N*-Aryl-Systems, die die Kettenwachstumsreaktion gegenüber der Kettenübertragungsreaktion begünstigen. Wird der sterische Anspruch der Substituenten verringert, so werden hochwirksame Oligomerisierungskatalysatoren erhalten, die in ihrer Aktivität die gängigen SHOP-Katalysatoren deutlich übersteigen.^{127,128} Eine Kombination aus Eisen- oder Cobalt-Oligomerisierungskatalysatoren mit Metallocen/MAO-Systemen ermöglicht die Synthese von LLDPEs direkt aus Ethen in einer Tandemreaktion. Die zunächst durch den Eisen/Cobalt-Katalysator gebildeten α -Olefine werden hierbei durch das Metallocen mit Ethen copolymerisiert.^{129,130}

Im Gegensatz zu α -Diimin-Katalysatoren tritt kein *chain walking* auf, die erhaltenen Polymere sind hochlineare HDPEs. Die Natur der aktiven Spezies nach der Umsetzung mit MAO ist nicht bekannt. Theoretische Berechnungen zeigen, dass auch hier eine kationische aktive Spezies vorliegt.^{131,132} Neuere Mössbauer- und EPR-spektroskopische Untersuchungen geben Hinweise darauf, dass keine kationische Eisen(II)alkyl-Spezies beteiligt ist, sondern durch Oxidation gebildetes hexavalentes Eisen(III).¹³³

Neben der β -Hydrid-Eliminierung werden auch Kettenübertragungsreaktionen auf den Cokatalysator beobachtet. Dadurch werden Polymere mit breiter und bimodaler Verteilung der molaren Massen erhalten.¹²² Um Polymere mit relativ enger und monomodaler Verteilung der molaren Massen ($M_w/M_n = 5-7$) zu erhalten, ist es notwendig, mit niedrigen Metall/Aluminium-Verhältnissen zu arbeiten.

2,6-Bis(imino)pyridyl-Katalysatoren des Eisen sind ebenfalls die ersten Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle, die Propen durch *chain end*-Kontrolle zu einem isotaktischen Polymer umsetzen. Daneben sind dies die ersten isospezifischen Systeme, bei denen die Propen-Insertion 2,1-orientiert erfolgt.¹³⁴

4.4 Mechanismus der Olefinpolymerisation mit (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren

Der Mechanismus der Olefinpolymerisation mit kationischen α -Diimin-Komplexen des Nickels und Palladiums ist recht gut aufgeklärt und kann anhand einiger Modellverbindungen

durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.¹³⁵⁻¹³⁸ Gut geeignete Ausgangsverbindungen für diese Untersuchungen sind die kationischen Ether-Addukte **19** und **20** (Abb. 4.12).

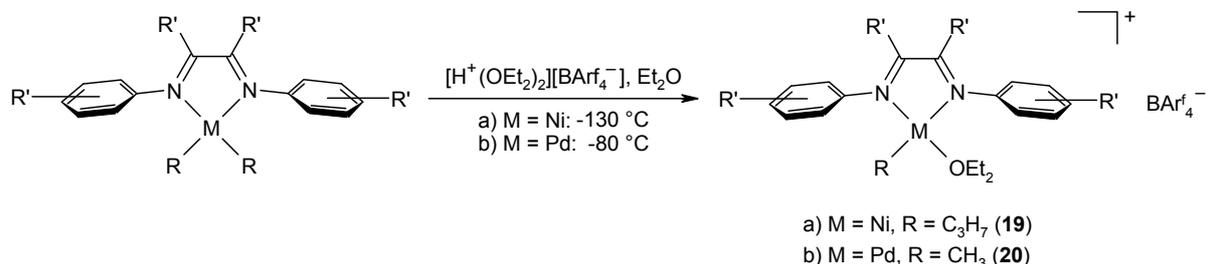


Abbildung 4.12 Kationische Ether-Addukte für Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus.

Der Diethylether-Donorligand ist insbesondere im Nickel-Komplex (**19**) extrem labil und lässt sich leicht durch andere Donorliganden ersetzen. Untersuchungen mit diesen Komplexen führten zu dem in Abbildung 4.13 wiedergegebenen Mechanismus für die Ethen-Polymerisation.

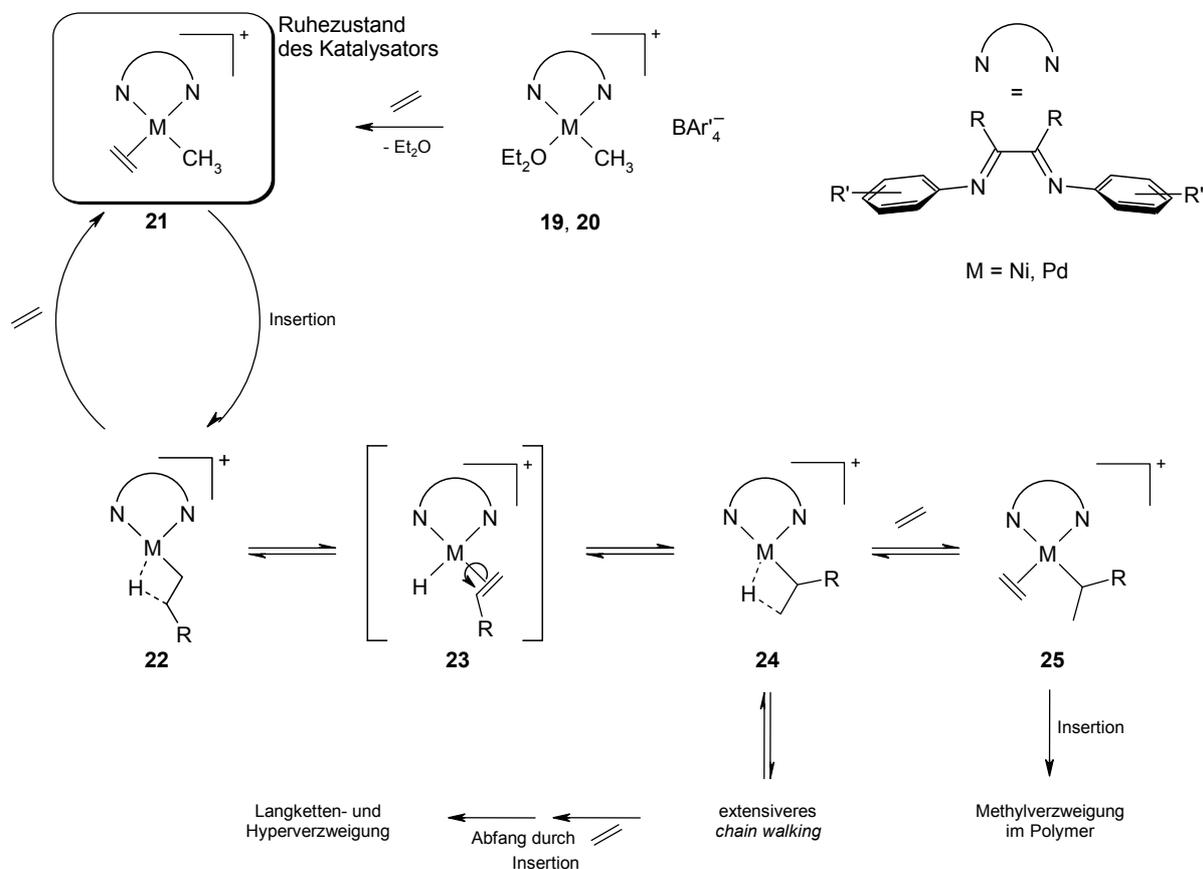


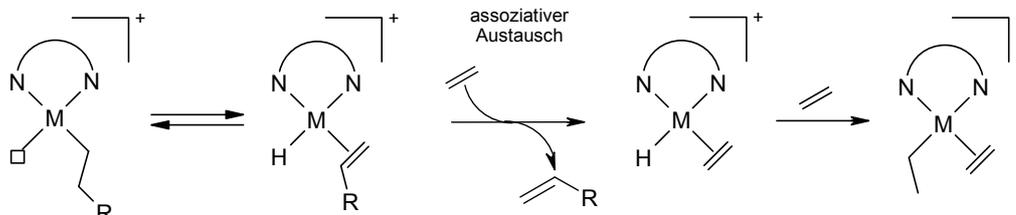
Abbildung 4.13 Mechanismus der Olefinpolymerisation mit α -Diimin-Komplexen des Nickels und Palladiums.

Nach der Initiierung durch Austausch des Donorligands gegen Ethen erfolgt das Kettenwachstum durch migratorische Insertion. Der kationische (Alkyl)ethen-Komplex (**21**) ist sowohl für Nickel- als auch Palladium-Systeme der Ruhezustand des Katalysators. Die Aktivierungsenergie für die Insertionsreaktion beträgt für (α -Diimin)palladium(II)-Systeme 73-79 kJ·mol⁻¹ und ist damit etwa 17-21 kJ·mol⁻¹ höher als für die Nickel-Analoga.^{139,140} Dies bewirkt den deutlichen Aktivitätsunterschied zwischen Nickel- und Palladium-Katalysatoren. Nach der Insertion wird der Komplex über eine β -agostische Wechselwirkung stabilisiert (**22**). Durch Koordination von Ethen kehrt der Katalysator in den Ruhezustand zurück. Gleichzeitig ist der β -agostische Komplex Ausgangspunkt für umfangreiche Isomerisierungsreaktionen.

Der Isomerisierungsprozess ist insbesondere für (α -Diimin)palladium(II)-Komplexe detailliert untersucht worden. Die Aktivierungsenergie der Isomerisierungssequenz, β -Hydrid-Eliminierung – Olefin-Rotation – Reinsertion (*chain walking*, **22** \rightarrow **23** \rightarrow **24**), beträgt weniger als 64 kJ·mol⁻¹ und ist damit deutlich geringer als die der Insertionsreaktion. Die Isomerisierung erfolgt deutlich schneller als das Abfangen der β -agostischen Spezies durch Ethen (**22** \rightarrow **21**). Dies erklärt die sehr hohen Verzweigungsgrade, die bei durch (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren hergestellten Polyethenen beobachtet werden. Dabei ist die Verzweigungsdichte nahezu unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Über die Polymerisationstemperatur und die Monomerkonzentration lässt sich lediglich das Verhältnis der unterschiedlichen Verzweigungen zueinander beeinflussen, während die Gesamtverzweigungsdichte konstant bleibt. Häufig tritt eine überproportionale Anzahl von Ethyl- und Butyl-Verzweigungen auf (typisches Verzweigungsmuster eines Polyethens in Verzweigungen pro 1000 Methylen-Gruppen: Me 36, Et 26, Pr 3, Bu 12, Amyl 2, Hexyl und länger sowie Endgruppen 34).¹⁰⁸ Im Gegensatz dazu ist die Bildung von Verzweigungen bei (α -Diimin)nickel(II)-Systemen stark von der Temperatur und Ethen-Konzentration abhängig, sowie in geringerem Maße von der Ligandenstruktur. Die Aktivierungsenergie der β -Hydrid-Eliminierung in Zuge der Isomerisierung ist mit ~ 59 kJ·mol⁻¹ deutlich höher als bei den Palladium-Systemen und wenig höher als die Aktivierungsbarriere der Insertionsreaktion (~ 57 kJ·mol⁻¹). Bei tiefen Temperaturen werden deshalb nahezu lineare Polymere erhalten. Mit steigender Temperatur nimmt die Verzweigungsdichte zu.¹³⁸ In den meisten Fällen tritt eine monotone Abnahme der Häufigkeit von *n*-Alkyl-Seitenketten auf (typisches Verzweigungsmuster je 1000 Methylen-Gruppen¹⁰⁸: Me 41, Et 6, Pr 3, Bu 2, Amyl 1, Hexyl und länger sowie Endgruppen 5).

Noch nicht vollständig geklärt ist der Mechanismus der Kettenübertragung. In dem von Brookhart vorgeschlagenen Mechanismus erfolgt beim Kettenabbruch zunächst eine β -Hydrid-Eliminierung unter Ausbildung eines Olefin-Hydrid-Komplexes und anschließenden assoziativen Austausch des Olefins gegen neues Monomer (Abb. 4.14 I).¹⁰⁷

(I) Assoziativer Austausch



(II) Konzertierter β -Wasserstofftransfer auf koordiniertes Monomer

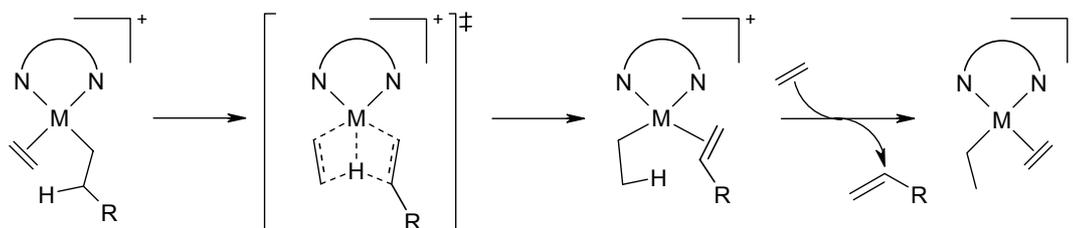


Abbildung 4.14. Mechanismus der Kettenübertragung durch assoziativen Austausch des Olefins gegen Monomer (I) und durch konzertierten β -Wasserstoffübertrag auf koordiniertes Monomer (II).

Nach kombinierten quanten- und molekularmechanischen Berechnungen von Ziegler *et al.* für die Ethen-Polymerisation mit (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren erfolgt der Kettentransfer jedoch in einem konzertierten Prozess, in dem der β -ständige Wasserstoff direkt auf koordiniertes Monomer übertragen wird (Abb. 4.14 II).^{141,142} Unabhängig vom betrachteten Prozess besetzt der Übergangszustand die beiden axialen Positionen des Metallzentrums. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten des Liganden bewirken, dass die *N*-Aryl-Gruppen in eine senkrecht zur Ebene des quadratisch-planaren Komplexes orientierte Position gezwungen werden. In dieser Orientierung blockieren die *ortho*-Substituenten der *N*-Aryl-Gruppen die axialen Positionen des Metallzentrums, so dass es durch sterische Wechselwirkungen zu einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Kettenübertragungsreaktion kommt. Der Übergangszustand der migratorischen Insertion besetzt dagegen ausschließlich die äquatorialen Koordinationsplätze des Komplexes und wird daher von den axial ausgerichteten Liganden weit weniger beeinflusst. Ein zunehmender sterischer Anspruch des Liganden führt daher zu steigenden molaren Massen der gebildeten Polymere.

5 AUFGABENSTELLUNG

In den letzten Jahren haben Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit sperrig substituierten α -Diimin-Liganden, als äußerst vielseitige und einfach herzustellende Katalysatoren für die Polymerisation einer großen Bandbreite von Olefinen, hohes Interesse in der akademischen und industriellen Forschung erlangt. Aufgrund der geänderten elektronischen Verhältnisse am aktiven Zentrum unterscheiden sich diese Verbindungen in ihrem Polymerisationsverhalten drastisch von Komplexen auf Basis früher Übergangsmetalle. Im Rahmen dieser Arbeit sollte dies auf zwei verschiedenen Gebieten untersucht werden.

Der erste Teil befasst sich mit der Copolymerisation von Ethen und Norbornen durch (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren. In der Diplomarbeit wurden 16 verschiedenen α -Diimin-Liganden in einer screening-artigen Prozedur hinsichtlich ihrer Eignung für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht. Basierend auf den Ergebnissen dieses Screenings, sollten im Umfang der Doktorarbeit vier Katalysatoren ausgewählt und als isolierte, direkt polymerisationsaktive Spezies hergestellt werden. Der Schwerpunkt sollte dabei auf der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Monomerverhältnisse im Ansatz auf die Eigenschaften der gebildeten Polymere liegen. Neben der Einbaurrate des Comonomers ist dessen Verteilung entlang der Polymerkette und die räumliche Orientierung der Einheiten zueinander von entscheidender Bedeutung. Daher sollte die Mikrostruktur mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden, um daraus eine Beziehung zum Substitutionsmuster des Liganden ableiten zu können. Des Weiteren sollte der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf Aktivität und Einbauverhalten der Katalysatoren, sowie Glasübergangstemperatur und molare Masse der Copolymere untersucht werden.

Der zweiten Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Polymerisation von *trans*-2-Buten durch (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren im Rahmen einer Industriekooperation mit der Bayer AG. Drei Jahre nach den ersten veröffentlichten Untersuchungsergebnissen durch Brookhart *et al.*, ist die Anzahl der Publikationen auf diesem Gebiet immer noch sehr überschaubar. Dementsprechend klein ist der Kenntnisstand im Bereich der katalytischen Polymerisation von Olefinen mit interner Doppelbindung. Grundlegende Arbeiten wurden von Arndt-Rosenau bei der Bayer AG im Vorfeld dieser Kooperation durchgeführt. Ziel des Projektes war es, diese Kenntnisse zu vertiefen. Dazu sollte eine geeignete Polymerisationsanlage konzipiert und gebaut werden. Zunächst sollten Zeit/Umsatz-Experimente mit *trans*-2-Buten

durchgeführt werden, um die Reproduzierbarkeit der Polymerisationen zu kontrollieren und die erhaltenen Ergebnisse mit denen von Arndt-Rosenau bei der Bayer zu vergleichen.

Der Schwerpunkt wurde jedoch auf die Untersuchung des Polymerisationsmechanismus gelegt. Es ist seit längerem bekannt, dass Salze später Übergangsmetalle die Isomerisierung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung zu 1-Olefinen katalysieren. Es sollten daher Anhaltspunkte gefunden werden, ob und in welchem Umfang eine Isomerisierung von *trans*-2-Buten zu 1-Buten vor der Insertion stattfindet. Zu diesem Zweck sollten Konzentrationsreihen mit 1-Buten und *trans*-2-Buten bis hin zu sehr niedrigen Monomerkonzentration durchgeführt und die erhaltenen Polymere detailliert untersucht werden. Dies betraf insbesondere die Bestimmung der Mikrostruktur mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie. Daneben sollten gaschromatographische Untersuchungen der Zusammensetzungen des Gasraums bei den *trans*-2-Buten- und 1-Buten-Polymerisationen vorgenommen werden.

6 COPOLYMERISATION VON ETHEN UND NORBORNEN MIT (α -DIIMIN)PALLADIUM(II)-KATALYSATOREN

6.1 Allgemeines

6.1.1 Cycloolefin-Copolymere

Durch die enormen Fortschritte auf den Gebieten der Metallocen- und Spätübergangsmetall-Katalyse sind in den letzten Jahren effektive Wege zur Copolymerisation von Ethen mit cyclischen Monomeren (*Cyclic Olefin Copolymers*, COCs, Abb. 6.1) entwickelt worden. Aufgrund ihrer einzigartigen Kombination von Eigenschaften haben insbesondere Ethen/Norbornen-Copolymere in den letzten Jahren großes akademisches und wirtschaftliches Interesse hervorgerufen.

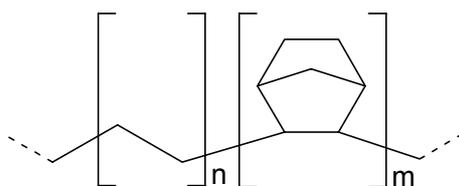


Abbildung 6.1 Strukturausschnitt eines Ethen/Norbornen-Copolymers.

Bereits im Jahr 1955 wurde erstmalig über die Homopolymerisation von Norbornen in einem Patent von Du Pont berichtet.¹⁴³ Unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{TiCl}_4/\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ wurde ein Polymer erhalten, das einen Schmelzpunkt von über $300\text{ }^\circ\text{C}$ aufwies. Später wurde erkannt, dass die Polymerisation unter Ringöffnung erfolgt und ungesättigte Polymere gebildet werden (Abb. 6.2 a).¹⁴⁴

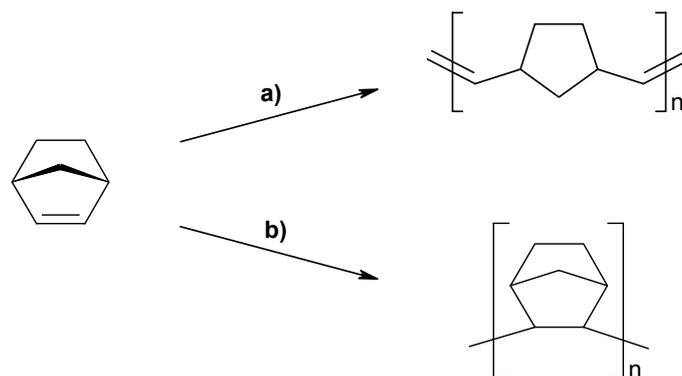


Abbildung 6.2 Mögliche Reaktionswege bei der Polymerisation von Norbornen. a) Metathetische Polymerisation unter Ringöffnung; b) vinyliche Polymerisation unter Doppelbindungsöffnung.

Aufgrund des hohen Doppelbindungsanteils sind die Polymere thermisch instabil. Versuche, Norbornen unter Erhalt des Bicyclus vinylich zu polymerisieren (Abb. 6.2 **b**), blieben jedoch erfolglos. Insbesondere von Natta wurden in der Folgezeit Versuche unternommen, Norbornen und andere Cycloolefine mit Ethen zu copolymerisieren. Unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ gelang dies zunächst mit Cyclopenten als Comonomer.^{145,146} Es ließen sich unabhängig von der Ansatzzusammensetzung keine Copolymere mit einer Cyclopenten-Einbaurrate über 50% erzielen. Diese Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass das Vorhandensein von sterisch anspruchsvollen Substituenten an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung eine Verknüpfung von zwei Monomeren derart erschwert, dass keine Homopolymere gebildet werden können. Die Analyse der Mikrostruktur ergab, dass es sich um *erythro*-diisotaktische, alternierende Copolymere handelte (Abb.6.3).

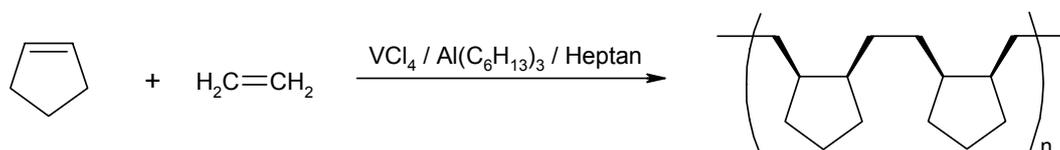


Abbildung 6.3 Alternierende Ethen/Cyclopenten-Copolymerisation mit Vanadium-Katalysatoren.

In der Folgezeit wurde auf diese Weise eine Vielzahl von Cycloolefinen, wie Cyclobuten, Cyclohexen, Cyclohepten oder *cis*-Cycloocten mit Ethen copolymerisiert.¹⁴⁷ Mit dem Katalysatorsystem $\text{V}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$ ließ sich auch Norbornen mit Ethen zu einem

Copolymer umsetzen, bei dem die maximale Norbornen-Einbaurate 50% betrug.¹⁴⁸ Neben der vinylischen Öffnung der Doppelbindung wurde jedoch auch die metathetische Polymerisation unter Ringöffnung beobachtet. Die Verwendung dieser Systeme zur Homopolymerisation von Norbornen führte nicht zur Isolierung hochmolekularer Produkte. Unter Verwendung des Systems $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ wurden erneut Polymere erhalten die lediglich über Ringöffnung miteinander verknüpft waren.

Es gelang Natta 1962 Cyclobuten als erstes Cycloolefin zu einem kristallinen hochmolekularen Homopolymer umzusetzen.^{149,150} Mit Vanadiumsalz/Aluminiumalkyl-Katalysatorsystemen wurde ausschließlich eine vinylische Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung beobachtet (Abb. 6.4 a).

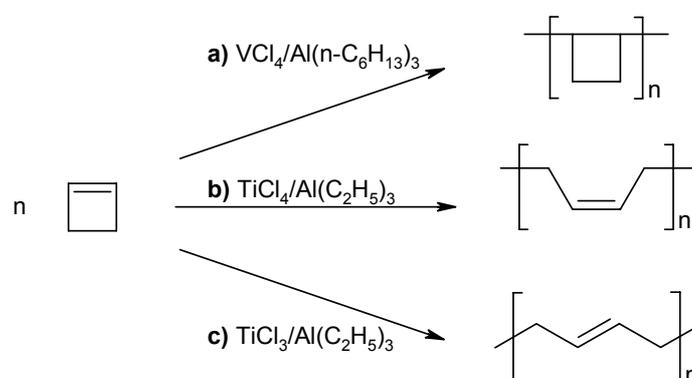


Abbildung 6.4 Polymerisationstypen bei Cyclobuten: a) Polycyclobuten-Struktur, b) *cis*-1,4-Polybutadien-Struktur, c) *trans*-1,4-Polybutadien-Struktur.

Das außergewöhnliche Verhalten des Cyclobutens geht auf den Energiegewinn beim Übergang des planaren Cyclobutenrings in eine nicht-planare Konformation während der Insertion zurück. Daneben ist die Doppelbindung in sehr kleinen Ringen sterisch weniger gehindert, was die Koordination wesentlich erleichtert. Diese Eigenschaften führen dazu, dass bereits im Falle des Cyclopentens, welches eine wesentlich geringere Ringspannung aufweist, eine vinylische Polymerisation nicht beobachtet wird.¹⁵¹ Stattdessen bildet sich durch ringöffnende metathetische Polymerisation ein ungesättigtes aliphatisches Polymer. Auch Cyclobuten lässt sich auf diese Weise mit Katalysatoren auf Titan-Basis (z.B. $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) zu *cis*- und *trans*-Polybutadien umsetzen (Abb. 6.4 b und c), jedoch wird stets in größeren Mengen Polycyclobuten gebildet.

Auch auf dem Gebiet der Homopolymerisation des Cyclopentens durch heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden in diesem Zeitraum bedeutende Fortschritte erzielt.¹⁵²⁻¹⁵⁴ Jedoch

wiesen die erhaltenen Polymere zu mindestens 30% ungesättigte Anteile auf, welche durch ringöffnende Metathesereaktionen gebildet wurden. Ebenfalls 1966 gelang Schultz die Synthese eines hochmolekularen Norbornen-Polymers ohne Ringöffnung unter Verwendung von Palladium(II)-chlorid.¹⁵⁵

Auf dem Gebiet der Copolymerisation von Norbornen mit Ethen wurden in den 1970er Jahren vor allem durch die VEB Leuna Fortschritte erzielt.^{156,157} Die eingesetzten heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden derart modifiziert, dass keine Ringöffnung mehr zu beobachten war. Die erreichbaren Aktivitäten blieben jedoch moderat.

Der Durchbruch sowohl auf dem Gebiet der Co- als auch der Homopolymerisation von Cycloolefinen wurde Ende der Ende der 1980er Jahre von Kaminsky durch die Verwendung der kurz zuvor entdeckten Metallocen/MAO-Katalysatoren erreicht. 1987 gelang erstmalig die direkte Homopolymerisation von Cyclopenten ohne Ringöffnung.^{158,159} Mit Hilfe des Katalysatorsystems [Ethylen-bis(1-indenyl)]zirconiumdichlorid/MAO wurde Cyclopenten bei 30 °C in hohen Ausbeuten zu einem hochkristallinen, isotaktischen Polymer umgesetzt. Es wurde vermutet, dass in den Polymeren eine *cis*-1,2-, sowie *trans*-1,2-Verknüpfung der Monomereinheiten vorliegt. Spätere Untersuchungen von Collins *et al.* zeigten jedoch, dass die Polymerisation über eine *cis*-1,3-Insertion erfolgt (Abb. 6.5).^{160,161}

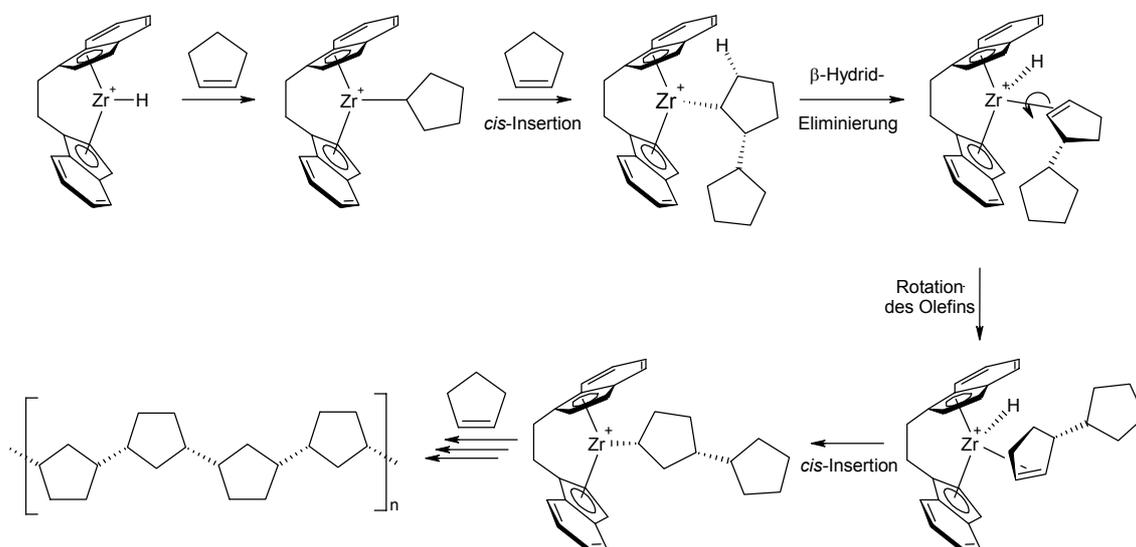


Abbildung 6.5 Mechanismus der Cyclopenten-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem [Ethylen-bis(1-indenyl)]zirconiumdichlorid/MAO.

Mit dem gleichen Katalysatorsystem wurden in der Folgezeit auch Copolymere von Cyclopenten, Cyclohepten, sowie Cycloocten mit Ethen hergestellt.¹⁶² 1990 gelang sowohl

die Co- als auch die Homopolymerisation von Norbornen.^{163,164} Die verwendeten Katalysatorsysteme zeigten bei hoher Aktivität keinerlei Tendenz zur Ringöffnung. Insbesondere die auf diese Weise dargestellten Ethen/Norbornen-Copolymere sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften intensiv untersucht worden. Durch fortlaufende Verbesserungen der Ligandenstruktur des Metallocens, ließen sich die Aktivitäten und die molaren Massen der Polymere deutlich steigern.^{56,165}

Norbornen-Homopolymere sind extrem harte und spröde Materialien, die erst bei Temperaturen über 400 °C unter Zersetzung schmelzen und somit den klassischen Verarbeitungsmethoden nicht zugänglich sind. Deshalb ist ihre industrielle Produktion nach wie vor sehr gering. Die einzige in größerem Maßstab hergestellte Produktlinie ist die Zeonex/Zeonor-Familie von Nippon-Zeon (10 kt·a⁻¹).¹⁶⁶ Ethen/Norbornen-Copolymere hingegen sind ab einem Comomer-Einbau von 15% amorph. Eine Ausnahme stellen hochalternierende Ethen/Norbornen-Copolymere dar, die mit *Constrained-Geometry*-Katalysatoren des Grundtyps [Dimethylsilylen(1-(3-*tert*butylcyclopentadienyl)(alkylamido)]-titan/zirconium/hafniumdichlorid hergestellt wurden.^{167,168} Sie sind teilkristallin und weisen Schmelzpunkte zwischen 240 und 320 °C auf. Die Glasübergangstemperaturen der üblichen amorphen Polymere lassen sich durch die Wahl des Katalysatorsystems und der übrigen Polymerisationsparameter über einen sehr weiten Bereich variieren. Daher sind Ethen/Norbornen-Copolymere allen konventionellen Verarbeitungsmethoden wie Spritzguss, Extrusion, Coextrusion oder Extrusions- und Spritzblasen ohne vorherige Behandlung zugänglich. In den letzten Jahren sind mehrere kommerzielle Ethen/Norbornen-Produktlinien auf dem Markt erschienen. Die bedeutendste wird seit 2000 unter dem Namen TOPAS[®] von der Ticona in Oberhausen/Deutschland mit etwa 30 kt·a⁻¹ produziert. Weitere Produktlinien sind APEL[®] (Mitsui/Japan, 3 kt·a⁻¹) und ARTON[®] (Japan Synthetic Rubber, 1 kt·a⁻¹).¹⁶⁶ Die kommerziell erhältlichen TOPAS[®]-Produkte weisen beispielsweise Glasübergangstemperaturen zwischen 80 und 180 °C auf.¹⁶⁹

Aufgrund ihrer exzellenten optischen Eigenschaften (sehr hohe Transparenz auch im UV-Bereich, farblos, niedrige Doppelbrechung) wurde damit gerechnet das Ethen/Norbornen-Copolymere klassische am Markt befindliche amorphe Thermoplaste, wie Polycarbonat, Polymethylmethacrylat oder ataktisches Polystyrol verdrängen. Der Einsatz als Material für CD/DVD-Rohlinge, optische Sensoren und Linsensysteme macht jedoch nur einen geringen Anteil der Jahresproduktion aus. Aufgrund seiner ausgezeichneten Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff, finden Ethen/Norbornen-Copolymere hauptsächlich (45% der jährlichen Produktion) Anwendung als Material für tropfenfeste Blisterfolien und nach

Coextrusion mit HDPE oder LLDPE als Verpackungsmaterial für Lebensmittel.¹⁶⁸ Die Biokompatibilität und ausgezeichnete Sterilisierbarkeit ermöglichen daneben den Einsatz in der Medizin- und Diagnostik (25% der Jahresproduktion).

6.1.2 Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit Spätübergangsmetall-Katalysatoren

Wie bereits erwähnt, werden Spätübergangsmetall-Katalysatoren bereits relativ lange für die Homopolymerisation von Norbornen eingesetzt.^{155,170-173} Bei den verwendeten Komplexen handelt es sich um Nickel(II)- oder Palladium(II)salze ohne sperrige Liganden. Es werden hochmolekulare Produkte erhalten, da ein Kettenabbruch über β -Hydrid-Eliminierung aufgrund der Bredt'schen Regel beziehungsweise der *trans*-Orientierung des *endo*-Wasserstoffs zur Metall-Kohlenstoff-Bindung nicht möglich ist. Bei Anwesenheit von Ethen in der Polymerisationslösung führt die nun mögliche β -Hydrid-Eliminierung sofort zum Kettenabbruch und somit zur Bildung oligomerer Produkte.

Die von Brookhart *et al.* Mitte der 1990iger Jahre entdeckten α -Diimin-Komplexe des Nickels und des Palladiums gestatten die Darstellung von Polycyclopenten.^{107,174} Im Gegensatz zu den beschriebenen Metallocen/MAO-Katalysatoren ($M_n \leq 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) werden hochmolekulare Produkte gebildet. So wurden mit dem Katalysator **26** (Abb. 6.6) molare Massen bis $M_n = 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht.

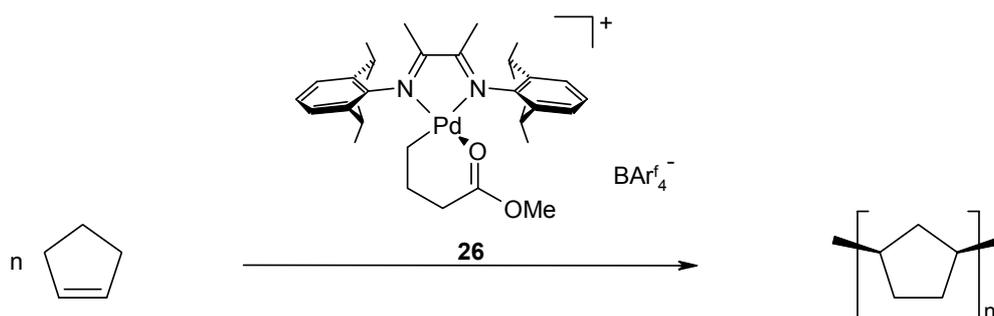
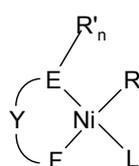


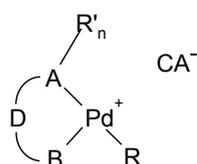
Abbildung 6.6 (α -Diimin)palladium(II)-Katalysator **26** zur Darstellung hochmolekularen Polycyclopentens.

Die Polycyclopentene wiesen ebenfalls eine *cis*-1,3-Verknüpfung der Monomereinheiten auf, sind jedoch meist ataktisch und nur selten moderat isotaktisch.

Ende 1998 ließen sich Goodall *et. al.* für die B.F. Goodrich Company neue Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen patentieren (Abb. 6.7).^{175,176} Dabei handelt es sich zum einen um Katalysatoren auf Nickel-Basis mit Liganden, die denen von SHOP-Katalysatoren ähneln. Im anderen Fall handelt es sich um kationische Komplexe des Palladiums, bevorzugt vom Brookhart-Typ.



Y: gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette
 E: P, As, Sb, O, N
 F: O, S
 R und R': H oder Kohlenwasserstoffgruppe
 L: Ligand, der ein Heteroatom P, N, O enthält oder mit R Teil einer chelatisierenden Struktur ist, wobei L dann eine olefinische Doppelbindung darstellt.



D: organische Gruppe, die mit A, B und Pd Teil eines 4- bis 7-, bevorzugt 5-gliedrigen Ringe ist
 A und B: Donorheteroatom N, P, O, S, As mit organischer Gruppe (z. B. Arylsystem)
 R: aliphatischer Rest
 CA⁻: schwach- oder nichtkoordinierendes Anion

Abbildung 6.7 Von B.F. Goodrich patentierte Katalysator-Typen zur Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Die Auswahl der Katalysatorsysteme folgt dabei bestimmten Kriterien. Es wird beispielsweise beobachtet, dass α -Diimin-Komplexe des Nickels und 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe des Eisens und Cobalts nicht in der Lage sind, Ethen und Norbornen zu copolymerisieren. Im Vergleich zu Ethen und α -Olefinen ist die Doppelbindung im Norbornen wesentlich elektronenreicher, so dass es als Monomer wesentlich stärker an das Metallzentrum koordiniert. Bei (α -Diimin)nickel(II)-Komplexen kann dies zu einer Ablösung des Liganden vom Metallzentrum führen. Da das in diesem Fall vorliegende „nackte“ Nickel Kettenübertragungsreaktionen nicht mehr wirkungsvoll unterdrücken kann, bricht die Polymerisation nach der Insertion einer Ethen-Einheit ab. Bei Nickel-Systemen mit anionischen Liganden tritt diese Verdrängung nicht auf und es werden Ethen/Norbornen-Copolymere erhalten.¹⁷⁷

Bei der Auswahl der Katalysator-Systeme für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen ist es deshalb entscheidend, dass entweder a) stark chelatisierende Liganden, b) schwach chelatisierende Liganden im großen Überschuss oder c) formal monoanionische Liganden verwendet werden, die nicht verdrängt werden können. Die von Goodall patentierten Nickel-Komplexe fallen unter den Strukturtyp c), die Palladium-Systeme unter

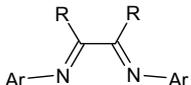
die Strukturtypen a) und b), wobei im Falle der α -Diimin-Katalysatoren auch die gegenüber dem Nickel geänderten elektronischen Verhältnisse des Metalls eine bedeutende Rolle spielen.

6.2 Auswahl und Synthese der Katalysatoren

Im Umfang der Diplomarbeit wurden 16 verschiedene (α -Diimin)-Komplexe des Palladiums in einer screening-artigen Prozedur auf ihre Eigenschaften in der Ethen/Norbornen-Copolymerisation untersucht.¹⁷⁸ Die Ergebnisse des Liganden-Screenings sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1 Ergebnisse des in der Diplomarbeit durchgeführten Liganden-Screenings. Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt in Toluol bei 30 °C und einem Anteil des Norbornens im Ansatz von $x_N = 0.33$.

R = ^a	Ar = ^a	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	X _N ^b	M _η ^c [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n ^d	T _g ^e [°C]	U _N ^f [%]
H	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	7.9	^g	5800	2.4	215	^g
H	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	73.4	0.65	48000	1.8	168	14.3
H	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	8.6	0.37	25000	1.7	145	4.3
H	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	28.5	^g	8900	2.3	194	^g
CH ₃	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	30.0	0.42	16000	1.5	156	3.9
CH ₃	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	49.1	0.48	210000	1.3	112	7.4
CH ₃	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	93.7	0.25	293000	3.0	51	7.5
CH ₃	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	104.9	0.42	146000	1.6	93	13.3
An	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	43.0	0.69	37000	1.7	168	6.4
An	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	70.7	0.46	181000	1.5	129	10.3
An	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	69.5	0.36	195000	1.3	67	11.2
An	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	100.2	0.47	128000	1.5	133	15.6
CHex	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	25.3	0.48	12000	1.3	141	6.1
CHex	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	38.6	0.39	93000	1.3	101	4.4
CHex	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	52.4	0.21	158000	1.6	41	3.4
CHex	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	30.0	0.41	65000	1.3	107	7.0

^a  ^b Molanteil Norbornen im Polymer bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Molare Massen bestimmt über Viskosimetrie. ^d Polydispersität bestimmt über GPC. ^e Glasübergangstemperatur bestimmt über DSC. ^f Umsatz des Norbornens. ^g Nicht auswertbar.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden vier dieser Katalysatoren, die außergewöhnlich gute Eigenschaften für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation aufwiesen, ausgewählt und als diskrete, direkt polymerisationsaktive Reinsubstanzen hergestellt (Abb. 6.8).

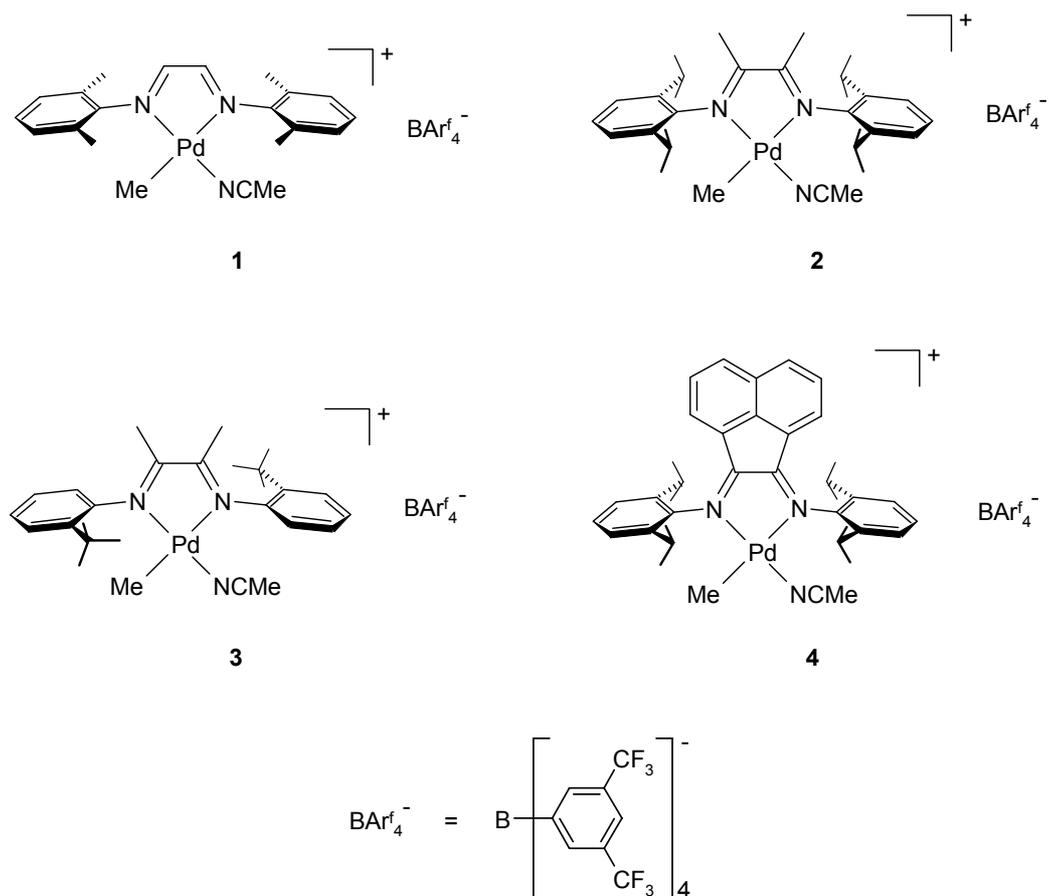


Abbildung 6.8 Im Umfang der Arbeit für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen untersuchte (α -Diimin)palladium-Katalysatoren [$\{\text{ArN}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{NAr}\}-\text{Pd}(\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{BAr}_4^-$ (**1**, $\text{R} = \text{H}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$; **2**, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; **3**, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Ar} = 2\text{-tBuC}_6\text{H}_4$; **4**, $\text{R,R} = \text{An}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Katalysator **1** trägt nur kleine Methyl-Gruppen in *ortho*-Position des *N*-Aryl-Systems und weist eine unsubstituierte Ethandiimin-Brückeneinheit auf. Dies erleichtert die Koordination des sterisch anspruchsvollen Norbornens und ermöglichte auf diese Weise im Screening sehr hohe Einbauraten. Im Gegensatz dazu weisen die Katalysatoren **2** und **4** voluminöse Isopropyl-Liganden in *ortho*-Position und raumerfüllende Butandiimin- bzw. Acenaphthendiimin-Brücken auf. Das Niveau der Einbauraten lag dementsprechend niedriger, während die Aktivitäten und molaren Massen der Polymere deutlich anstiegen. Katalysator **3** nahm eine Zwischenstellung ein. Das *N*-Aryl-System trägt nur jeweils einen voluminösen *ortho*-Liganden, so dass sich zwei Isomere mit *cis*- und *trans*-Stellung der Substituenten formulieren lassen. Dieser Katalysator zeigte die höchste Aktivität im Screening.

Die Darstellung der Katalysatoren erfolgte nach teilweise modifizierten Literaturvorschriften.^{108,111,135} Zunächst wurden die Liganden, wie in Abbildung 4.9

beschrieben, durch einfache säurekatalysierte Kondensation eines α -Diketons mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Anilins synthetisiert. Die folgende Metallierung des Liganden und Aktivierung der verschiedenen Komplexe erfolgte auf unterschiedlichen Wegen. Als Metallprecursor für alle Katalysatoren dient [1,5-Cyclooctadienyl]chloromethylpalladium, das durch einfache Methylierung von [1,5-Cyclooctadienyl]dichloropalladium mit Tetramethylzinn erhalten wird (Abb.6.9).¹⁷⁹

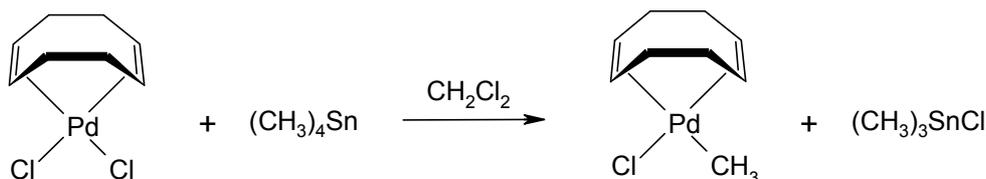


Abbildung 6.9 Darstellung des Palladium-Precursors [1,5-Cyclooctadien]chloromethylpalladium.

Für die Darstellung der Katalysatoren **1**, **2** und **4** erfolgt im ersten Schritt über einen Austausch des Cyclooctadiens gegen das entsprechende α -Diimin (Abb. 6.10).

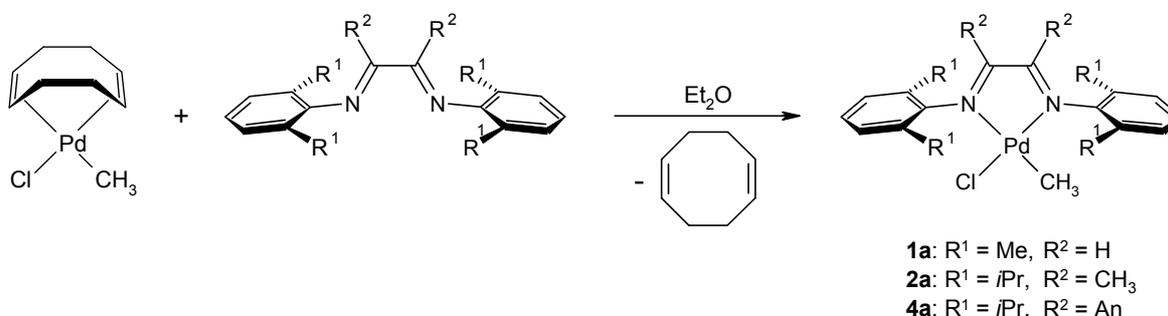


Abbildung 6.10 Darstellung der Katalysator-Precursoren **1a**, **2a**, und **4a** durch Ligandenaustausch.

Die derart gebildeten Katalysator-Precursoren **1a**, **2a** und **4a** wurden anschließend entsprechend Abbildung 4.10 mit dem Brookhart-Salz NaBAR^f₄ zu den isolierten, direkt polymerisationsaktiven Katalysatoren **1**, **2** und **4** umgesetzt.

Die Synthese des Katalysators **3** erfolgte auf geringfügig anderem Weg. Zunächst wurde der Metallprecursor [1,5-Cyclooctadienyl]chloromethylpalladium mit NaBAR^f₄ aktiviert und erst danach ohne Isolierung des Zwischenprodukts mit dem Liganden umgesetzt (Abb. 6.11).

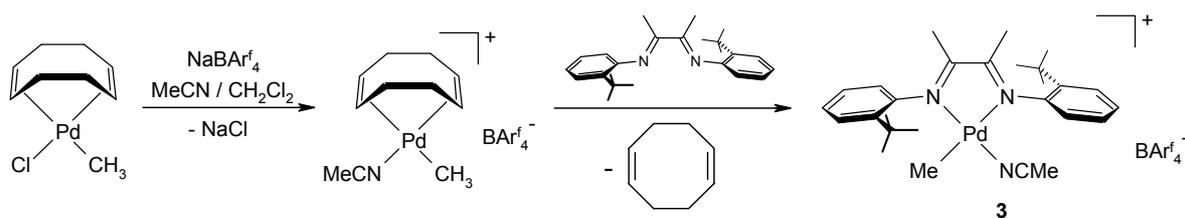


Abbildung 6.11 Darstellung des Katalysators **3** ohne Isolierung des Zwischenprodukts.

Alle Katalysatoren sind als Feststoffe über mehrere Monate lagerfähig. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Toluol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurden sämtliche Katalysator-Stammlösungen in Fluorbenzol bereitet. Diese Stammlösungen wurden innerhalb einer Woche verbraucht, da bereits nach relativ kurzer Zeit die Bildung eines Niederschlags von elementarem Palladium zu beobachten ist.

6.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Die Katalysatoren wurden direkt zur Polymerisation eingesetzt, auf die Verwendung eines zusätzlichen Scavengers wurde verzichtet. Als Reaktionsmedium diente wie im Screening Toluol. Die Wahl der Reaktionsparameter erfolgte unter dem Gesichtspunkt, den Umsatz des Norbornens möglichst gering zu halten. Die Reaktionsführung erfolgte im Semi-Batch-Verfahren. Ethen wurde während der Polymerisation über einen Mass-Flow-Controller kontinuierlich nachdosiert. Da eine Nachdosierung des verbrauchten Norbornens nicht möglich ist, führen hohe Umsätze zu einer ständigen Verschiebung des Monomerverhältnisses hin zum Ethen. Die sich auf diese Weise stetig ändernden Polymerisationsbedingungen haben die Bildung uneinheitlicher Polymere zur Folge. Zweckmäßigerweise werden die Umsätze des Norbornens unter 10% gehalten. Gleichzeitig muss eine ausreichend große Menge Polymer erhalten werden, um die vollständige Charakterisierung der Polymerproben mit den Standardmethoden zu ermöglichen. Die hier verwendeten Katalysatoren zeigten teilweise sehr hohe Norbornen-Einbauraten schon bei niedrigen Ansatzkonzentrationen des Norbornens, so dass die Einhaltung der Umsatzgrenzen bei Erhalt ausreichender Polymermengen in einigen Fällen nicht möglich war.

Die übrigen Polymerisationsparameter wurden diesen Bedürfnissen angepasst. So wurde die Katalysatorkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ variiert. Der Erhöhung der Monomerkonzentration im Reaktor zur Reduktion der Umsätze sind durch den maximalen Arbeitsdruck von 6 bar Grenzen gesetzt. Deshalb wurde das im Screening verwendete

Reaktionsvolumen von 200 ml bei vielen der durchgeführten Polymerisationen auf 400 ml erhöht. Auf diese Weise wurde bei gleicher Konzentration die doppelte Stoffmenge der Monomere in den Reaktor eingebracht.

Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit des Einbauverhaltens vom Monomerverhältnisses im Ansatz wurde die im Screening verwendete Polymerisationstemperatur von 30 °C beibehalten. Die Reaktionsdauer betrug in den meisten Fällen 60 min, wobei Gesamtmonomerkonzentrationen zwischen 0.7 und 1.5 mol·l⁻¹ eingestellt wurden. Lediglich für Experimente mit sehr hohem Norbornen-Anteil im Ansatz, insbesondere für Norbornen-Homopolymerisationen, wurde diese Polymerisationszeit und die Monomerkonzentration erhöht.

Bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Ethen/Norbornen-Copolymerisation wurde die Reaktionstemperatur zwischen -20 und +60 °C variiert. Der Molanteil des Norbornens in der Reaktionsmischung wurde auf den im Screening verwendeten Wert von $x_N = 0.33$ eingestellt. Mit dem Katalysator **1** wurde darüber hinaus eine Temperatur-Reihe bei $x_N = 0.10$ durchgeführt. Entsprechend der stark unterschiedlich Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Variation der Temperatur betrug die Reaktionsdauer zwischen 20 min und 5 h.

Die überwiegende Anzahl der Polymerisationen wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit zweimal durchgeführt. Im Folgenden werden jeweils die Mittelwerte präsentiert.

6.4 Copolymerisationen bei verschiedenen Monomerverhältnissen

Mit den Katalysatoren **1** bis **4** wurden Polymerisationsexperimente bei unterschiedlichen Verhältnissen von Ethen zu Norbornen durchgeführt. Dadurch sollte geklärt werden, in wie weit sich das Monomerverhältnis auf die Aktivität des Katalysators, sowie Einbauraten des Comonomers, Mikrostruktur, Glasübergangstemperatur, molare Masse und Polydispersität des Polymers auswirkt. Tabellarische Zusammenfassungen der Versuchsbedingungen und der Ergebnisse der Copolymerisationsreihen sind in Anhang A aufgeführt.

6.4.1 Einbauraten des Norbornens

Die Einbauraten des Norbornens, sowie die Verteilung und räumliche Orientierung der Monomere entlang der Polymerhauptkette haben entscheidenden Einfluss auf die

makroskopischen Eigenschaften der Polymere. Die aussagekräftigste Methode zur Bestimmung von sowohl Einbauraten als auch Mikrostruktur ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnt, verläuft die Insertion des Norbornens in die Polymerkette bei Metallocen und auch bei (α -Diimin)palladium-Katalysatoren unter Erhalt des Bicyclusses durch Doppelbindungsöffnung. Dabei weist die Norbornen-Einheit eine 2,3-*cis-exo*-Orientierung auf.

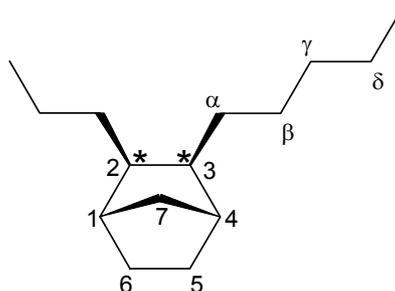


Abbildung 6.12 Strukturausschnitt eines Ethen/Norbornen-Copolymers. Die Ziffern 1 bis 7 kennzeichnen die Kohlenstoffatome des 2,3-*cis-exo*-insertierten Norbornens, die Buchstaben α bis δ die der benachbarten Etheneinheiten.

Dies führt jedoch zur Ausbildung zweier benachbarter stereogener Zentren (Sternchen in Abb. 6.12). Polymere mit isolierten Norbornen-Einheiten bzw. alternierende Copolymere können daher unterschiedliche Taktizitäten aufweisen. Die Anzahl möglicher Mikrostrukturen wird durch das Auftreten von Norbornen-Blockstrukturen weiter erhöht. ^{13}C -NMR-Spektren von Ethen/Norbornen-Copolymeren sind aus diesem Grund äußerst komplex. Trotzdem konnte in den letzten Jahren die überwiegende Zahl der Linien in den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmten Mikrostruktur-Elementen zugeordnet werden.

Ersten Beschreibungen der Mikrostruktur durch Kaminsky *et al.*¹⁶³⁻¹⁶⁵ folgten Untersuchungen bei der Hoechst AG.¹⁸⁰ Die in den Arbeiten erhaltenen Ergebnisse ermöglichten die Zuordnungen von Signalgruppen des Spektrums zu den in Abbildung 6.12 gekennzeichneten Kohlenstoffatomen. Über diese Zuordnung gelingt die Berechnung der Einbauraten des Norbornens aus den ^{13}C -NMR-Spektren recht einfach. Abbildung 6.13 zeigt das Spektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers und die Einteilung in vier Signallbereiche A bis D.

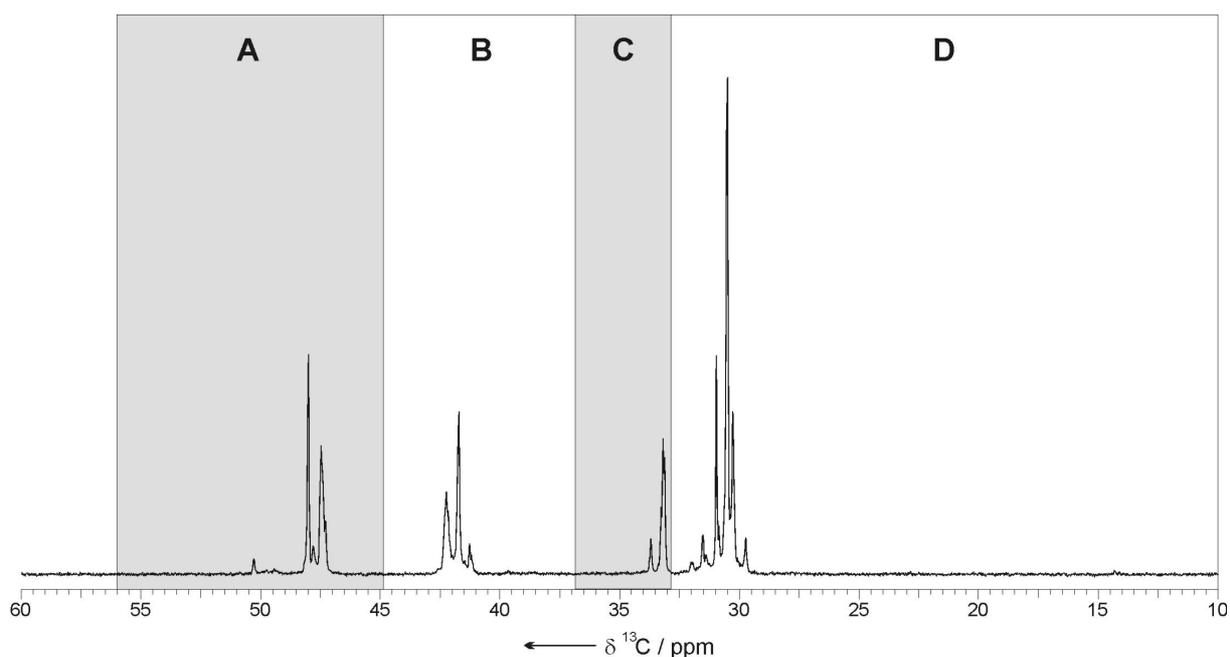


Abbildung 6.13 Separation des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers in die Signalfelder A bis D.

In Tabelle 6.2 sind die in Abbildung 6.12 gekennzeichneten Kohlenstoffatome den vier Signalfeldern zugeordnet.

Tabelle 6.2 Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 bis C7 und C α bis C δ zu den in Abbildung 6.12 dargestellten Signalfeldern A bis D.

Signalfeld	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Zuordnung
A	56.0 – 44.8	C2, C3
B	44.8 – 36.8	C1, C4
C	36.8 – 32.8	C7
D	32.8 – 10.0	C5, C6, C α , C β , C γ , C δ

Für Metallocen-Katalysatoren lässt sich die Einbaurrate des Norbornens einfach über Gleichung 1 berechnen.

$$X_N = \frac{[I(\text{C2, C3}) + I(\text{C1, C4}) + I(\text{C7})]/5}{[I(\text{C5, C6}) + I(\text{C}\alpha, \text{C}\beta, \text{C}\gamma, \text{C}\delta)]/2} = \frac{I(\text{A}) + I(\text{B}) + I(\text{C})}{2.5 \cdot I(\text{D})} \quad (1)$$

In Abschnitt 4.4 wurde bereits erwähnt, dass Palladium-Katalysatoren die Tendenz zeigen hochverzweigte Polyethene zu bilden. In Ethen/Norbornen-Copolymeren mit hohem

Ethen-Anteil werden diese Verzweigungen und Hyperverzweigungen als Teil der Methylenkette ebenfalls beobachtet. Da die Signale von Verzweigungspunkten (40-33 ppm), Methylen-Gruppen in Verzweigungen (38-20 ppm) und Methyl-Gruppen in Verzweigungen (20-10 ppm) ebenfalls in den Signalbereichen B, C und D erscheinen, ist die Berechnung der Einbaurrate des Norbornens über Gleichung 1 fehlerhaft. Sie wurde daher über das Integral des Signalbereichs A berechnet, der ausschließlich Resonanzen des Norbornens aufweist.

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

Ein Problem, das mit dem Einstrahlen der Protonensättigungsfrequenz bei breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Experimenten verbunden ist, besteht im Auftreten des sogenannten Nuclear Overhauser Effects (NOE). Der NOE bewirkt durch eine Änderung der Besetzungsverhältnisse der Spinzustände eine Zunahme der Signalintensitäten gegenüber nicht entkoppelten Spektren von bis zu 200%.¹⁸¹ Dieser Intensitätsgewinn ermöglicht bessere Signal/Rausch-Verhältnisse und somit kürzere Messzeiten. Der NOE wirkt sich jedoch auf jede Sorte von Kohlenstoffkernen unterschiedlich stark aus und führt daher zu einer nicht-homogenen Zunahme der Signalintensitäten. Um den Einfluss des NOE auf die berechneten Werte der Einbaurrate zu untersuchen, wurden von Beulich ^{13}C -IGated-NMR-Spektren aufgenommen (IGated = Inverse Gated Decoupling).¹⁸² Die besondere Pulsfolge bei der IGated-Entkopplung ermöglicht die Unterdrückung des NOE und die Berechnung unverfälschter Integrale. Die ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommenen Spektren sind danach mit einer Genauigkeit von $X_N = \pm 2\%$ quantitativ auswertbar. Abbildung 6.14 zeigt das Copolymerisationsdiagramm, d. h. eine Auftragung der Norbornen-Einbaurrate im Polymer gegen die Norbornen-Anteil im Ansatz.

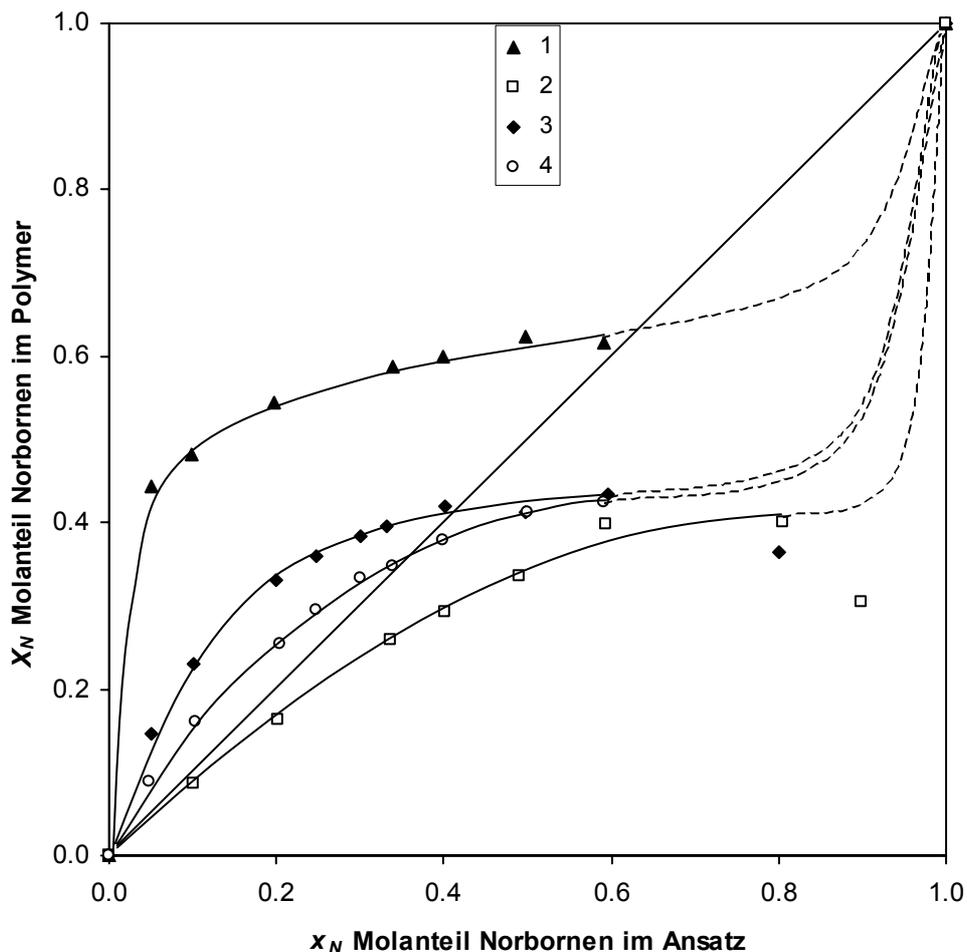


Abbildung 6.14 Copolymerisationsdiagramm. Ethen/Norbornen-Copolymerisationen unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** bei 30 °C in Toluol.

Die untersuchten Katalysatoren decken einen weiten Bereich möglicher Norbornen-Einbauraten ab. Die Korrelation zwischen dem sterischen Anspruch des Liganden und den durch die zugehörigen Katalysatoren erzielbaren Einbauraten gelingt sehr gut. Insbesondere Katalysator **1** ermöglicht schon bei geringen Norbornen-Anteilen im Ansatz sehr hohe Einbauraten. Bei einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.05$ beträgt der Norbornen-Gehalt im Polymer bereits über $X_N = 0.44$, ein Wert der sich mit Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle erst bei $x_N > 0.95$ realisieren lässt. Der Ligand in Katalysator **1** besitzt mit kleinen *ortho*-Methyl-Substituenten und einer unsubstituierte Brücke das am wenigsten blockierte aktive Zentrum. Die Norbornen-Koordination und -Insertion ist deshalb vergleichsweise einfach. Ab einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.20$ steigt die Norbornen-Einbaurate nur noch sehr moderat an und erreicht maximal einen Wert von $X_N = 0.62$. Die voluminösen Isopropyl-Substituenten im *ortho*-Position des *N*-Aryl-Systems

der Katalysatoren **2** und **4** behindern die Koordination des Norbornens wesentlich stärker. Folglich sind die Einbauraten deutlich geringer als bei **1**. Sie zeigen beide das Verhalten einer nahezu idealen Copolymerisation, d. h. die Einbaurate im Polymer spiegelt die Ansatzzusammensetzung wieder. Damit sind die Werte immer noch deutlich höher als bei den meisten Metallocen/MAO-Katalysatoren. Unterschiede zwischen **2** und **4** ergeben sich durch die Brückenstruktur. Die planare Acenaphthendiimin-Brücke in **4** ist weniger raumerfüllend als die Butandiimin-Brücke in **2** und gestattet daher geringfügig höhere Norbornen-Gehalte. Katalysator **3** trägt nur einen sterisch anspruchsvollen *ortho*-Substituenten. Die relativ offene Struktur der Koordinationsstelle ermöglicht eine einfache Koordination des Norbornens. Folglich liegen die Einbauraten zwischen denen der Katalysatoren mit Dimethyl- und Diisopropyl-Substitution.

Eine Erhöhung des Norbornen Anteils im Ansatz über $x_N = 0.60$ hinaus führt nicht zu einem Anstieg der Einbauraten. Polymere, die unter diesen Bedingungen gebildet worden sind, können aufgrund der starken Linienverbreiterung in den ^{13}C -NMR-Spektren nicht mehr fehlerfrei charakterisiert werden (Abschnitt 6.4.2). Die Einbauraten sinken für einige Polymere sogar ab oder es werden teilweise unlösliche Polymere gebildet. Bei den unlöslichen Anteilen handelt es sich höchstwahrscheinlich um höhere Norbornen-Oligomere oder Polynorbornen. Da der Ligand lediglich über die Donorbindungen des Imin-Stickstoffs und nicht kovalent an das Metallzentrum gebunden ist, treten Norbornen und der Ligand bei hohen x_N in Konkurrenz zueinander. Die partielle oder totale Verdrängung des Liganden ermöglicht die Bildung von Polynorbornen. Derartige Produkte lassen sich über hochauflösende NMR-spektroskopische Methoden nicht charakterisieren.

6.4.2 Bestimmung der Mikrostruktur

Die Aufklärung der Mikrostruktur wurde in den Jahren nach den grundlegenden Arbeiten von Kaminsky durch mehrere Arbeitsgruppen vorangetrieben. So gelang es Arndt-Rosenau und Beulich durch die Synthese von Norbornen-Hydrodi- und trimeren wesentliche Signale von Norbornen-Blockstrukturen zuzuordnen.¹⁸²⁻¹⁸⁵ Weitere Fortschritte wurden durch zweidimensionale NMR-Experimente durch Bergström und Lasarov erzielt.^{186,187} Wendt und Fink führten Ethen/Norbornen-Copolymerisationen mit ^{13}C -angereicherten Monomeren durch und konnten so exakte Zuordnungen vornehmen.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Von großer Bedeutung sind daneben die Arbeiten von Tritto *et al.*¹⁹¹⁻¹⁹⁴

Wird die räumliche Orientierung der Monomereinheiten vernachlässigt, lassen sich 20 verschiedene mögliche Pentadenstrukturen formulieren, wobei 10 Pentaden ethenzentriert (Abbildung 6.15) und 10 norbornenzentriert (Abbildung 6.16) sind. Jeweils sechs dieser Pentaden sind asymmetrisch und vier symmetrisch. Die Nomenklatur der Kohlenstoffatome der zentralen Einheit erfolgt über die Anordnung der benachbarten Monomereinheiten.¹⁹⁵ Die Kohlenstoffatome der Norbornen-Einheiten werden derart benannt, dass C1, C2 bzw. C6 näher an der nächsten benachbarten Norbornen-Einheit stehen als C4, C2 bzw. C5 (Abb. 6.16 EENEN/NENEE- und NNNNE/ENNNN-Pentade).

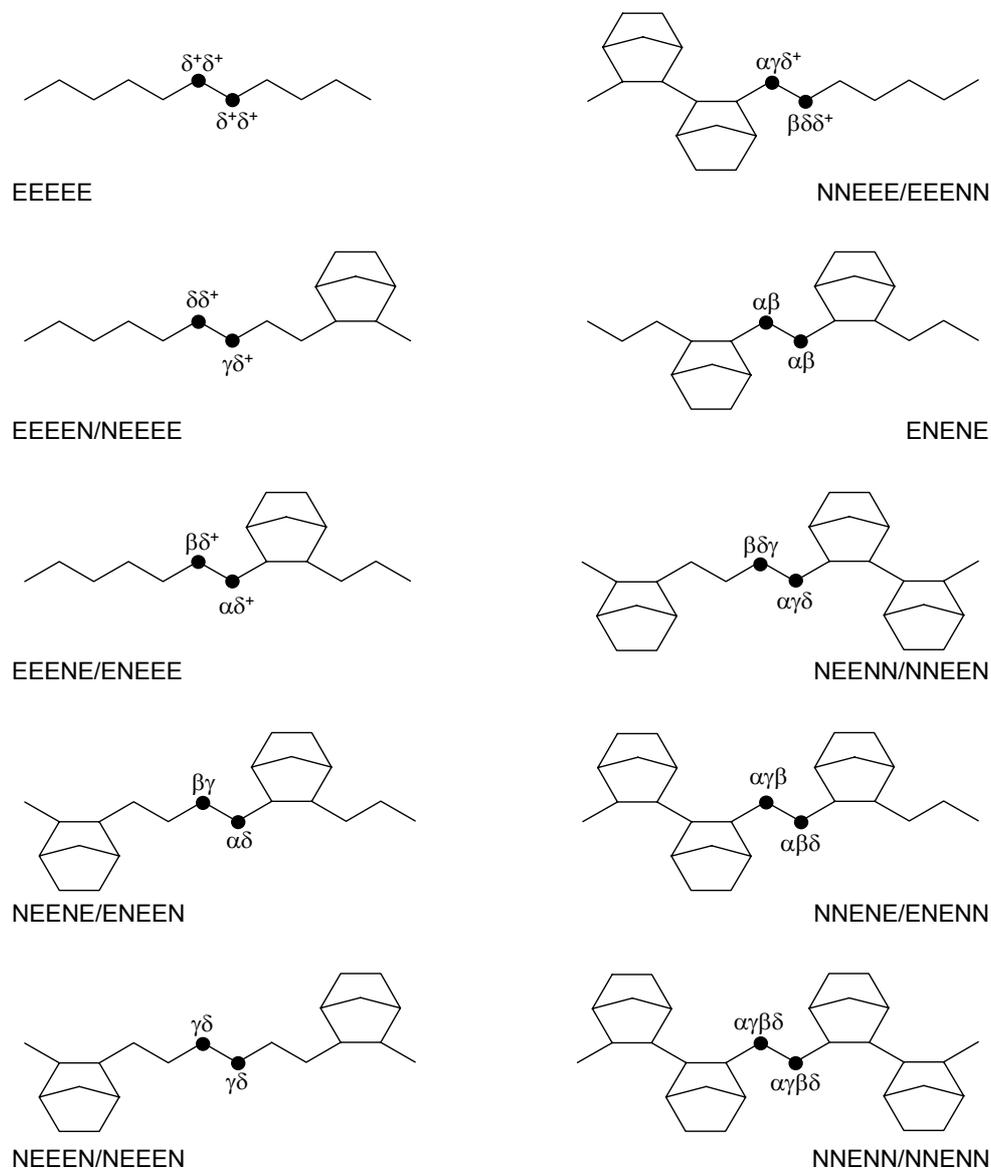


Abbildung 6.15 Die zehn ethenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung der Kohlenstoffatome der Ethen-Einheit.

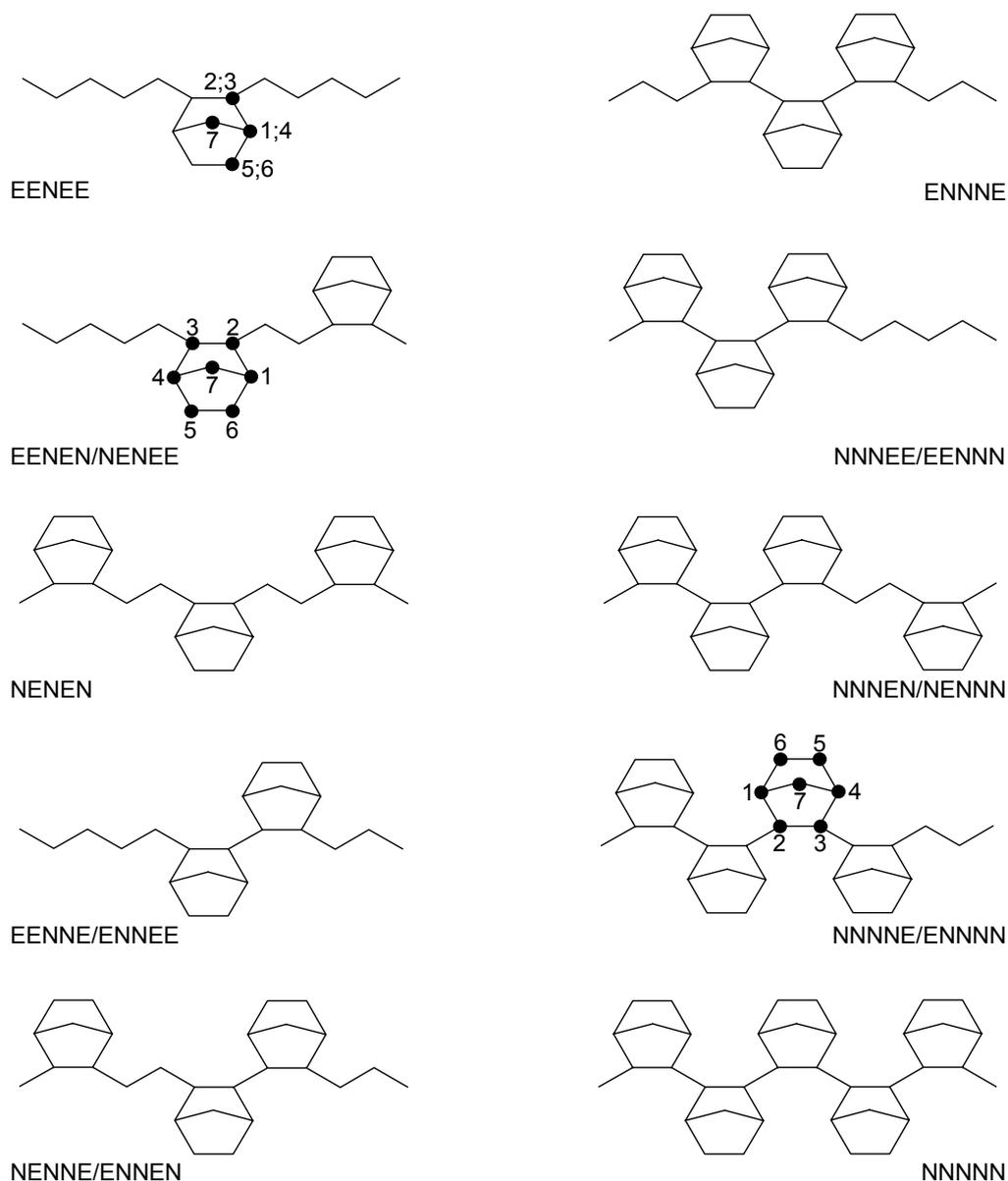
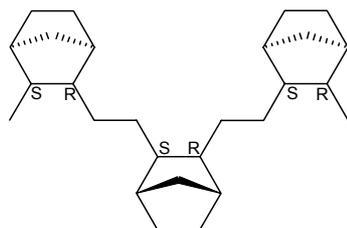


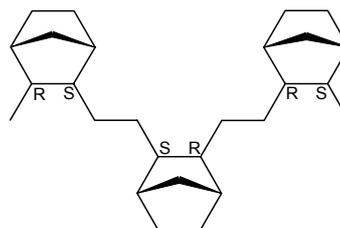
Abbildung 6.16 Die zehn möglichen norbornenzentrierten Pentaden und die Bezeichnung der Kohlenstoffatome der Norbornen-Einheit.

Jede symmetrische ethenzentrierte Pentade ergibt ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum, jede unsymmetrische zwei Signale. Des weiteren liefert jede symmetrische norbornenzentrierte Triade vier Signale im Verhältnis 2:2:1:2, während bei unsymmetrischen jedes Kohlenstoffatom der Norbornen-Einheit ein Signal ergibt. Die Gesamtzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt sich auf diese Weise zu $4 \cdot 1 + 6 \cdot 2$ (ethenzentriert) + $4 \cdot 4 + 6 \cdot 7$ (norbornenzentriert) = 74. Diese Zahl erhöht sich weiter, wenn die räumliche Orientierung der Norbornen-Einheiten zueinander berücksichtigt wird. Eine Zusammenstellung der sich durch die Stereochemie ergebenden Norbornen-Sequenzen zeigt Abbildung 6.17.

I. Alternierende Sequenzen

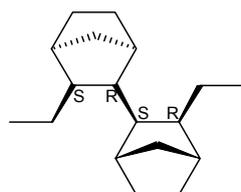


a) isotaktisch (meso)

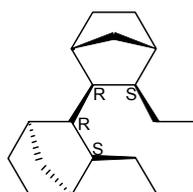


b) syndiotaktisch (rac)

II) Norbornen-Diaden

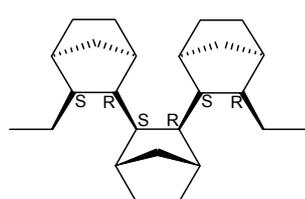


a) meso

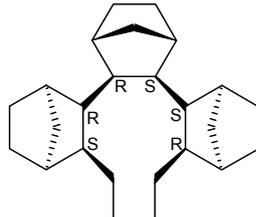


b) rac

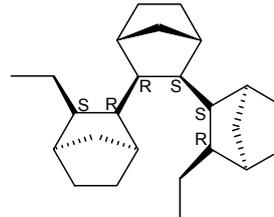
III) Norbornen-Triaden



a) meso, meso



b) rac, rac



c) meso, rac

Abbildung 6.17 Durch die stereochemische Anordnung mögliche Norbornen-Sequenzen.

Die im Spektrum auftretenden Signale wurden nach den von Wendt und Fink¹⁸⁸⁻¹⁹⁰, bzw. Arndt und Beulich^{184,185} beschriebenen Methoden den in den Abbildungen 6.15, 6.16 und 6.17 zusammengestellten Mikrostrukturelementen zugeordnet. Beide Arbeitsgruppen kommen bei der Zuordnung zu nahezu gleichen Ergebnissen. Daneben wurden die NMR-Experimente unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Eine Zusammenfassung der zugeordneten Signale ist in den Tabellen 6.3 und 6.4 dargestellt.

Tabelle 6.3 Zuordnung der C-Atome in Ethen/Norbornen-Copolymeren nach Wendt und Fink¹⁸⁸⁻¹⁹⁰, bzw. Arndt-Rosenau und Beulich^{184,185}. Bereiche A und B.

Bereich	Peak N ^o	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Pentade	C-Atom ^a
A	1	55.6	<i>r,m</i> -EN <u>N</u> NE	C2/C3
	2	55.0	<i>m,m</i> -EN <u>N</u> NE	C2/C3
	3	52.0	<i>m,m</i> -NN <u>N</u> NE	C2/C3
	4	51.5	<i>m,r</i> -EN <u>N</u> NE	C2/C3
	5	50.4	<i>m,m</i> -E <u>N</u> NN	C2/C3
	6	50.3	<i>r</i> -ENNE	C2
	7	49.4	<i>m</i> -ENNE	C2
	8	48.3	<i>m</i> -ENNEN/ <i>m</i> -NENNE	C3
	9	48.23	<i>m</i> -ENNE	C3
	10	48.05	<i>m,m</i> -NENEN + 0.5 <i>m</i> -EENEN/ <i>m</i> -NENEE = 0.5 <i>m</i> -ENEN/ <i>m</i> -NENE	C2/C3
	11	47.8	<i>r</i> -ENNE	C3
	12	47.7	<i>m,m</i> -E <u>E</u> NNN	C2/C3
	13	47.55	<i>r,r</i> -NENEN + 0.5 <i>r</i> -EENEN/ <i>r</i> -NENEE = 0.5 <i>r</i> -ENEN/ <i>r</i> -NENE	C2/C3
	14	47.35	EENEE + 0.5 EENEN/NENEE = 0.5 EENE/EENE	C2/C3
	15	45.8	<i>m,r</i> -NN <u>N</u> NE	C2/C3
	16	44.8	<i>m,r</i> -E <u>N</u> NN	C2/C3
B	1	43.4	<i>m,m</i> -NN <u>N</u> NE	C1/C4
	2	43.2	<i>m,r</i> -NN <u>N</u> NE	C1/C4
	3	43.0	<i>m,m</i> -E <u>N</u> NN	C1/C4
	4	42.65	<i>m</i> -ENNE	C1
	5	42.37	<i>m</i> -NENEN	C1/C4
	6	42.2	0.5 <i>m</i> -EENEN/ <i>m</i> -NENEE	
	7	42.1	<i>m</i> -ENNE	C4
	8	42.0	<i>r</i> -ENNE	C4
	9	41.9	0.5 <i>r</i> -ENEN/ <i>r</i> -NENE	C1/C4
	10	41.89	EENEE + 0.5 EENEN/NENEE = 0.5 EENE/EENE	C1/C4
	11	41.2	<i>r</i> -ENNE	C1
	12	40.0	<i>r,m</i> -EN <u>N</u> NE/ <i>m,r</i> -EN <u>N</u> NE	C1/C4
	13	39.1	<i>r,m</i> -E <u>N</u> NN	C1/C4
	14	37.4	<i>m,r</i> -E <u>N</u> NN	C1/C4
	15	37.1	<i>m,m</i> -E <u>N</u> NNE	C1/C4

^a Für die Signale von C5/C6, C1/C4, und C2/C3 ist das linke Kohlenstoffatom der unterstrichende Norbornen-Einheit das betrachtete.

Tabelle 6.4 Zuordnung der C-Atome in Ethen/Norbornen-Copolymeren nach Wendt und Fink¹⁸⁸⁻¹⁹⁰, bzw. Arndt-Rosenau und Beulich^{184,185}. Bereiche C und D.

Bereich	Peak N ^o	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Pentade	C-Atom ^a
C	1	36.5	<i>m,r</i> -E <u>NNN</u>	C7
	2	35.2	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>	C7
	3	35.1	<i>m,r</i> -E <u>NNNE</u>	C7
	4	33.75	<i>r</i> -ENNE	C7
	5	33.53	<i>m</i> -ENNE	C7
	6	33.32	<i>m</i> -NENEN	C7
	7	33.22	<i>m</i> -NENEE/ <i>m</i> -EENEN	C7
	8	33.17	<i>r</i> -NENEN	C7
	9	33.15	EENEE	C7
D	1	32.7	<i>m,m</i> -N <u>NNNE</u>	C5/C6
	2	32.2	<i>m,r</i> -N <u>NNNE</u>	C5/C6
	3	31.98	<i>m</i> -ENNE	C6
	4	31.6	<i>r</i> -ENNE	C6
	5	31.6	<i>m,m</i> -E <u>NNN</u>	C5/C6
	6	31.5–31.0	(NN)E	C _{$\alpha\gamma\delta$} , C _{$\alpha\gamma\beta$}
	7	30.9	<i>m</i> -ENENE	C _{$\alpha\beta$}
	8	30.85	NEENE	C _{$\alpha\delta$}
	9	30.8	EEENE/ENEEE	C _{$\alpha\delta^+$}
	10	30.6	NEEN	C _{$\beta\gamma$}
	11	30.5	<i>m</i> -NENEN; <i>r</i> -NENEN	C5/C6
	12	30.5	EENEE	C5/C6
	13	30.39	NEEN	C _{$\alpha\delta$}
	14	30.3	EEENE/ENEEE + NEEEN	C _{$\alpha\delta^+$} , C _{$\beta\delta^+$} , C _{$\gamma\delta$}
	15	30.2	<i>r</i> -ENENE	C _{$\alpha\beta$}
	16	30.1	EEEEEN/NEEEE	C _{$\delta\delta^+$} , C _{$\gamma\delta^+$}
	17	29.9	EEEE	C _{$\delta+\delta^+$}
	18	29.8	<i>r</i> -ENNE	C5
	19	29.6-29.0	<i>r,m</i> -E <u>NNNE</u> ; E <u>NNN</u>	C5/C6
	20	28.7	<i>m,m</i> -E <u>NNNE</u>	C5/C6
	21	28.5	<i>m,r</i> -E <u>NNNE</u>	C5/C6
	22	28.5	<i>m</i> -ENNE	C5

^a Für die Signale von C5/C6, C1/C4, und C2/C3 ist das linke Kohlenstoffatom der unterstrichene Norbornen-Einheit das betrachtete.

Für ethenreiche Copolymere sind daneben Signale zu berücksichtigen, die sich aus Verzweigungen in den Ethen-Abschnitten der Polymerkette ergeben. Die Mikrostrukturen von hochverzweigten Polyethenen, die durch (α -Diimin)nickel-Katalysatoren hergestellt

wurden, sind von Galland *et al.* intensiv untersucht worden.¹⁹⁶ Es gelang ihnen die meisten Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bestimmten Verzweigungsmustern zuzuordnen. Tabelle 6.5 zeigt eine Zusammenfassung der zugeordneten Mikrostrukturelemente.

Tabelle 6.5 Signalzuordnung für durch (α -Diimin)nickel-Katalysatoren hergestellte hochverzweigte Polyethene nach Galland.¹⁹⁶

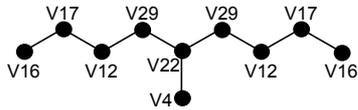
Peak N ^o	δ [ppm]	Zuordnung	Peak N ^o	δ [ppm]	Zuordnung
1	11.10	1B ₂	18	30.48	γ B ₂ , γ B ₄ , γ B ₃ , γ B ₅ ,
2	14.12	1B ₄ , 1B ₅ , 1B _n , 1,4-1B _n			1,4- γ B _n , 1,4-(n-2)B _n
3	14.65	1B ₃	19	31.50	1,4- α' B _n
4	19.90	1B ₁ , 1,5-1B ₁ , 1,6-1B ₁	20	32.16	3B _n , 1,4-3B _n
5	19.99	1,4-1B ₁	21	32.65	3B ₅
6	20.30	2B ₃	22	33.14	brB ₁ , 1,5-brB ₁ ,
7	22.88	2B ₅ , 2B _n , 1,4-2B _n			1,6-brB ₁
8	23.37	2B ₄	23	33.41	1,4-brB ₁
9	24.61	1,5- β' B ₁	24	33.83	α B ₂
10	26.51	2B ₂	25	33.94	4B ₄
11	27.20	β B ₂ , β B ₃ , β B ₄ , β B ₅ ,	26	34.39	α B ₃ , α B ₄ , 5B ₅ , α B ₅ ,
		β B _n , (n-1)B _n , 1,4- β B _n ,			α B _n , nB _n , 1,4 α B _n ,
		1,4-(n-1)B _n			1,4-nB _n
12	27.42	β B ₁ , 1,4- β B ₁ , 1,5- β B ₁ ,	27	34.73	1,4- α' B ₁
		1,6- β B ₁	28	36.72	3B ₃
13	27.79	1,6- β' B ₁	29	37.47	α B ₁ , 1,4- α B ₁ , 1,5- α B ₁ ,
14	29.38	3B ₄			1,6- α B ₁ , 1,6- α' B ₁
15	29.59	4B _n , 1,4-4B _n	30	37.80	brB ₃ , 1,5- α' B ₁
16	30.00	δ B _{1-n}	31	37.99	brB ₄ , brB ₅ , brB _n
17	30.36	γ B ₁ , 1,4- γ B ₁ , 1,5- γ B ₁ ,	32	38.24	1,4-brB _n
		1,6- γ B ₁	33	39.44	brB ₂

Die Nomenklatur der Peakzuordnungen erfolgt nach der von Usami und Takayama eingeführten Methode.¹⁹⁷ Verzweigungen werden mit x B_n benannt, wobei n die Länge der Verzweigung und x die Position des Kohlenstoffatoms in der Verzweigung, beginnend mit „1“ beim Methylkohlenstoffatom, angibt. Für die Hauptkettensignale werden griechische Buchstaben anstatt x verwendet. Verzweigungspunkte werden mit „br“ bezeichnet. Beispielsweise bezeichnet α B₄ ein Hauptkettenkohlenstoffatom in α -Position zu einer Butylverzweigung. Für benachbarte Verzweigungen wird der Präfix 1, m vorangestellt, wobei m die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Verzweigungspunkten inklusive der tertiären

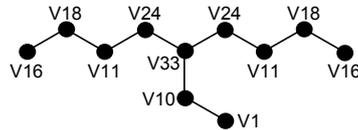
Kohlenstoffatome angibt. Die Hauptkettenkohlenstoffatome zwischen den Verzweigungen werden mit einem Apostroph gekennzeichnet.

I. Isolierte Verzweigungen

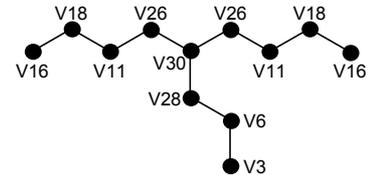
a) Methyl



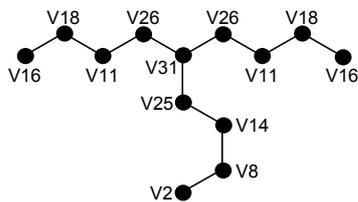
b) Ethyl



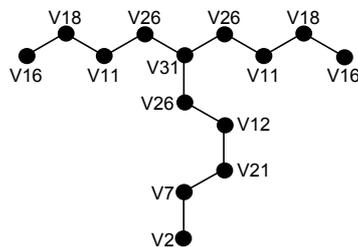
c) Propyl



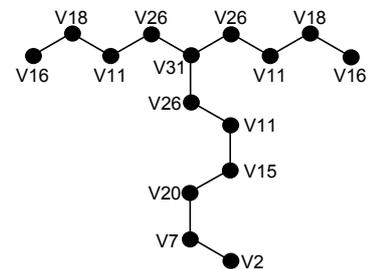
d) Butyl



e) Amyl

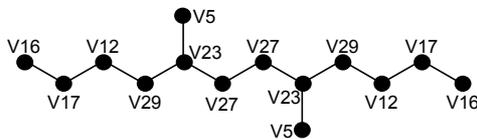


f) Hexyl

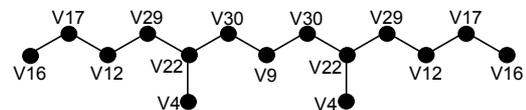


II. Benachbarte Verzweigungen

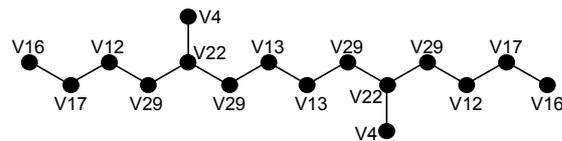
a) 1,4-Dimethyl



b) 1,5-Dimethyl



c) 1,6-Dimethyl



d) 1,4-Dihexyl

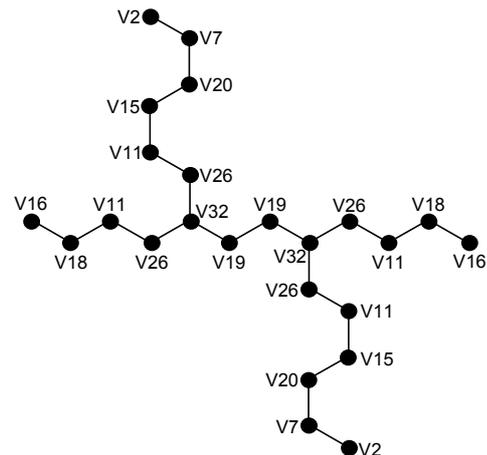


Abbildung 6.18. Zuordnung der in Tabelle 6.5 aufgelisteten Kohlenstoffatome verzweigter Mikrostruktursequenzen.

In Abbildung 6.18 sind die in Tabelle 6.5 aufgeführten Mikrostruktursequenzen dargestellt. Die Kohlenstoffatome sind mit dem Präfix V für Verzweigung versehen, um sie von den in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgelisteten unterscheiden zu können.

Unter Verwendung der Gesamtheit dieser Zuordnungen ist es möglich, die Mikrostruktur der im Umfang dieser Arbeit hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere weiterstgehend aufzuklären. Dies wird im Folgenden für die einzelnen Katalysatoren durchgeführt.

6.4.2.1 [$\{\text{ArN}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{NAr}\}-\text{Pd}(\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})\text{BAr}_4^f$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃,) **1**

Die durch Katalysator **1** erzielbaren Einbauraten des Norbornens sind außergewöhnlich hoch. Bereits bei sehr niedrigen Norbornen-Anteilen im Ansatz werden Werte um $X_N = 0.50$ erreicht. Folglich ist nicht zu erwarten das Verzweigungssignale der Ethen-Sequenzen im ¹³C-NMR-Spektrum auftreten. Abbildung 6.19 zeigt das Spektrum eines Copolymers mit einem Norbornen-Anteil im Polymer von $X_N = 0.48$, das bei $x_N = 0.10$ hergestellt wurde.

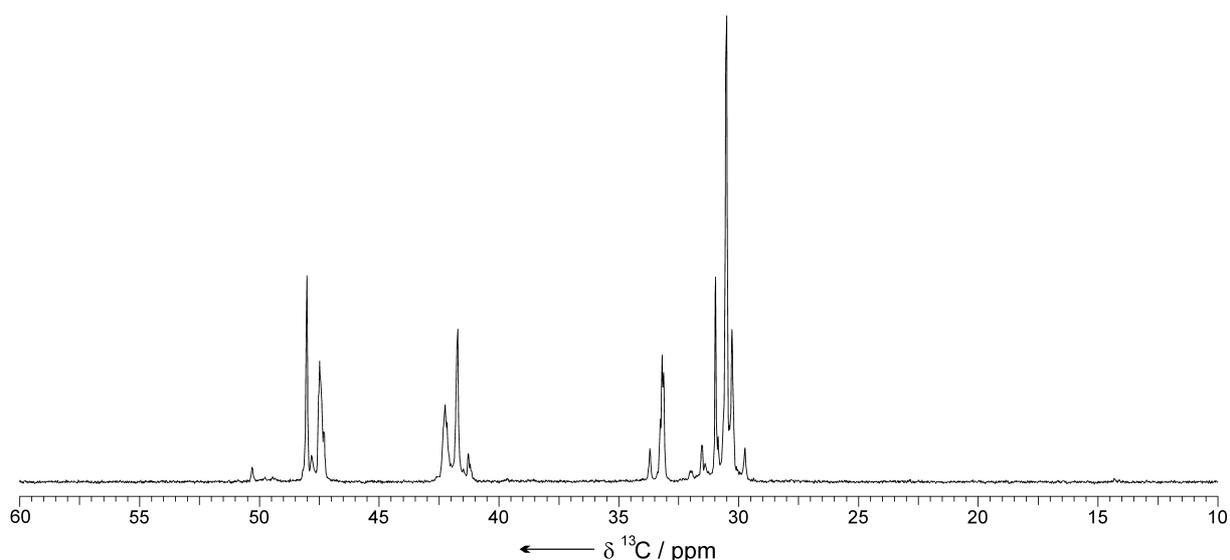


Abbildung 6.19 Übersichtsspektrum eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit einem Norbornen-Gehalt von $X_N = 0.48$, hergestellt bei 30 °C in Toluol und einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.10$.

In der Tat treten keine Signale im Bereich zwischen 28 und 10 ppm auf, die Verzweigungen in den Ethen-Sequenzen identifizieren würden. Auch in den Bereichen B und C, in denen die Signale aus den Norbornen-Sequenzen und aus Verzweigungen überlagern, sind letztere nicht zu beobachten. Es ist jedoch erstaunlich, dass bei tieferem Feld als 51 ppm ebenfalls keine Signale zu beobachten sind. Diese würden von Norbornen-Triaden stammen, die angesichts der sehr hohen erzielbaren Einbauraten recht wahrscheinlich sind.

Die Zuordnung der Signale der Signalbereiche A und B bzw. C und D ist in den Abbildungen 6.20 und 6.21 dargestellt.

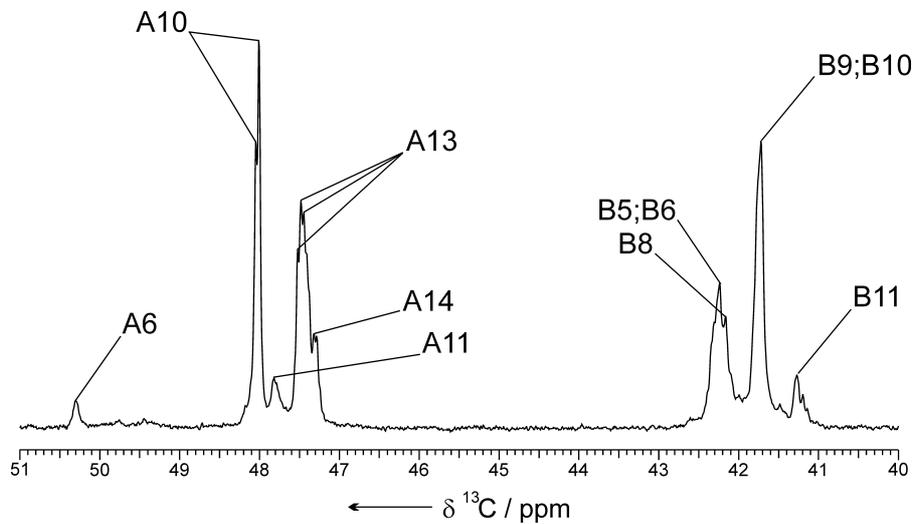


Abbildung 6.20 Signalbereiche A und B des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_{\text{N}} = 0.48$, dargestellt mit Katalysator **1** bei $x_{\text{N}} = 0.10$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Werten.

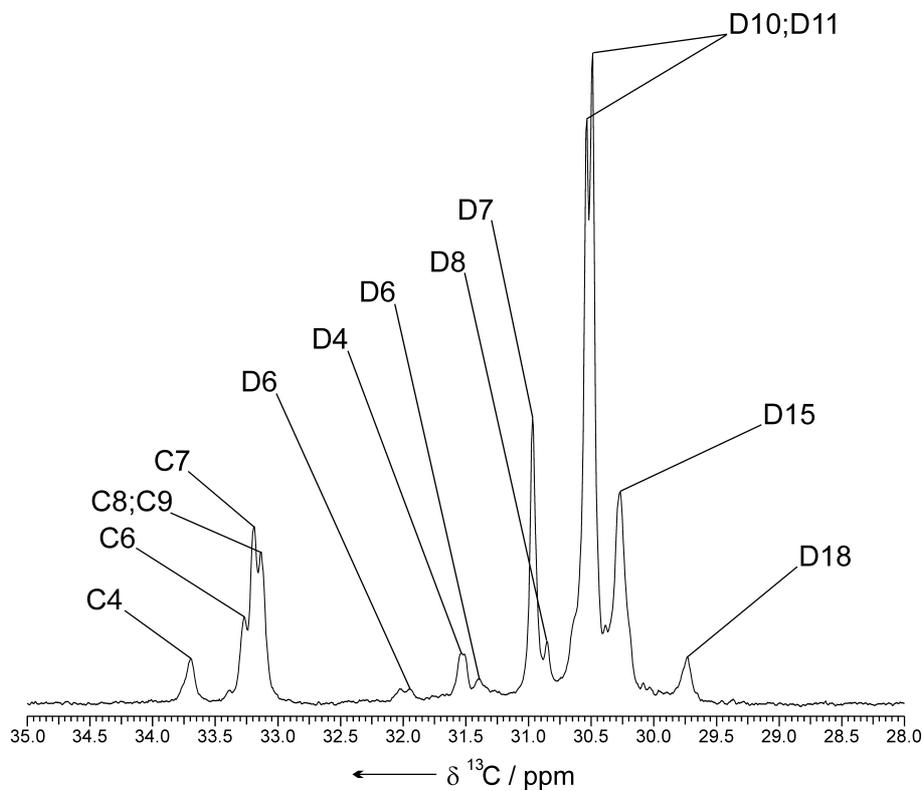


Abbildung 6.21 Signalbereiche C und D des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_{\text{N}} = 0.48$, dargestellt mit Katalysator **1** bei $x_{\text{N}} = 0.10$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Werten.

In Abb. 6.20 und 6.21 lassen sich neben den Signalen alternierender Sequenzen auch Norbornen-Zweierblöcke eindeutig identifizieren. Dabei ist auffällig, dass die Norbornen-Diaden ausschließlich *rac*-verknüpft sind. Signale von *meso*-Diaden treten im Spektrum nicht auf. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Insertion der Norbornen-Einheiten unter *chain-end*-Kontrolle erfolgt. Falls der Insertionsmechanismus unter *enantiomorphic-site*-Kontrolle ablief, wäre aufgrund der homotopen Koordinationsseiten des aktiven Zentrums ein Polymer mit gleichen Anteilen von *meso*- und *rac*-verknüpften Norbornen-Diaden zu erwarten. Wie bereits im Übersichtspektrum dargestellt, lassen sich keinerlei Signale aus Verzweigungen der Ethen-Sequenzen oder aus Norbornen-Triaden identifizieren.

Abb. 6.22 zeigt einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Copolymeren mit unterschiedlichen Norbornen-Einbauraten. Mit steigendem Norbornen-Gehalt ist ein deutlicher Anstieg der Signale von *rac*-Norbornen-Diaden zu beobachten. Dies geht einher mit einer Verkleinerung der Integrale von alternierenden Sequenzen und einer deutlichen Verbreiterung der Linienbasis. Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren ist zunehmend fehlerbehaftet, da die Signale über die Grenzen der Integrationsbereiche verbreitert sind (Spektrum a) in Abb. 6.22). Aus diesem Grund ist die Auswertung für Copolymerisationen mit $x_{\text{N}} \geq 0.80$ nicht mehr möglich. Derartigen Spektren ermöglichen keine genaue Zuordnung der Signale zu bestimmten Mikrostruktursequenzen mehr.

In den auswertbaren Spektren ist zu erkennen, dass trotz der deutlichen Zunahme der Integrale von *rac*-Norbornen-Diaden in keinem Fall Norbornen-Triaden-Strukturen auftreten. Offensichtlich ist der sterische Anspruch der Polymerkette nach zwei insertierten Norbornen-Einheiten derart groß, dass nur noch Ethen koordiniert und insertiert werden kann. Dies erklärt, warum sich keine Einbauraten über $X_{\text{N}} = 0.66$ beobachten lassen. Die höchste realisierbare Einbaurate entspricht der eines alternierenden Ethen/*rac*-Norbornen-Zweierblock-Copolymers. Wird der sterische Druck am katalytischen Zentrum durch Erhöhung des Norbornen-Anteils über $x_{\text{N}} = 0.60$ gesteigert, so ist eher mit einer zumindest partiellen Verdrängung des Liganden durch Norbornen zu rechnen.

Signale im Bereich der Methyl- und Methylen-Gruppen aus Verzweigungen treten bei Polymeren mit sehr hohen Norbornen-Einbauraten verstärkt auf. Diese lassen sich jedoch Endgruppen der Hauptkette zuordnen, da die molaren Massen der Polymere abnehmen (siehe Abschnitt 6.4.4). Bei jk133 sind ebenfalls sehr kleine Signale zu erkennen, wobei unklar ist ob sie sich aus den theoretisch denkbaren Verzweigungen oder aus Endgruppen ergeben.

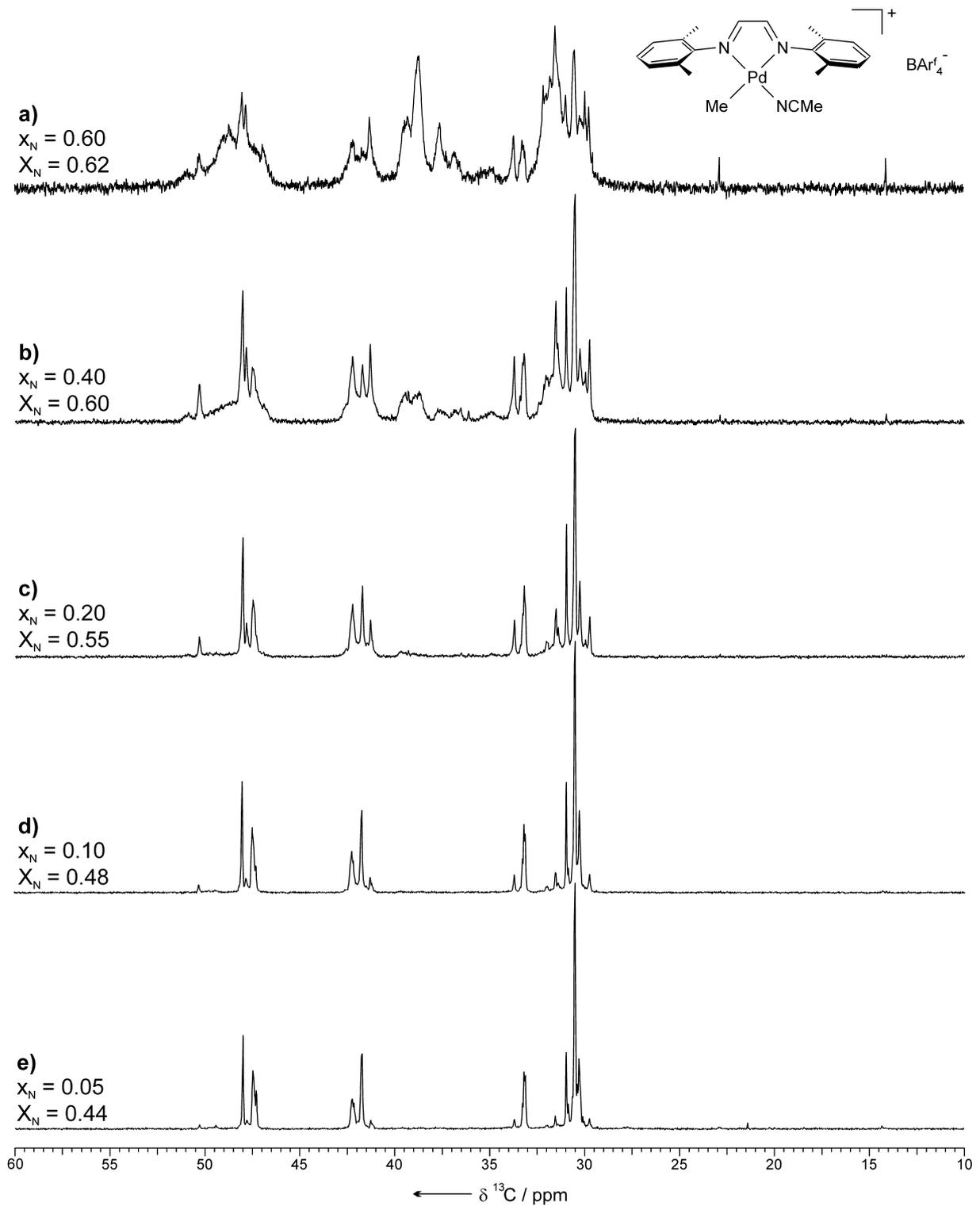


Abbildung 6.22 Vergleich der Mikrostrukturen von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichen Norbornen-Gehalten, hergestellt mit Katalysator **1** bei 30 °C in Toluol.

6.4.2.2 [$\{\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}\}-\text{Pd}(\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})\text{]BAr}_4^f$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) **2**

Wie bereits in Abschnitt 6.4.1 beschrieben, ist das Niveau der Norbornen-Einbauraten, die mit Katalysator **2** realisierbar sind, deutlich geringer als mit **1**. Folglich stellen sich auch die Mikrostrukturen der Polymer deutlich anders dar. Abbildung 6.23 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum eines Polymers mit einem Norbornen-Gehalt von $X_N = 0.16$. Die Signale aus Verzweigungen in der Methylenkette sind deutlich zu erkennen und lassen sich den in Tabelle 6.5 aufgelisteten Werten zuordnen.

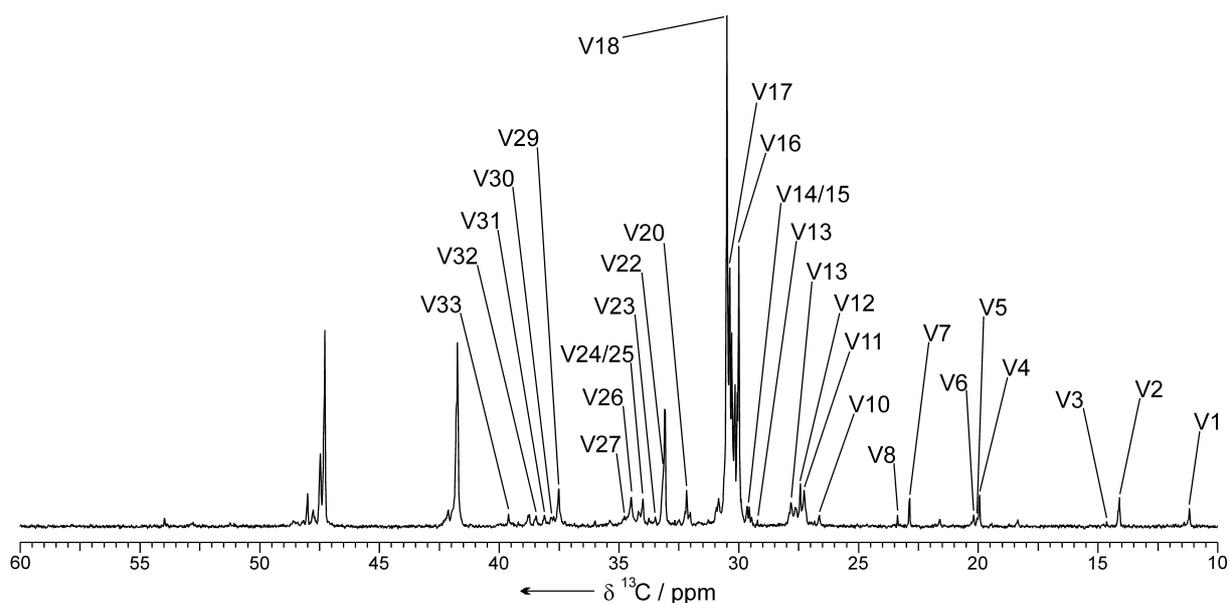


Abbildung 6.23 ¹³C-NMR-Spektrum eines Copolymers mit einem Norbornen-Gehalt von $X_N = 0.16$, hergestellt bei 30 °C in Toluol und einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.20$. Zuordnung der Signale aus Verzweigungen der Methylen-Kette zu den in Tabelle 6.5 aufgeführten C-Atomen.

Nahezu alle in Abbildung 6.23 aufgeführten Verzweigungsmuster sind im Spektrum zu beobachten. Im Gegenzug sind nur sehr wenige kleine Signale des Spektrums nicht bestimmten Verzweigungssequenzen zuzuordnen. Die Verzweigungssignale überlappen insbesondere in den Bereichen C und D des Spektrums mit den Norbornen-Signalen und mit Ethen-Signalen aus norbornen-haltigen Pentaden, so dass eine quantitative Einschätzung der Verzweigungsdichte schwierig ist. Um eine genauere Zuordnung der Norbornen-Sequenzen zu ermöglichen, wurde ein Polymer mit $X_N = 0.40$ herangezogen, in dem keine Signale aus Verzweigungen mehr auftreten. In den Abbildungen 6.24 und 6.25 sind die Zuordnungen der Signalbereiche A und B bzw. C und D aufgeführt.

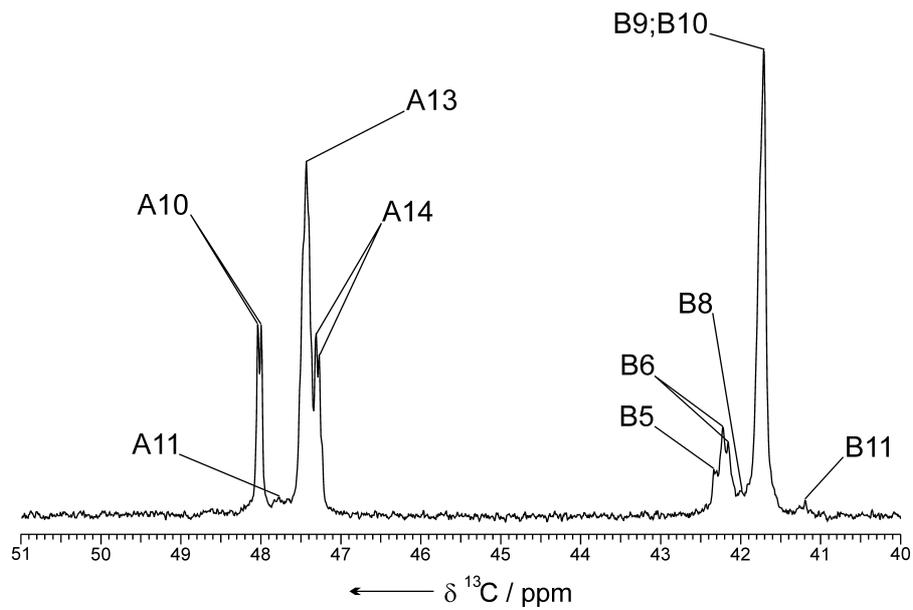


Abbildung 6.24. Signalbereiche A und B des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_{\text{N}} = 0.40$, dargestellt mit Katalysator **2** bei $x_{\text{N}} = 0.60$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Werten.

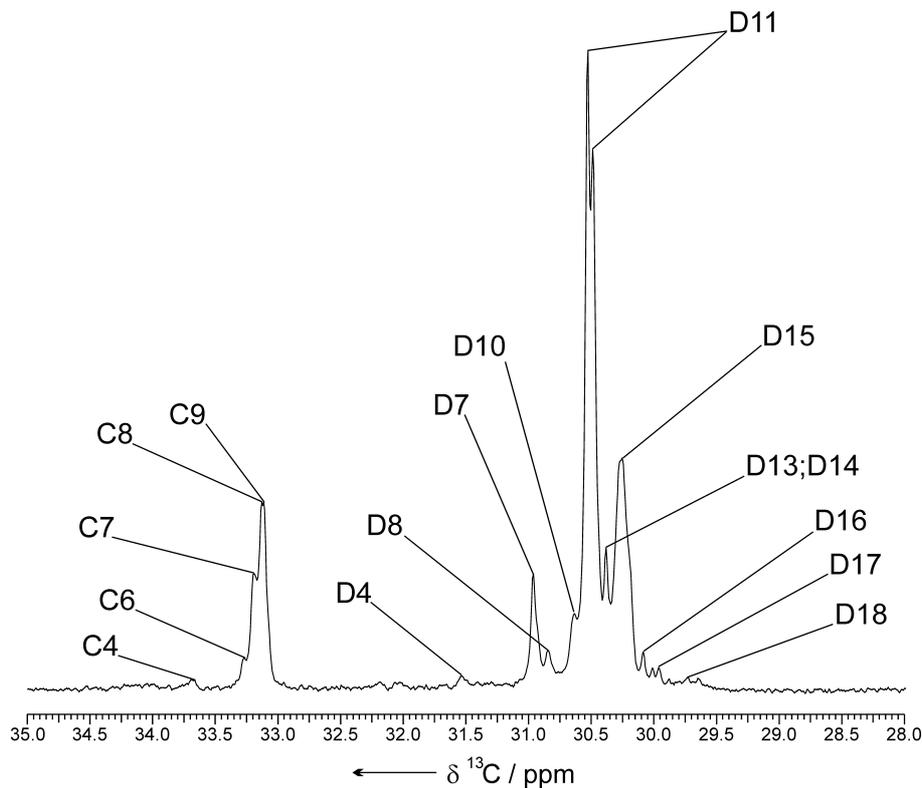


Abbildung 6.25 Signalbereiche C und D des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_{\text{N}} = 0.40$, dargestellt mit Katalysator **2** bei $x_{\text{N}} = 0.60$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Werten.

Um mit Katalysator **2** eine Einbaurate von $X_N = 0.40$ zu erzielen sind bereits Norbornen-Anteile im Ansatz von $x_N = 0.60$ nötig. Im Spektrum des betrachteten Copolymers treten hauptsächlich die Signale alternierender Sequenzen auf, wobei der Anteil der syndiotaktisch- (*rac*-) alternierenden dem der isotaktische- (*meso*-) alternierenden überwiegt. Daneben sind auch Strukturen mit Ethen-Blöcken zu beobachten. Norbornen-Diaden-Strukturen werden trotz der vergleichsweise hohen Einbaurate des Norbornens nur in sehr geringem Umfang gebildet. Erneut treten lediglich Signale von *rac*-verknüpften Norbornen-Diaden auf und selbst für diese ist das Signal des Kohlenstoffatoms C2 bei 50.3 ppm nicht zu detektieren.

In Abbildung 6.26 sind die ^{13}C -NMR-Spektren von Copolymeren mit verschiedener Einbaurate miteinander verglichen. Insbesondere bei niedrigen Einbauraten des Norbornens sind die Signale aus Verzweigungen in der Methylen-Kette deutlich zu erkennen. Mit zunehmendem Norbornen-Gehalt werden diese Signale kleiner und verschwinden bei $X_N \geq 0.40$ gänzlich. Gleichzeitig steigt der Anteil alternierender Ethen/Norbornen-Sequenzen an. Das Verhältnis von syndiotaktisch-alternierenden Sequenzen zu isotaktisch-alternierenden bleibt dabei in etwa unverändert. Die Bildung von Norbornen-Zweierblockstrukturen ist selbst bei einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.80$ nur sehr untergeordnet zu beobachten. Höhere Norbornen-Blockstrukturen treten folgerichtig überhaupt nicht auf. Der sterische Anspruch des Liganden ist deutlich größer als bei Katalysator **1**. Offensichtlich ist bereits nach Insertion einer Norbornen-Einheit das katalytische Zentrum derart blockiert, dass nur noch Ethen koordiniert und insertiert werden kann. Aufgrund dieser ausgeprägten Bevorzugung von alternierenden Strukturen werden keine Polymere mit einer Einbauraten über $X_N = 0.50$ gebildet.

Über $x_N = 0.9$ tritt eine Verdrängung des Liganden durch Norbornen auf, so dass die Spektren nach der beschriebenen Methode schwer auswertbar sind. Da dies im Vergleich zu **1** bei höheren Norbornen-Anteilen im Ansatz geschieht, kann davon ausgegangen werden, dass die voluminösen Substituenten des Liganden einen positiven Einfluss auf die Stabilität haben, indem sie das aktive Zentrum abschirmen. Mit einem Einfluss des Liganden auf die Stereokontrolle ist aufgrund der homotopen Koordinationsseiten des Katalysators auch hier nicht zu rechnen. Die beobachtete leichte Bevorzugung syndiotaktisch-alternierender Strukturen geht ebenso wie bei **1** auf *chain-end*-Kontrolle zurück.

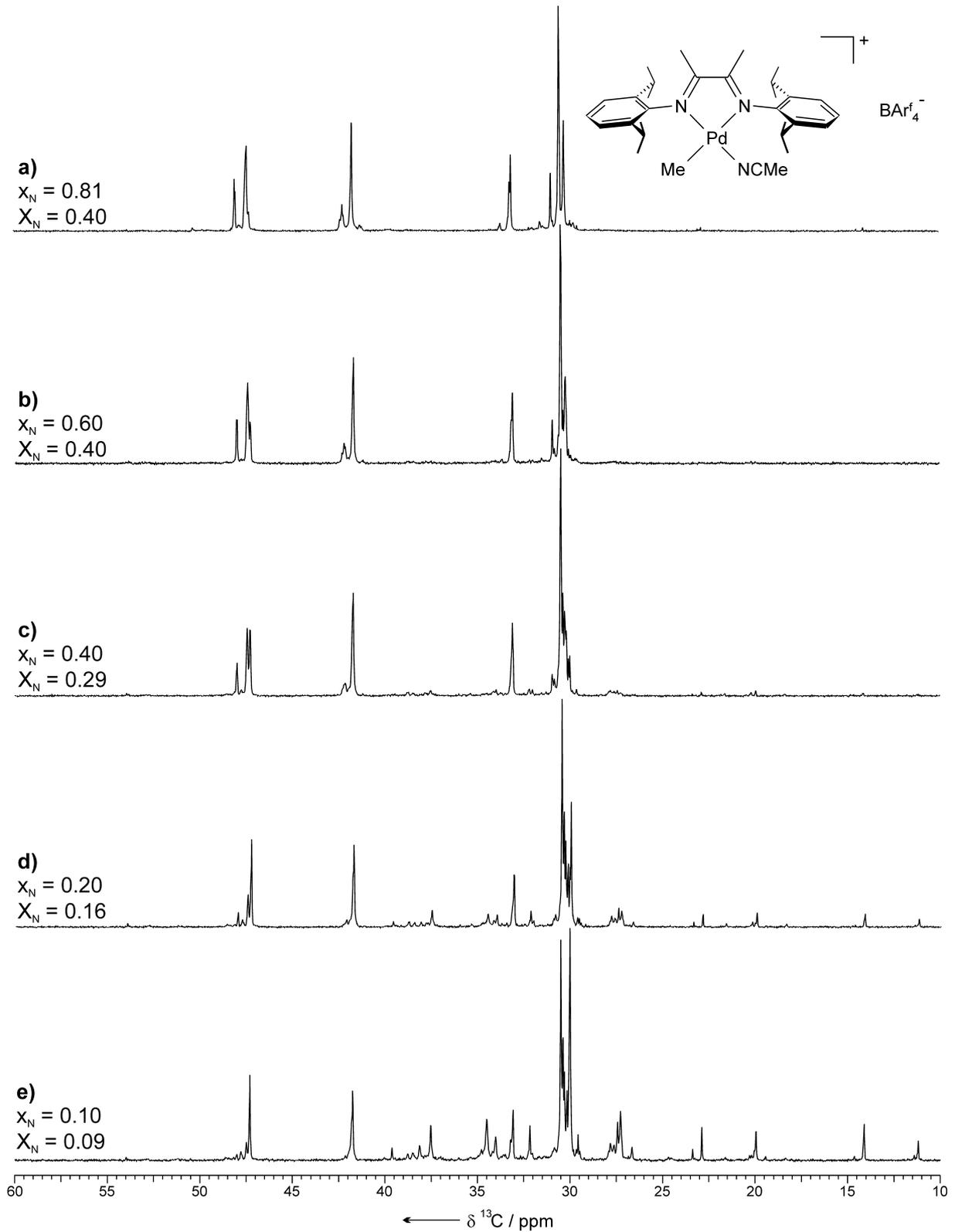


Abbildung 6.26 Vergleich der Mikrostrukturen von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichen Norbornen-Gehalten, hergestellt mit Katalysator **2** bei 30 °C in Toluol.

6.4.2.3 $[\{\text{ArN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NAr}\}-\text{Pd}(\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BAr}_4^f$ ($\text{Ar} = 2\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4$) **3**

Katalysator **3** fällt bei der Synthese als Gemisch aus zwei Isomeren in Verhältnis 9:1 an. Das Hauptprodukt weist eine *trans*-Orientierung der *tert*-Butyl-Gruppen auf, das Nebenprodukt eine *cis*-Orientierung. Die Koordinationsseiten des aktiven Zentrums sind in beiden Fällen nicht mehr homotop. Es kann also damit gerechnet werden, dass die räumliche Geometrie des Liganden einen Einfluss auf die Mikrostruktur des Copolymers hat. Wenn dies der Fall ist müssten die beiden Isomere unterschiedliche Copolymere liefern.

Die relativ offene Struktur am aktiven Zentrum mit nur einem sperrigen *ortho*-Aryl-Substituenten erlaubt hohe Einbauraten des Norbornens. Insofern sollten die Mikrostrukturen der gebildeten Copolymere mit denen durch Katalysator **1** gebildeten vergleichbar sein. In der Tat lassen sich bei Polymeren mit ähnlichem Norbornen-Gehalt identische Mikrostruktur-Sequenzen identifizieren. Die Abbildungen 6.27 und 6.28 zeigen dies für ein Copolymer mit einem Norbornen-Gehalt von $X_N = 0.44$.

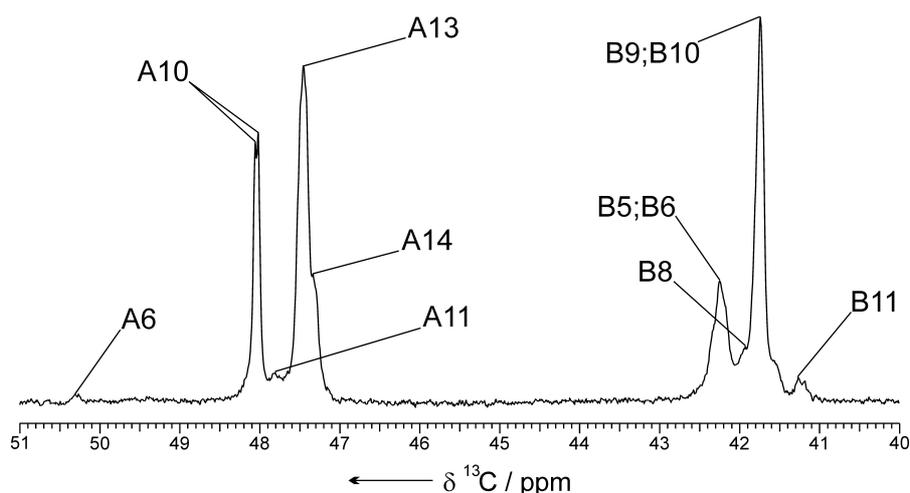


Abbildung 6.27 Signalbereiche A und B des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N = 0.44$, dargestellt mit Katalysator **3** bei $x_N = 0.40$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Werten.

Die Signale von *rac*-verknüpften Norbornen-Diaden sind deutlich zu erkennen, wenngleich ihre Integrale etwas kleiner sind. Signale von *meso*-verknüpften Diaden und höheren Norbornen-Blöcken treten erneut nicht auf. Ansonsten dominieren alternierende Strukturen. Interessanterweise überwiegt wie bei den durch Katalysator **2** dargestellten Copolymeren der Anteil der syndiotaktisch-alternierenden Sequenzen.

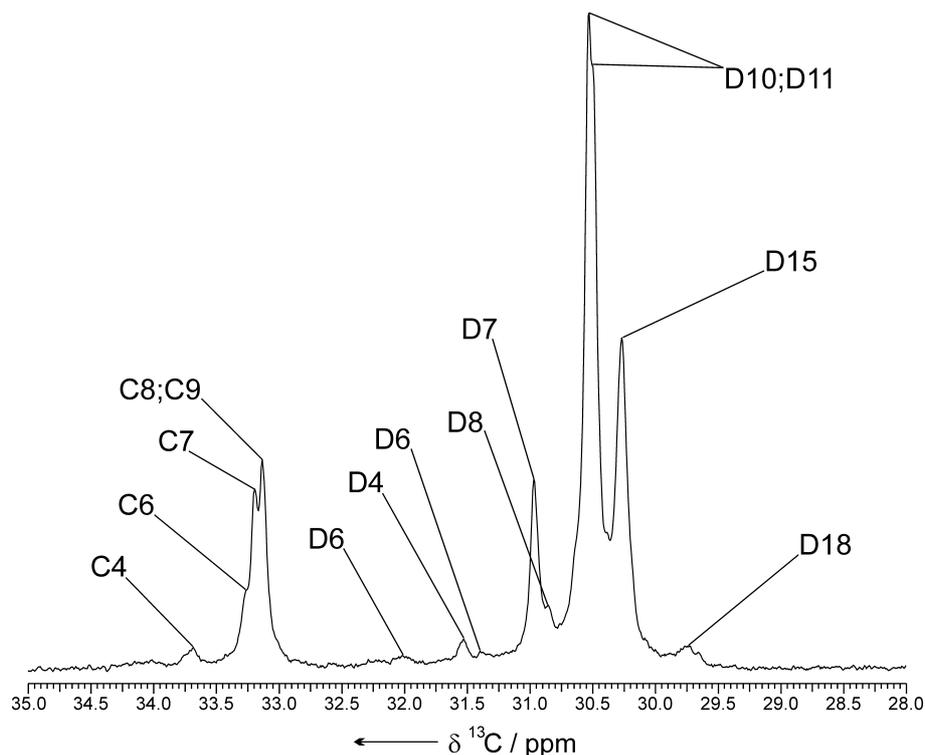


Abbildung 6.28 Signalbereiche C und D des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N = 0.44$, dargestellt mit Katalysator **3** bei $x_N = 0.40$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Werten.

Auch Copolymere mit anderen Norbornen-Gehalten weisen vergleichbare Mikrostrukturen auf, wie die von den Katalysatoren **1** und **2** produzierten. Dies wird in Abbildung 6.29 verdeutlicht. So werden bei niedrigen Norbornen-Einbauraten Verzweigungen in der Methylen-Kette beobachtet. Mit zunehmendem Norbornen-Gehalt treten diese in den Hintergrund. Gleichzeitig steigt der Anteil der *rac*-Norbornen-Diaden. Oberhalb $x_N = 0.60$ tritt vermutlich erneut eine Verdrängung des Liganden durch Norbornen auf. Die damit verbundene deutliche Verbreiterung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Copolymere führt zu einer fehlerhaften Berechnung der Einbaurate des Norbornens.

In wieweit die beiden Isomere des Katalysators Polymere mit unterschiedlichen Mikrostrukturen produzieren, ist schwierig zu analysieren. Falls das Isomer mit *cis*-ständigen *ortho-tert*-Butyl-Gruppen überhaupt aktiv ist, sollten jedoch bimodale Polymere mit Komponenten unterschiedlicher molarer Masse erhalten werden (Abschnitt 6.4.4).

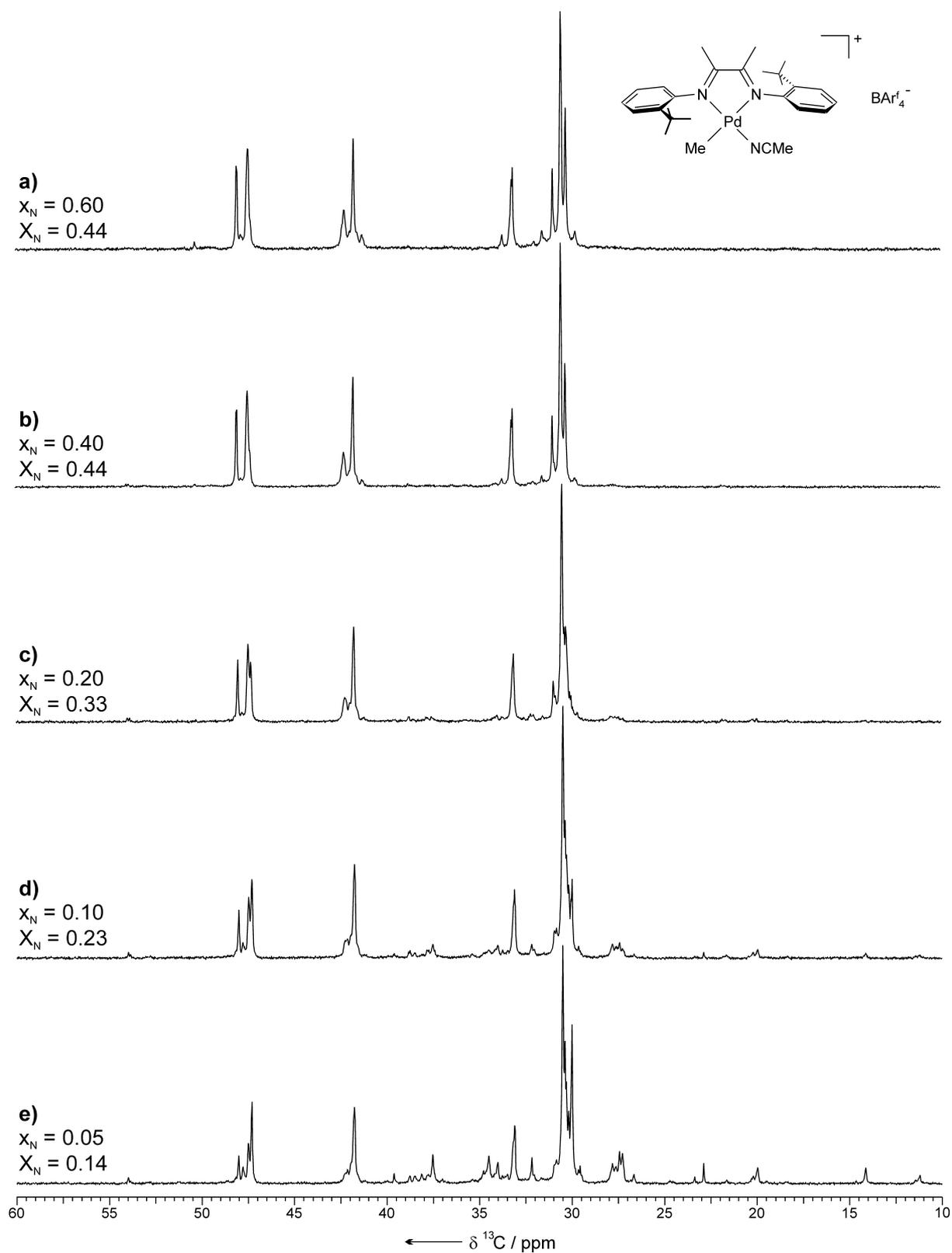


Abbildung 6.29 Vergleich der Mikrostrukturen von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichen Norbornen-Gehalten, hergestellt mit Katalysator **3** bei 30 °C in Toluol.

6.4.2.4 $[\{\text{ArN}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{NAr}\}-\text{Pd}(\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BAr}_4^f$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) **4**

Katalysator **4** weist ein ähnlich voluminöses Substitutionsmuster des Liganden auf wie Katalysator **2**. Die weniger Raum beanspruchende planare Acenaphthendiimin-Brücke erlaubt geringfügig höhere Einbauraten des Norbornens (Abb. 6.14). Die Mikrostrukturen der durch Katalysator **4** hergestellten Copolymere sollten denen der von **2** produzierten ähneln. Die Abbildungen 6.30 und 6.31 zeigen, dass tatsächlich eine hohe Übereinstimmung der Spektren besteht, wenn sich die Norbornen-Einbauraten auf gleichem Niveau bewegen.

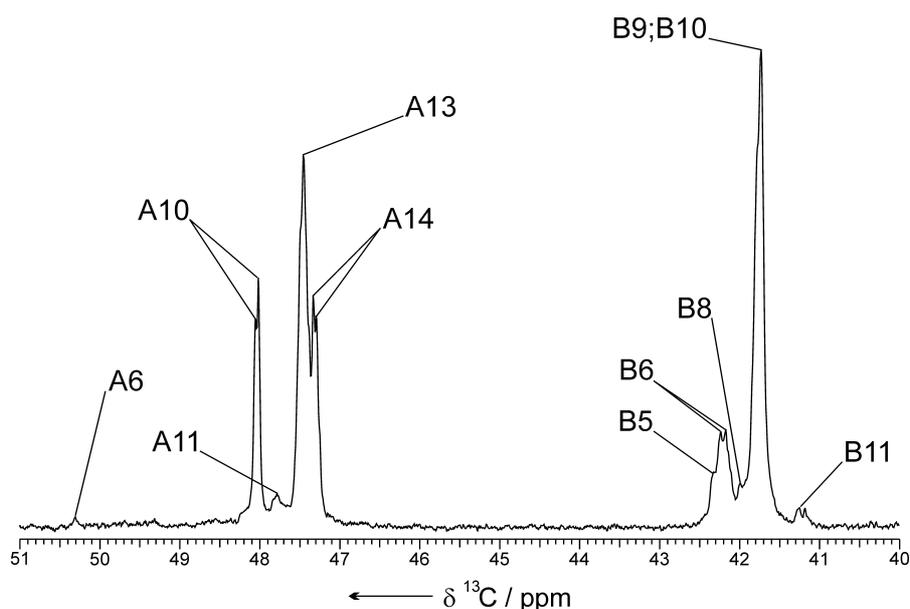


Abbildung 6.30 Signalbereiche A und B des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_N = 0.38$, dargestellt mit Katalysator **4** bei $x_N = 0.40$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Werten.

Aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Acenaphthendiimin-Brücke treten die Signale der *rac*-Norbornen-Diaden trotzdem deutlicher hervor. *meso*-verknüpfte Diaden, sowie Signale von höheren Norbornen-Blockstrukturen sind wie erwartet nicht zu beobachten. Das Verhältnis der Integrale von syndiotaktisch- und isotaktisch-alternierenden Ethen/Norbornen-Sequenzen gleicht dem der durch Katalysator **2** produzierten Copolymere. Der Anteil der syndiotaktisch-alternierenden Strukturen überwiegt.

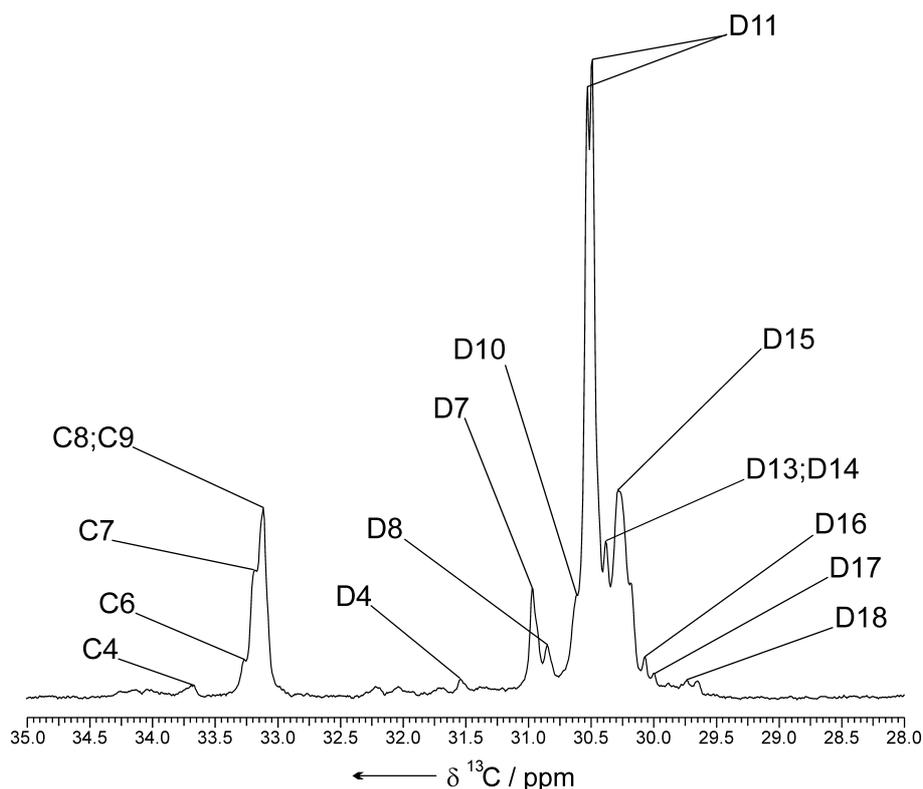


Abbildung 6.31. Signalbereiche C und D des ^{13}C -NMR-Spektrums eines Ethen/Norbornen-Copolymers mit $X_{\text{N}} = 0.38$, dargestellt mit Katalysator **4** bei $x_{\text{N}} = 0.40$. Zuordnung zu den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Werten.

Wie Abbildung 6.32 verdeutlicht, zeigen sich die Parallelen zu den Mikrostrukturen der durch Katalysator **2** gebildeten Polymere über den gesamten Bereich möglicher Norbornen-Einbauraten. Bei niedrigen Norbornen-Gehalten sind die Verzweigungsstrukturen in der Methylen-Kette deutlich zu erkennen. Die maximal erreichbaren Norbornen-Einbauraten sind nur wenig höher als bei **2**. Dies zeigt sich in den geringfügig größeren Integralen der *rac*-Norbornen-Diaden. Bei hohen Norbornen-Anteilen im Ansatz sind im Bereich der Methyl- und Methylen-Gruppen erneut Signale aus Endgruppen der Hauptkette zu beobachten, was auf kleiner werdende molare Massen hindeutet. Oberhalb $x_{\text{N}} = 0.60$ werden teilweise unlösliche Copolymere erhalten, die sich einer Charakterisierung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie entziehen. Auch hier wird als Ursache eine teilweise Ablösung bzw. Verdrängung des Liganden durch Norbornen angenommen.

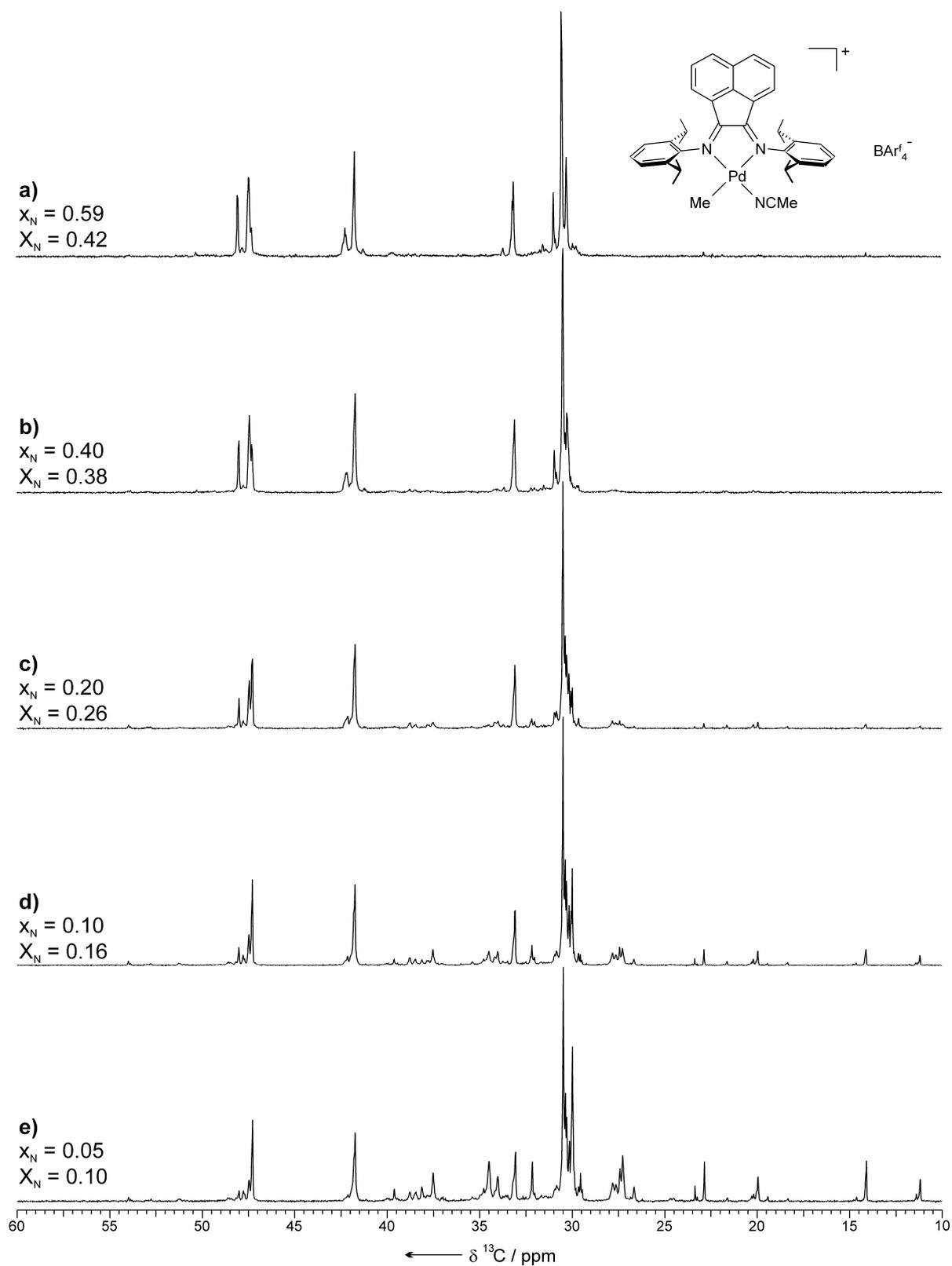


Abbildung 6.32 Vergleich der Mikrostrukturen von Ethen/Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichen Norbornen-Gehalten, hergestellt mit Katalysator 4 bei 30 °C in Toluol.

6.4.3 Aktivitäten und *Turnover*-Frequenzen

In Abbildung 6.33 sind die Aktivitäten der Copolymerisationsexperimente als Funktion des Monomerverhältnisses aufgeführt.

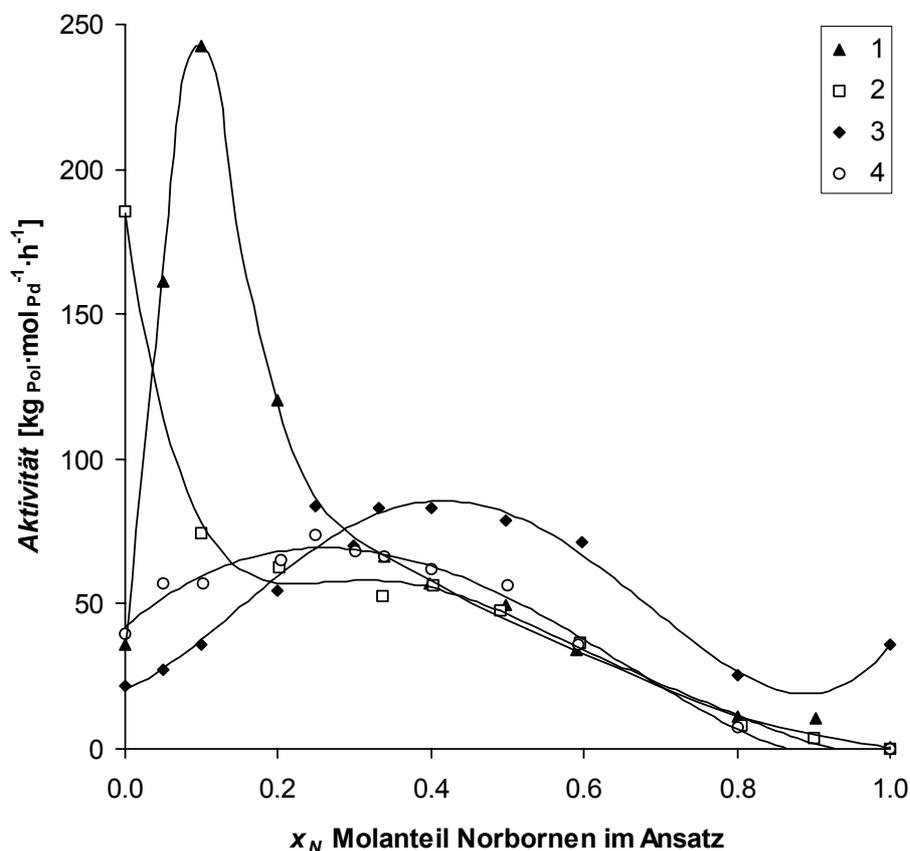


Abbildung 6.33 Vergleich der Abhängigkeit der Aktivitäten vom Molanteil des Norbornens im Ansatz für die Katalysatoren 1 bis 4. Ergebnisse für Copolymerisationen bei 30 °C in Toluol.

Bezüglich der Homopolymerisation von Ethen sind die beobachteten Aktivitäten in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die Tempel *et al.* mit Hilfe von Tieftemperatur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie für die Geschwindigkeit der migratorischen Insertion erhalten hat.¹³⁵ Danach führt eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten in *ortho*-Position des *N*-Arylsystems und an der Brückeneinheit zu einer Anhebung der Energie des Methyl-Ethylen-Grundzustands (Abb. 4.13, **21**), während die energetische Lage des Übergangszustands der Insertionsreaktion kaum beeinflusst wird. Daher ist die Aktivierungsbarriere für den sperrig substituierten Katalysator 2 am niedrigsten ($70.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und es werden die mit $185 \text{ kg}_{\text{Pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ höchsten Aktivitäten erzielt. Im

Gegensatz zur Butandiimin-Brücke des Katalysators **2** ist die Acenaphthendiimin-Brücke des Katalysators **4** vollständig planar und somit sterisch weniger anspruchsvoll. Die Aktivierungsbarriere liegt aus diesem Grund höher ($75.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Aktivitäten sind deutlich geringer und liegen in etwa auf dem Niveau von Katalysator **1**. Nochmals höher liegt die Aktivierungsbarriere für den in *ortho*-Position nur einfach substituierten Katalysator **3**, der somit die geringste Aktivität gegenüber Ethen zeigt.

Die Situation ändert sich drastisch, sobald Norbornen im Ansatz vorhanden ist. So bricht die Aktivität des sperrig substituierten Katalysators **2** bereits bei Zusatz geringer Mengen Norbornen ein. Dagegen steigt die Aktivität des sterisch weniger anspruchsvollen Katalysators **1** unter den gleichen Bedingungen deutlich bis auf $243 \text{ kg}_{\text{Pol}}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $x_{\text{N}} = 0.10$ an.

Ein Problem, dass mit der Formulierung der Aktivität bei Copolymerisationen verbunden ist, ergibt sich aus der Nichtberücksichtigung der unterschiedlichen molaren Massen der Comonomere. Die Differenz ist für Ethen ($M_{\text{E}} = 28.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Norbornen ($M_{\text{N}} = 94.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besonders groß. Daher ergibt sich für ein Norbornen-reiches Copolymer eine höhere Ausbeute als für ein Ethen-reiches, auch wenn die Anzahl der pro Zeiteinheit insertierten Monomereinheiten gleich ist. Eine geeignete Größe, um diese falsche Gewichtung zu vermeiden, ist die auch von Brookhart häufig verwendete *Turnover*-Frequenz (TOF). Sie gibt an, wie viele Mole Monomer pro Mol Palladium pro Zeiteinheit verbraucht werden und ist daher unabhängig von der molaren Masse der Monomere. Für Homopolymerisationen erfolgt die Berechnung einfach über die Auswaage des Polymers. Bei Copolymeren ist zusätzlich das Verhältnis der Comonomere im Polymer zu berücksichtigen.

$$\text{TOF} = \frac{\left[\frac{m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}}}{M_{\text{N}}} \right] + \left[\frac{m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}})}{M_{\text{E}}} \right]}{n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{Pol}}} \quad (3)$$

Hierbei ist W_{N} der Massenanteil des Norbornens im Polymer. Für Copolymeren, die keine auswertbaren ^{13}C -NMR-Spektren liefern, ist die Berechnung der TOF somit nicht möglich.

In Abbildung 6.34 ist die *Turnover*-Frequenz in Abhängigkeit des Molanteils Norbornen im Ansatz dargestellt.

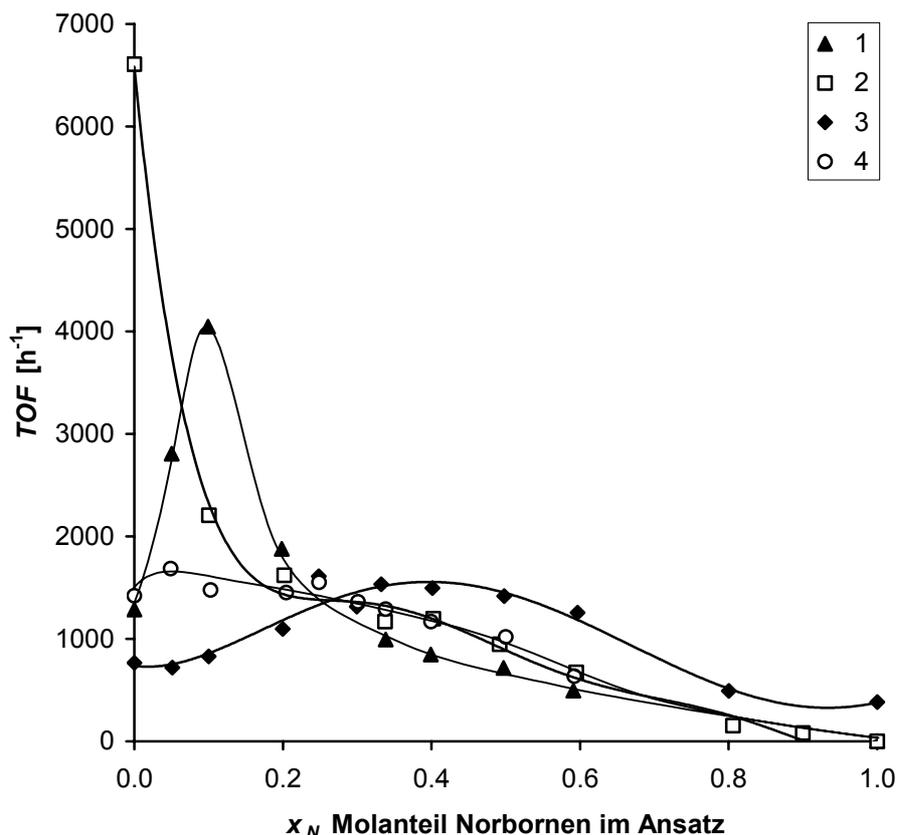


Abbildung 6.34 Turnover-Frequenzen (TOF) als Funktion des Molanteils Norbornen im Ansatz für Copolymerisationen durchgeführt mit den Katalysatoren 1 bis 4 bei 30 °C in Toluol.

Die Abhängigkeit der TOF vom Anteil des Norbornens im Ansatz ähnelt der der Aktivität, jedoch ist das Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Katalysatoren deutlich anders. Die Ethen-Homopolymerisation mit Katalysator 2 zeigt nun die mit Abstand höchste Insertionsgeschwindigkeit aller Polymerisationsexperimente. Das für Katalysator 1 bei Polymerisation mit niedrigen Norbornen-Gehalten im Ansatz beobachtete Maximum der Aktivität ist aufgrund der sehr hohen Einbauraten hier deutlich weniger ausgeprägt.

Auch wenn genaue kinetische Daten für die Norbornen-Insertion bei Palladium-Katalysatoren, die zum Beispiel über Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie von geeigneten Modellkomplexen erhalten werden können, fehlen, lassen die elektronischen Verhältnisse am katalytischen Zentrum eine Erklärung des beobachteten Verhaltens zu. Durch die zweifache Substitution ist die Doppelbindung des Norbornens elektronenreicher als die des unsubstituierten Ethens. Es erscheint daher logisch, dass das im Vergleich zu Katalysatoren auf Basis von Metallen der vierten Gruppe sehr elektronenreiche, weiche Zentrum in

Palladium-Komplexen eine Präferenz für Norbornen zeigt.¹⁹⁸ Dem entgegen wirkt der hohe sterische Anspruch des Norbornens. Die relativ offene Struktur des Katalysators **1** erleichtert die Koordination des Norbornens und ermöglicht so die hohen Aktivitäten bei niedrigem Norbornen-Konzentrationen. Allerdings werden recht schnell Polymere gebildet, die hohe Anteile an Norbornen-Diaden-Strukturen aufweisen (Abschnitt 6.4.1). Da keine höheren Norbornen-Blöcke gebildet werden können, muss nach zwei Norbornen-Einheiten die Insertion von Ethen erfolgen. Mit zunehmenden Norbornen-Anteil im Ansatz ist immer weniger Ethen vorhanden und die Aktivität bzw. TOF wird kleiner. Der sperrig substituierte Katalysator **2** zeigt diese Abnahme sofort, da das aktive Zentrum bereits nach der Insertion einer Norbornen-Einheit derart blockiert ist, dass nur noch Ethen koordiniert und insertiert werden kann.

Die Katalysatoren **3** und **4** zeigen ein Verhalten, dass zwischen diesen beiden Extremen liegt. Für **4** folgt die Abhängigkeit der TOF einem ähnlichen Verlauf wie **2**, jedoch ohne die hohen Aktivitäten für die Ethen-Homopolymerisation. Katalysator **3** weist erst bei einem recht hohen Anteil des Norbornens im Ansatz seine maximale Aktivität bzw. TOF auf und ist auch bei $x_N = 0.4$ bis 0.6 noch recht aktiv. Wie bei **1** erleichtert auch hier die relativ offene Umgebung des aktiven Zentrums die Koordination von Norbornen. Die vermutlich wie im Falle der Ethen-Insertion höhere Aktivierungsbarriere im Vergleich zu den anderen Katalysatoren könnte erklären, warum das Aktivitätsniveau von **1** nicht erreicht wird. Daneben zeigt Katalysator **3** als einziger eine nennenswerte Aktivität in den Homopolymerisation von Norbornen. Allerdings ist anzunehmen, dass nicht der (α -Diimin)-Komplex selbst, sondern durch vollständige Ablösung des Liganden gebildetes „nacktes“ Palladium für die Polymerisation verantwortlich ist. Das α -Diimin als nicht-kovalent gebundener reiner Donorligand könnte bei hohen Ansatzkonzentrationen durch Norbornen selbst verdrängt werden.

6.4.4 Molare Massen und Polydispersitäten

Die molaren Massen wurden mittels Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Um aus den Rohdaten die Zahlen- und Gewichtsmittel zu berechnen, ist es notwendig, die für das Polymer passenden Mark-Houwink-Konstanten K und α zu kennen. Während die Werte für gängige Homopolymere tabelliert sind, werden sie für Copolymere nur vereinzelt, zum Beispiel für hochalternierende Copolymere, angegeben. Der hier verwendete GP-Chromatograph erlaubt über die Kombination zweier Detektoren die Berechnung der K - und α -Werte für jedes einzelne Copolymer.

Abbildung 6.35 verdeutlicht, welche Kombinationen aus Gewichtsmittel der molaren Massen und Einbaurrate des Norbornens zugänglich sind.

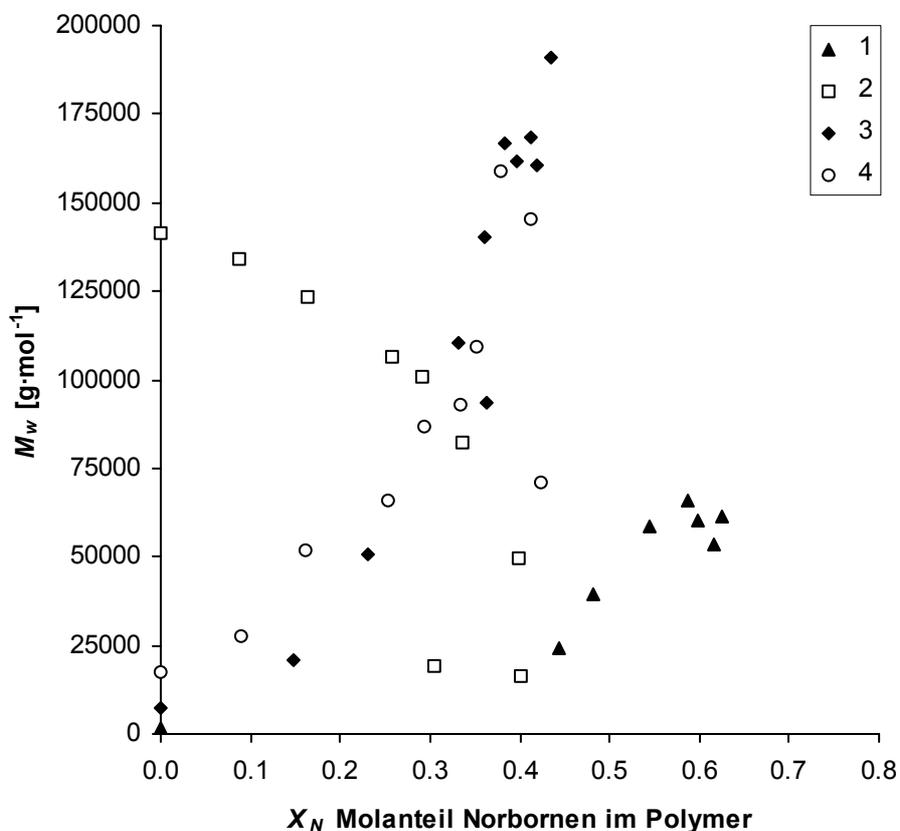


Abbildung 6.35 Gewichtsmittel der molaren Massen als Funktion der Einbaurrate des Norbornens im Polymer.

Beide Größen werden direkt durch das Substitutionsmuster des Liganden beeinflusst. Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, erfolgt die für das Erzielen hoher molarer Massen entscheidende Kettenübertragungsreaktion durch β -Wasserstoffübertrag auf koordiniertes Monomer.^{141,142} Dieser Vorgang wird durch sperrige Substituenten behindert. Die Kettenwachstumsreaktion wird in der in Abschnitt 6.4.3 beschriebenen Weise durch diese Substituenten beschleunigt, so dass hohe molare Massen erzielt werden können. Gleichzeitig behindern sperrige Substituenten die Koordination und Insertion voluminöser Monomere wie Norbornen. Dies zeigt sich in Abbildung 6.35. Katalysator **2** liefert die höchsten molaren Massen bei der Homopolymerisation von Ethen mit etwa $142\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ist Norbornen im Ansatz enthalten, gehen die molaren Massen der Polymere kontinuierlich zurück. Ein gegenläufiges Verhalten zeigt der Katalysator **1**. Bei der Ethen-Homopolymerisation werden lediglich Oligomere

gebildet, da sein wenig anspruchsvoll substituierter Ligand Kettenübertragungsreaktionen nicht wirkungsvoll unterdrücken kann. Aus dem selben Grund sind die molaren Massen der Norbornen-haltigen Copolymere mit Werten bis $66\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ recht gering, wobei allerdings sehr hohe Einbauraten erreichbar sind.

Der Anstieg der molaren Massen mit steigendem Norbornen-Gehalt lässt sich erklären, wenn der Mechanismus der Übertragungsreaktion betrachtet wird. Mit Norbornen als zuletzt insertierter Monomereinheit kann kein Kettenabbruch durch β -Hydrid-Übertrag erfolgen. Eine Voraussetzung für den β -Hydrid-Übertrag ist die Coplanarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung und des β -Wasserstoffs. Dies ist nach der 2,3-*cis-exo*-Insertion nicht der Fall. Daneben ist eine Eliminierungsreaktion unter Einbeziehung des Brückenkopf-Wasserstoffatoms aufgrund der Bredt'schen Regel verboten. Ein Kettenabbruch ist also nur nach Insertion von Ethen möglich. Deshalb sollte mit kleiner werdendem Ethen-Anteil im Polymer die molare Masse zunehmen.¹⁹⁹ Die Katalysatoren **3** und **4** weisen daher ähnliche Verläufe auf. Beide erzielen bei niedrigen Molanteilen des Norbornens im Polymer nur geringe molare Massen. Die Kombination aus hohen molaren Massen und vergleichsweise hohen Einbauraten des Norbornens bis zu $X_N = 0.50$ ist möglich. Mit Katalysator **3** werden molare Massen bis $191\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Offensichtlich gelingt mit diesem Liganden ein guter Kompromiss zwischen leichter Koordination von Norbornen und wirksamer Unterdrückung der Kettenübertragung. Überraschenderweise zeigt Katalysator **4** mit Werten bis zu $159\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ebenfalls hohe molare Massen bei Norbornen-reichen Polymeren auf. Die strukturellen Parallelen des Liganden von **4** mit dem von Katalysator **2** ließen einen ähnlichen Verlauf erwarten.

Wie schon bei der Aktivität, so wird auch bei der Berechnung der molaren Massen der Einfluss der Einbaurate des Norbornens vernachlässigt. Werden Copolymere mit der gleichen Anzahl verknüpfter Monomereinheiten betrachtet, so weist ein Norbornen-reiches stets eine höhere molare Masse auf als ein Ethen-reiches. Die falsche Gewichtung wird vermieden, wenn die Kettenlänge der Polymere über den mittleren Polymerisationsgrad P_w angegeben wird. Dieser lässt sich aus dem Gewichtsmittel der molaren Massen und der Einbaurate des Norbornens im Polymer berechnen.

$$P_w = \frac{M_w}{[M_N \cdot X_N] + [M_E \cdot (1 - X_N)]} \quad (4)$$

In Abbildung 6.36 ist der über die Gewichtsmittel der molaren Massen berechnete mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Einbaurate des Norbornens im Polymer dargestellt.

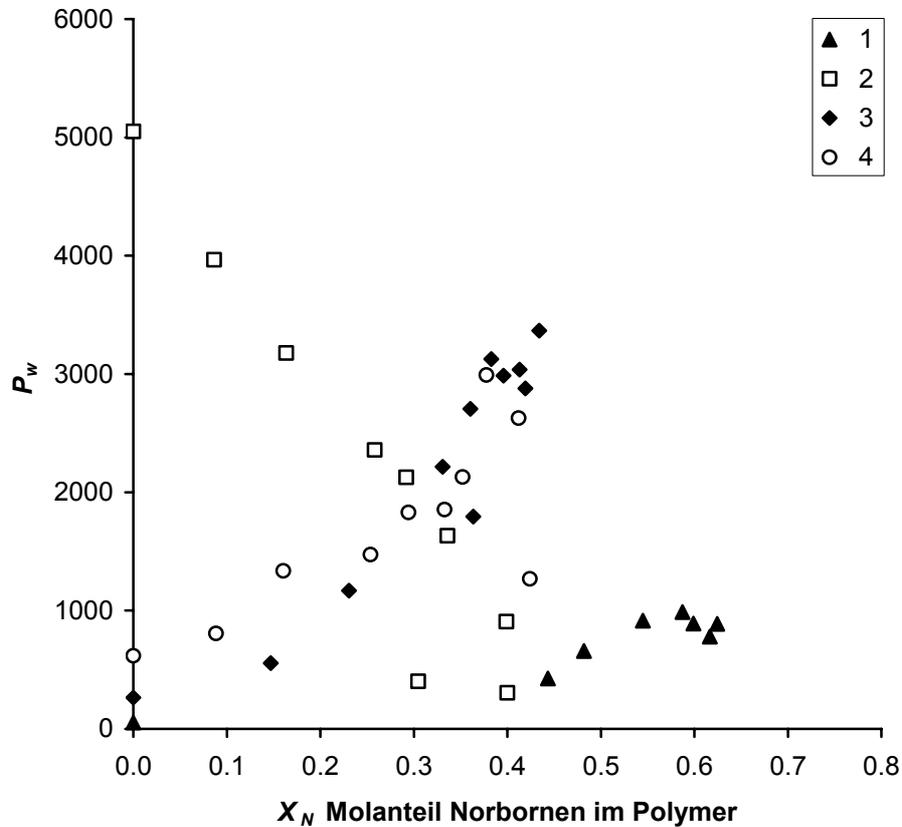


Abbildung 6.36 Mittlerer Polymerisationsgrad als Funktion der Molanteils Norbornen im Polymer für Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** bei 30 °C in Toluol.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ziegler *et al.* liefert Katalysator **2** die insgesamt höchsten Polymerisationsgrade, wobei allerdings nur niedrige Norbornen-Einbauraten realisierbar sind. Sollen hohe Einbauraten in Verbindung mit hohen Polymerisationsgraden erreicht werden, sind die Katalysatoren **3** und **4** besser geeignet. Einbauraten über $X_N = 0.50$ sind nur mit **1** zu erzielen, wobei die Polymerisationsgrade einen Wert von 1000 nicht überschreiten.

Polydispersitäten von $M_w/M_n = 2$ sind typisch für Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle, bei denen die Kettenübertragungsreaktionen statistisch erfolgen. Der überwiegende Anteil der durch die Katalysatoren **1** bis **4** gebildeten Copolymere weist Polydispersitäten auf, die teilweise deutlich unter $M_w/M_n = 2$ liegen. Es ist daher

anzunehmen, dass die Polymerisation zu einem gewissen Teil lebenden Charakter aufweist. Diese Beobachtungen stimmen mit Ergebnissen von Brookhart *et al.* überein, nach denen die Ethen- und α -Olefin-Polymerisation mit α -Diimin-Komplexen des Palladiums²⁰⁰ und des Nickels²⁰¹ unter geeigneten Bedingungen (niedrige Polymerisationstemperatur, niedrige Katalysatorkonzentration, hohe Monomerkonzentration) über einen lebenden Mechanismus abläuft.

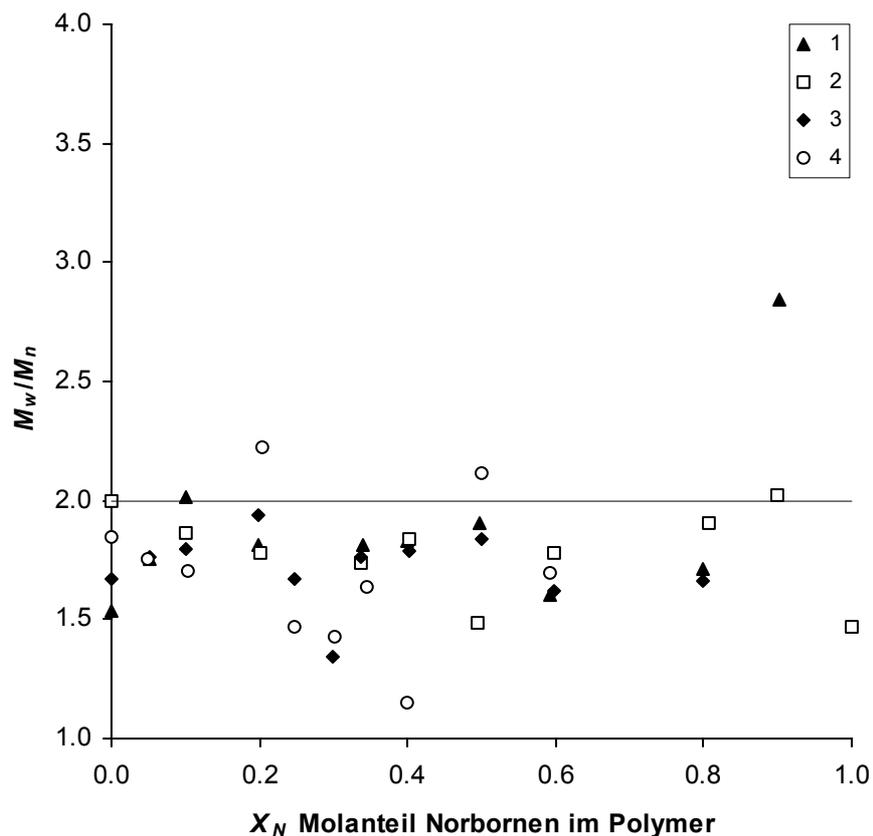


Abbildung 6.37 Polydispersitäten der durch die Katalysatoren 1 bis 4 bei 30 °C in Toluol hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere als Funktion des Molanteils Norbornen im Polymer.

Die meisten Copolymere sind monomodal. Dies gilt ebenfalls für die durch Katalysator 3 gebildeten Polymere. Unter der Annahme, dass beide Isomere des Katalysators aktiv sind, wären bimodale Produkte zu erwarten. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar. Möglicherweise findet unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen eine Isomerisierung des Katalysators durch Rotation der *N*-Aryl-Gruppen statt.

Bi- oder Multimodalität tritt hauptsächlich dann auf, wenn der Anteil des Norbornens im Ansatz $x_N = 0.60$ übersteigt. Dieses Verhalten kann erneut einer partiellen Ablösung des

Liganden vom Metall-Zentrum zugeschrieben werden. Die Einzelsignale im Chromatogramm sind jedoch meist extrem eng verteilt, so dass die Gesamtpolydispersität häufig auch bei bimodalen Polymer unter $M_w/M_n = 2$ liegt.

6.4.5 Glasübergangstemperaturen

Ein für die Verarbeitung eines amorphen Polymers wesentlicher Wert ist seine Glasübergangstemperatur (T_g). Ethen/Norbornen-Copolymere zeichnen sich durch außergewöhnlich hohe T_g s aus. Für technisch relevante Polymere liegen sie zwischen 80 und 250 °C. Abbildung 6.38 zeigt die T_g s der Copolymere in Abhängigkeit der Einbaurrate des Norbornens.

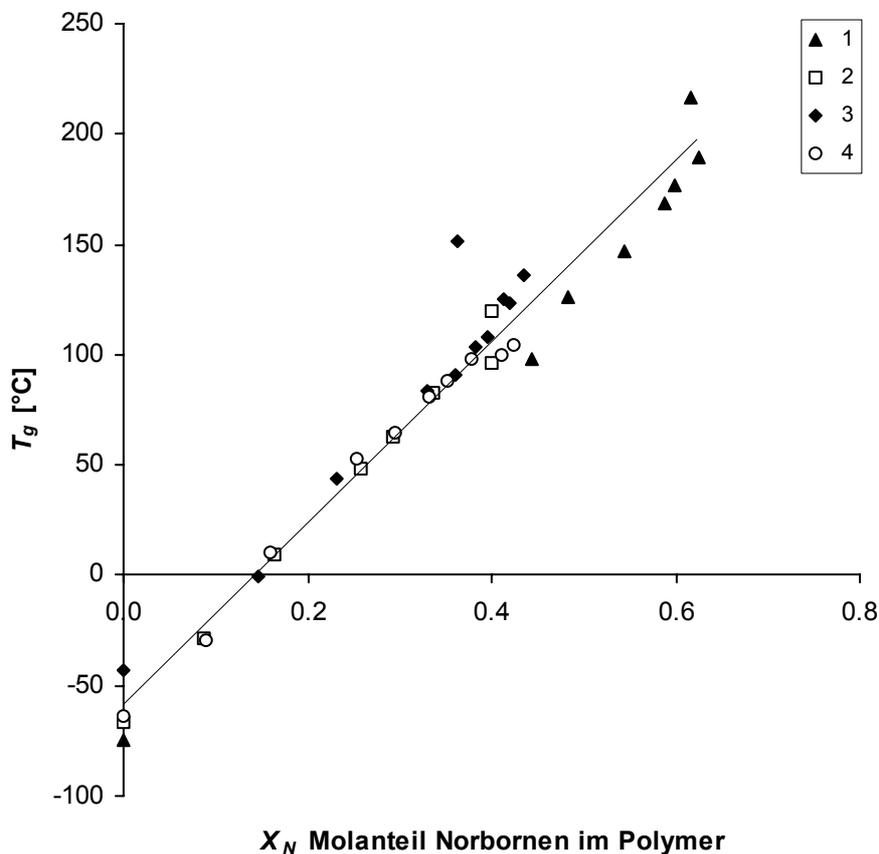


Abbildung 6.38 Glasübergangstemperatur T_g als Funktion des Molanteils Norbornen im Polymer. Ethen/Norbornen-Copolymere hergestellt durch die Katalysatoren **1** bis **4** bei 30 °C in Toluol.

Wie in Abb. 6.38 zu erkennen ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den T_g s und den Norbornen-Einbauraten der Polymere. Dieses Ergebnis stimmt mit Beobachtungen

anderen Arbeitsgruppen überein.^{180,183,202,203} Abweichungen von einer linearen Beziehung sind ebenfalls in der Literatur beschrieben. Es wird vermutet, dass das Auftreten von Verzweigungen in der Methylenkette bei niedrigen Einbauraten des Norbornens zu einer Absenkung der T_{gS} führt.²⁰⁴ Auf der anderen Seite sollen Norbornen-Blockstrukturen zu einer größeren Steifigkeit der Polymerkette und somit zu höheren T_{gS} führen.²⁰⁵⁻²⁰⁷ Für die im Umfang dieser Arbeit hergestellten Copolymere verursachen diese Einflüsse nur geringere Abweichungen. Bei Polymeren mit niedrigen Norbornen-Gehalt wird die lineare Beziehung sehr gut erfüllt. Die von Katalysator **1** produzierten Copolymere weisen geringere Glasübergangstemperaturen auf als erwartet, obwohl sie größere Anteile von Norbornen-Diaden-Strukturen aufweisen. Die Ursache für dieses Verhalten ist vielmehr bei den vergleichsweise geringeren molaren Massen zu suchen.

Schmelzpunkte wurden bei keinem der dargestellten Polymere beobachtet. Ethen-Homopolymere und Copolymere mit sehr geringem Norbornen-Einbau sind aufgrund ihrer hyperverzweigten Struktur ebenfalls amorph. Für die Norbornen-Homopolymere tritt eine Zersetzung ein, bevor ein Schmelzpunkt zu beobachten ist.

6.5 Copolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen

Neben der Ansatzzusammensetzung hat auch die Polymerisationstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung und die Eigenschaften der Copolymere. Aus diesem Grund wurden Reihenexperimente unter Variation der Temperatur zwischen -20 und $+60$ °C durchgeführt. Die Ansatzzusammensetzung wurde fest auf einen Wert von $x_N = 0.33$ eingestellt. Zusätzlich wurden mit Katalysator **1** Polymerisationen bei einem Norbornen-Anteil von $x_N = 0.10$ durchgeführt, für den er seine höchste Aktivität zeigte. Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf Aktivität und Einbauverhalten der Katalysatoren, sowie molare Masse und Glasübergangstemperatur der gebildeten Polymer wurde untersucht. Eine tabellarische Zusammenfassung der Polymerisationsbedingungen und der Versuchsergebnisse findet sich in Anhang B.

6.5.1 Einbaurate des Norbornens und Glasübergangstemperaturen

Abbildung 6.39 zeigt die Abhängigkeit der Einbaurate des Norbornens von der Polymerisationstemperatur.

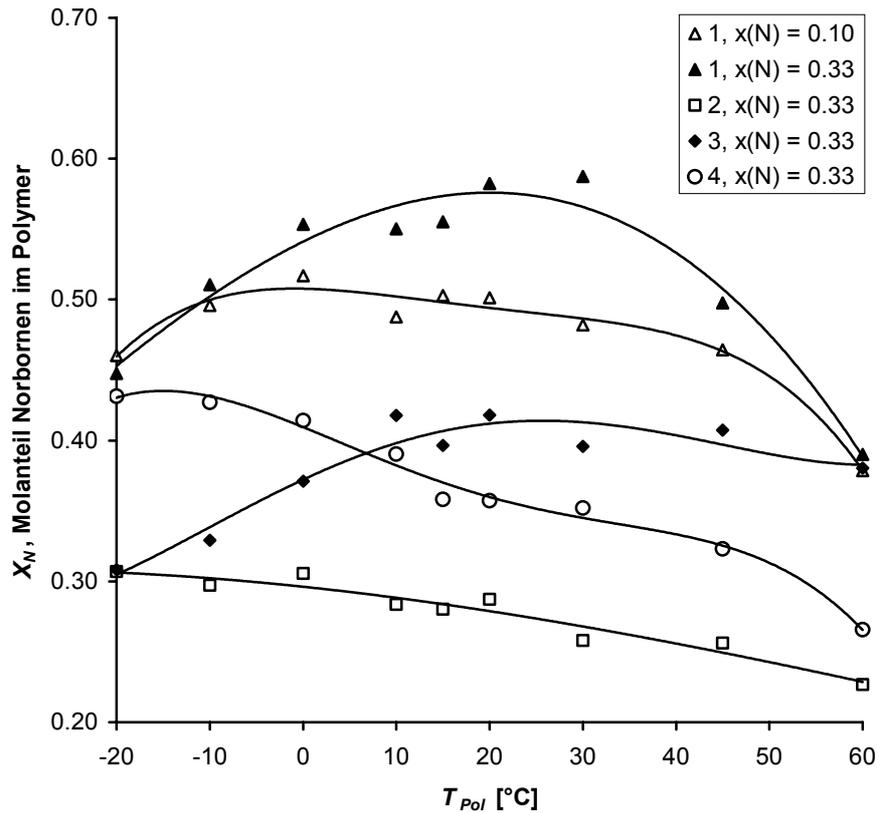


Abbildung 6.39 Molanteil des Norbornens im Polymer als Funktion der Polymerisationstemperatur für Copolymere hergestellt unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol.

Die Katalysatoren mit sperriger Isopropyl-Substitution am Liganden (**2** und **4**) zeigen mit steigender Polymerisationstemperatur eine kontinuierliche Abnahme der Norbornen-Einbaurrate, wobei der Effekt bei **4** stärker ausgeprägt ist. Katalysator **2** zeigt wie bei den Polymerisationen mit verschiedenen Monomerverhältnissen über den gesamten Bereich die niedrigsten Einbauraten. Katalysator **3** erzielt bei sehr niedrigen Temperaturen lediglich Einbauraten wie Katalysator **2**. Mit zunehmender Temperatur steigt der Wert deutlich an und erreicht zwischen 10 und 20 °C ein Maximum. Darüber ist nur ein leichter Rückgang des Norbornen-Einbaus zu beobachten. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Katalysator **1**, wobei die Maxima stärker ausgeprägt sind. Erwartungsgemäß werden mit **1** über den gesamten Temperaturbereich die höchsten Einbauraten erzielt. Bei sehr niedrigen und sehr hohen Temperaturen ist die Differenz der Einbauraten von Polymerisation bei einer Ansatzzusammensetzung von $x_N = 0.10$ und 0.33 erstaunlich gering. Die Differenz ist bei Temperaturen besonders groß, bei denen die maximalen Aktivitäten erreicht werden.

In Abschnitt 6.4.5 zeigte sich eine lineare Beziehung zwischen der Einbaurrate des Norbornens und der Glasübergangstemperatur des Polymers. Somit sollte für die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Polymerisationstemperatur ein ähnlicher Trend zu beobachten sein wie für die Einbauraten. Dies zeigt sich in Abbildung 6.40 .

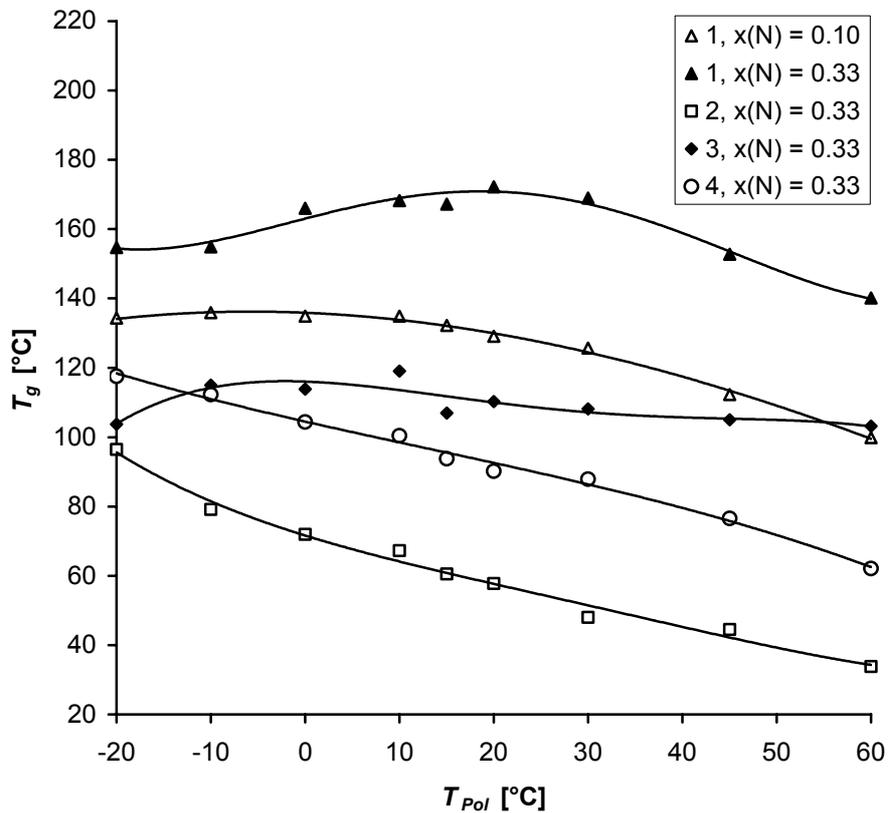


Abbildung 6.40 Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Polymerisationstemperatur für Copolymere hergestellt unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol.

Die in Abbildung 6.39 für Katalysator **1** beobachteten Maxima bei mittleren Polymerisationstemperaturen treten bei den Glasübergangstemperaturen nicht derart ausgeprägt in Erscheinung treten. Die bei $x_N = 0.10$ von **1** hergestellten Polymere weisen über den gesamten Temperaturbereich deutlich niedrigere T_g s auf als die bei $x_N = 0.33$ hergestellten. Erneut ergeben sich Abweichungen wahrscheinlich durch die stark unterschiedlichen molaren Massen der Copolymere.

6.5.2 Aktivitäten und *Turnover*-Frequenzen

Abbildung 6.41 zeigt die durch die Katalysatoren erzielten Aktivitäten in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur.

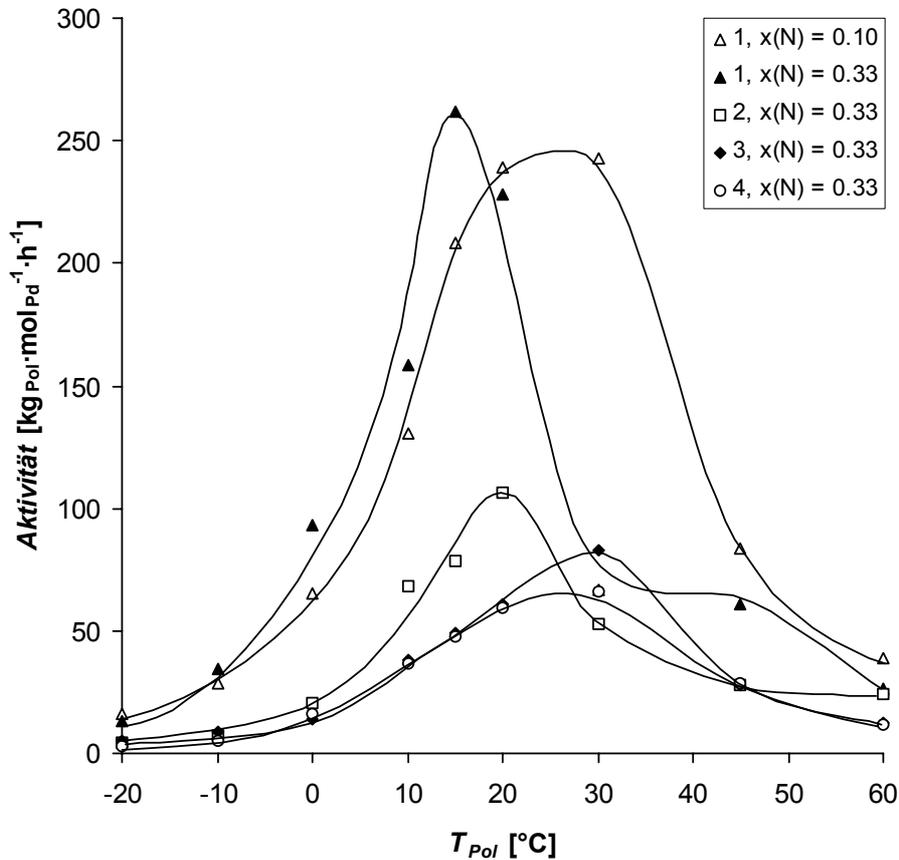


Abbildung 6.41 Aktivitäten von Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt mit den Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol als Funktion der Polymerisationstemperatur.

Für alle Katalysatoren liegt das Maximum der Aktivität in einem relativ schmalen Temperaturbereich zwischen 15 und 30 °C. Zu niedrigeren Temperaturen hin gehen die Aktivitäten deutlich zurück, da die Polymerisationsgeschwindigkeiten signifikant kleiner werden. Bei höheren Temperaturen tritt eine schnelle Inaktivierung des Katalysators vermutlich durch Zersetzung ein. Betrachtet man das Verhalten von Katalysator **1**, so ist festzustellen, dass sich bei $x_N = 0.33$ deutlich höhere Aktivitäten erzielen lassen, wenn die Temperatur unter den im Abschnitt 6.4 eingestellten Wert von 30 °C gesenkt wird. Das sehr scharfe Maximum bei 15 °C verschiebt sich zu einem breiteren Maximum bei 30 °C, wenn der Anteil des Norbornens im Ansatz auf $x_N = 0.10$ gesenkt wird. Die anderen Katalysatoren zeigen deutlich geringere Aktivitäten, wobei die Katalysatoren **3** und **4** breite Maxima

aufweisen. Die Tatsache, dass für alle Katalysatoren bereits bei 45 °C ein Einbruch der Aktivitäten zu beobachten ist, deutet auf eine schnelle Zersetzung des Katalysators hin. Da der Ligand bei (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren lediglich über die Donor-Funktion der Imin-Stickstoff-Atome an das Metall gebunden ist, erfolgt die Ablösung und Verdrängung des Liganden bei erhöhter Temperatur wesentlich leichter als bei kovalent gebundenen Liganden. Dies erklärt die deutlich geringere Temperaturstabilität im Vergleich zu Metallocenen.

Die Abweichung zwischen den Aktivitäten und den *Turnover*-Frequenzen ist hier relativ gering (Abb. 6.42).

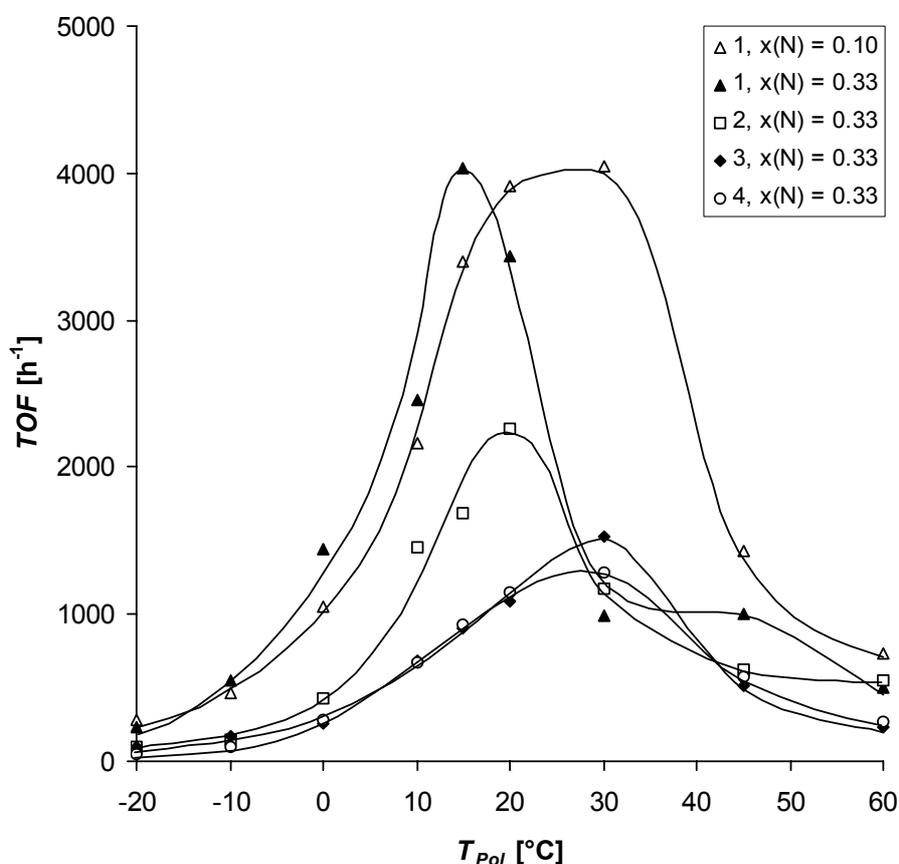


Abbildung 6.42 *Turnover*-Frequenzen (TOF) von Ethen/Norbornen-Copolymerisationen durchgeführt mit den Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur.

Dieses Verhalten erklärt sich über den schmalen Bereich der durch Katalysatoren abgedeckten Einbauraten des Norbornens im Vergleich zu den Versuchsreihen unter Variation des Monomerverhältnisses. Der Effekt ist für Katalysator **2** am größten, da er über den gesamten Bereich die geringsten Einbauraten liefert.

Im Temperaturbereich zwischen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 15 bzw. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist noch keine Deaktivierung der Katalysatoren zu beobachten. Dieser Bereich kann für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Katalysatoren unter den jeweiligen Polymerisationsbedingungen herangezogen werden. Nach Arrhenius geschieht dies über die Auftragung des Logarithmus der Aktivität gegen die reziproke Polymerisationstemperatur (Abb. 6.43).

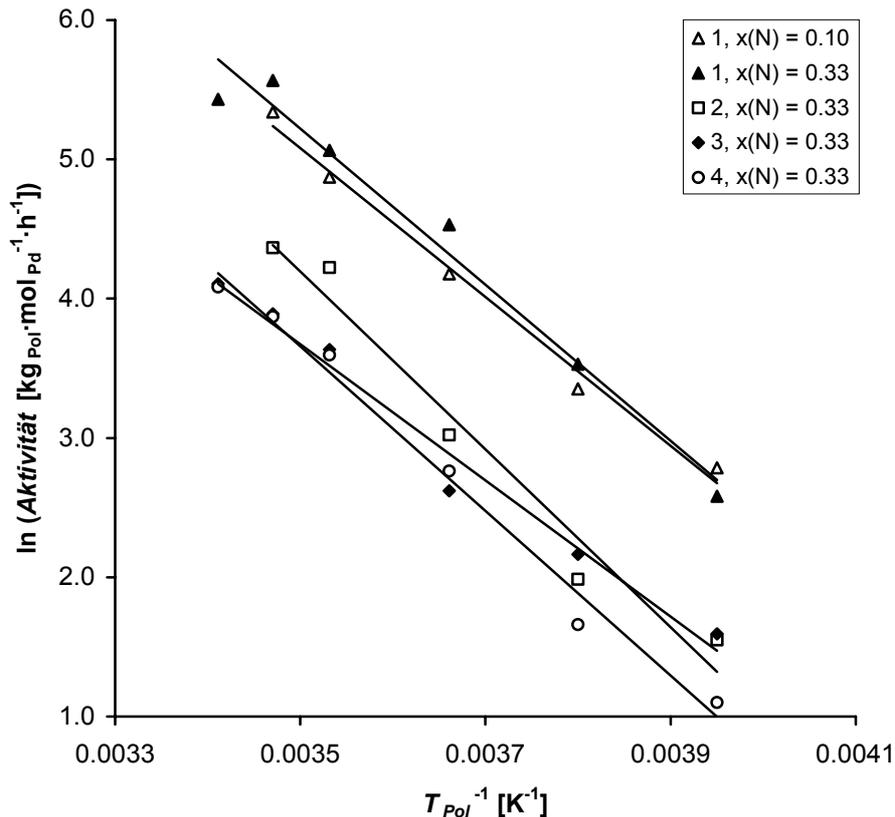


Abbildung 6.43 Arrhenius-Plot. Logarithmus der Aktivitäten als Funktion der reziproken Polymerisationstemperatur für Ethen/Norbornen-Copolymerisation unter Verwendung der Katalysatoren 1 bis 4 in Toluol.

Die aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden berechneten Aktivierungsenergien liegen in einem Bereich zwischen $41\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Katalysator 3 und $53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Katalysator 2. Die Werte für den Katalysator 1 liegen mit $44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($x_{\text{N}} = 0.10$) und $47\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($x_{\text{N}} = 0.33$) erwartungsgemäß nahe beieinander. Der Wert für Katalysator 4 liegt mit $49\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen denen von 1 und 2. Anscheinend führen sterisch anspruchsvoll substituierte Liganden zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie, da die Koordination des Norbornens stärker behindert wird.

6.5.3 Molare Massen und Polydispersitäten

Abbildung 6.44 zeigt die Abhängigkeit der Gewichtsmittel der molaren Massen von der Polymerisationstemperatur.

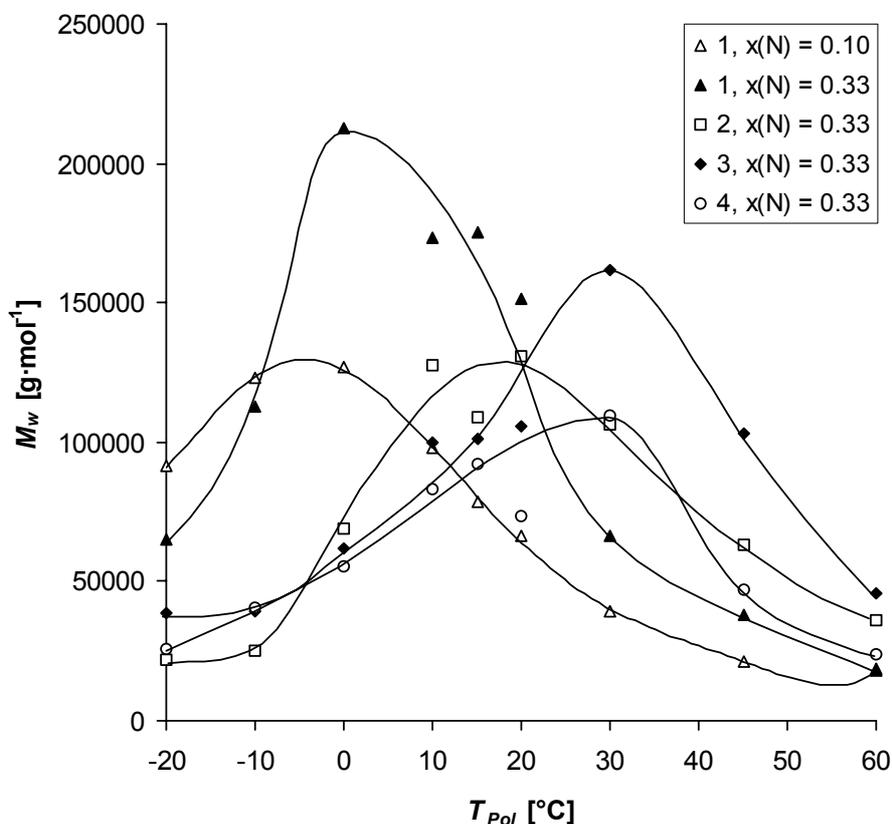


Abbildung 6.44 Gewichtsmittel der molaren Massen als Funktion der Polymerisationstemperatur für Copolymere hergestellt unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol.

Der Verlauf unterscheidet sich stark für die einzelnen Katalysatoren. Allen ist jedoch gemein, dass oberhalb von 30 °C die molaren Massen der Copolymere deutlich zurück gehen. Mit zunehmender Temperatur fallen die Unterschiede der Aktivierungsenergien von Kettenwachstumsreaktion und Kettenübertragungsreaktion immer weniger ins Gewicht, so dass niedrigere molare Massen erzielt werden. Im übrigen Temperaturbereich streuen die Werte recht stark. Unter Verwendung von Katalysator **1** werden die maximalen molaren Massen bereits bei 0 °C erreicht, während dies bei den übrigen Katalysatoren erst bei 20 bis 30 °C der Fall ist. Unterhalb von 0 °C sinken die molaren Massen der Polymere für alle Katalysatoren stark ab. Die Ursache liegt vermutlich in der deutlich langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit.

Wie bei den Versuchsreihen unter Variation des Monomerverhältnisses (Abschnitt 6.4), kann auch hier der Einfluss des unterschiedlichen Norbornen-Gehalts der Copolymere berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Polymerisationstemperatur zeigt lediglich geringe Abweichungen vom Verlauf, der für die Gewichtsmittel der molaren Massen beobachtet wurde. Wie bereits bei den Aktivitäten/*Turnover*-Frequenzen festgestellt, sind die Abweichungen für die von Katalysator **2** produzierten Polymere am größten.

In Abbildung 6.45 sind die Polydispersitäten M_w/M_n der durch die Katalysatoren **1** bis **4** hergestellten Ethen/Norbornen-Copolymere als Funktion der Polymerisationstemperatur dargestellt.

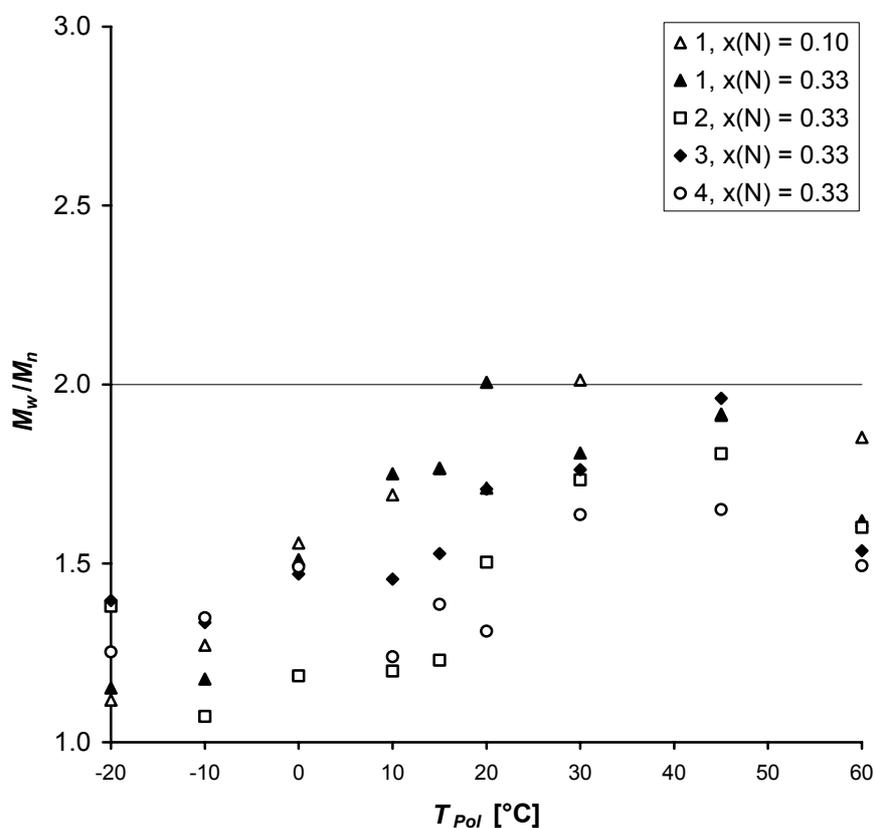


Abbildung 6.45 Polydispersitäten M_w/M_n in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur für Copolymere hergestellt unter Verwendung der Katalysatoren **1** bis **4** in Toluol.

Polymere, die bei Temperaturen über 30 °C hergestellt wurden, sind häufig bi- oder multimodal. Dieses Verhalten deutet auf das Vorhandensein unterschiedlicher aktiver Zentren durch die fortschreitende Zersetzung der Katalysatoren hin. Trotzdem ist die über die Signale

gemittelte Polydispersität mit Werten unter $M_w/M_n = 2$ immer noch gering, da die Komponentensignale des Chromatogramms sehr eng verteilt sind.

Wie bereits in Abschnitt 6.44 erwähnt, erfolgt die Polymerisation von Ethen und Norbornen über einen Mechanismus mit teilweise lebendem Charakter. Unter Erniedrigung der Polymerisationstemperatur sollten sich daher die Polydispersitäten der Copolymere weiter reduzieren lassen, ähnlich wie Brookhart dies für die lebende Ethen-Homopolymerisation mit (α -Diimin)palladium(II)-Katalysatoren beschrieben hat.²⁰⁰ Tatsächlich ist dieser Trend zu beobachten, wenngleich die Werte recht stark schwanken.

6.6 Fazit und Ausblick

Die im Umfang dieser Arbeit untersuchten kationischen (α -Diimin)palladium(II)-Komplexe haben sich als effiziente Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen erwiesen. Sie lassen sich mit vergleichsweise niedrigem synthetischen Aufwand in hohen Ausbeuten darstellen. Durch die vorgenommenen Experimente ist es möglich, Beziehungen zwischen dem sterischen Anspruch der Substituenten am α -Diimin-Liganden und dem Leistungsvermögen der Katalysator, sowie den Eigenschaften der resultierenden Copolymere abzuleiten.

Insbesondere bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Polymerisation vom Monomerverhältnis im Ansatz, zeigen die Katalysatoren verschiedene Eigenschaftsprofile. Das im Vergleich zu frühen Übergangsmetallen elektronenreiche katalytische Zentrum in Palladium-Komplexen bewirkt eine Präferenz für das elektronenreichere weiche Monomer Norbornen. Dem entgegen wirkt sein hoher sterischer Anspruch. Bei Katalysatoren mit offener Struktur wie **1** spielt dies zunächst nur eine untergeordnete Rolle. Die Aktivität bzw. *Turnover*-Frequenz nimmt bei Zusatz geringer Mengen Norbornen drastisch zu und es werden sehr hohe Einbauraten erzielt. Die Steigerung des Norbornen-Anteils im Ansatz führt schnell zu Einbauraten, die einen Wert von $X_N = 0.66$ nicht überschritten. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung lassen sich keine Norbornen-Dreierblöcke nachweisen. Es handelt sich vielmehr um Polymere, bei denen Norbornen-Zweierblöcke durch eine Ethen-Einheit voneinander getrennt sind. Der sterische Anspruch der Substituenten am Liganden von **1** ist offensichtlich gerade so groß, dass nach Insertion von zwei Norbornen-Einheiten nur Ethen insertiert werden kann. Die Verarmung der Reaktionslösung an Ethen bei hohen Anteilen des Norbornens im Ansatz erklärt die deutliche Abnahme der Aktivität von **1** in diesem Bereich.

Bei sperrig substituierten Katalysatoren wie **2** hat der hohe sterische Anspruch des Norbornens deutlicheren Einfluss. Die Aktivitäten gehen mit steigendem Anteil des Norbornens im Ansatz kontinuierlich zurück, während die Einbauraten im Polymer moderat zunimmt. Ein Wert von $X_N = 0.50$ wird nicht überschritten. Dementsprechend sind Norbornen-Zweierblockstrukturen im ^{13}C -NMR-Spektrum nahezu überhaupt nicht zu detektieren. Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Liganden von **2**, ist das aktive Zentrum bereits nach Insertion einer Norbornen-Einheit derart blockiert, dass nur noch Ethen insertiert werden kann. Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten mit **2** zeigt Katalysator **4** nicht eine derart ausgeprägte Präferenz für Ethen. Die Aktivitäten bzw. *Turnover*-Frequenzen nehmen leicht zu, sobald Norbornen dem Reaktionsansatz zugefügt wurde. Norbornen-Zweierblockstrukturen lassen sich eindeutig detektieren, obwohl auch hier Norbornen-Einbauraten von $X_N = 0.50$ nicht überschritten wurden.

Entsprechend der sterisch weniger blockierten Struktur des aktiven Zentrums in **3**, werden bei niedrigen Molanteilen des Norbornens im Ansatz höhere Einbauraten erzielt als mit **4**. Seine maximale Aktivität zeigt er erst bei Norbornen-reichen Bedingungen. In wie weit das Substitutionsmuster von **3**, mit nur zwei durch die sehr voluminöse *tert*-Butyl-Gruppen blockierten Quadranten des aktiven Zentrums, den unterschiedlichen Aktivitätsverlauf erklären kann, ist weiter zu untersuchen. Um genauere kinetische Daten für alle Katalysatoren zu erhalten, wäre es nötig Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimente mit geeigneten Norbornen-Modellkomplexen durchzuführen, wie dies für die entsprechenden Ethen oder α -Olefin-Komplexe bereits durchgeführt worden ist. Die auf diese Weise erhaltenen Daten sind mit denen der Ethen-Insertion zu vergleichen.

Die Mikrostrukturen der gebildeten Polymere lassen Schlüsse über den Polymerisationsmechanismus zu. Die in den ^{13}C -NMR-Spektrum detektierten Norbornen-Zweierblöcke weisen ausschließlich eine racemische Verknüpfung auf. Polymere, bei denen alternierende Strukturen überwiegen, zeigen einen Überschuss der syndiotaktisch-alternierenden Anteile. Aus diesem Grund ähneln sich die ^{13}C -NMR-Spektren von Copolymeren mit vergleichbarem Norbornen-Gehalt stark, auch wenn sie mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden. Es ist daher anzunehmen, dass die Polymerisation unter *chain-end*-Kontrolle erfolgt. Würde die Koordination und Insertion unter *enantiomorphic-site*-Kontrolle erfolgen, müssten aufgrund der homotopen Koordinationsseiten der Katalysatoren *rac*- und *meso*-verknüpfte Norbornen-Diaden in gleichen Mengen auftreten. Anscheinend beeinflussen die Substituenten des Liganden

lediglich die Verteilung der Norbornen-Einheiten entlang der Polymerkette, nicht aber deren räumliche Orientierung zueinander.

Polymerisation bei sehr hohen Norbornen-Anteilen im Ansatz führen nicht zu einer weiteren Erhöhung der Einbauraten. Es werden teilweise unlösliche Polymere erhalten, die sich der ansonsten durchgeführten Charakterisierung über ^{13}C -NMR-Spektroskopie und GPC entziehen. Es wird vermutet, dass unter diesen Bedingungen eine teilweise Verdrängung des Liganden durch Norbornen auftritt. Auch hier wären detaillierte ^1H -NMR-Untersuchungen an den aktiven Katalysatoren in Gegenwart von Norbornen sinnvoll.

Die Abhängigkeit der molaren Masse bzw. des Polymerisationsgrades vom Substitutionsmuster des Liganden zeigt eine Übereinstimmung mit dem von Ziegler postulierten Mechanismus der Kettenübertragungsreaktion. Die höchsten molaren Massen liefern stark substituierte Katalysatoren wie **2**, da hier Kettenabbruchsreaktionen am wirkungsvollsten unterbunden werden. Allerdings sind die Einbauraten relativ gering. Katalysator **1** produziert aufgrund seiner sterisch wenig anspruchsvollen Substitution Polymere mit hohem Norbornen-Einbau aber geringer molarer Masse. Die Verbindungen **3** und **4** nehmen erneut Zwischenstellungen ein. Sie ermöglichen die Bildung von Polymeren mit hoher molarer Masse in Kombination mit Norbornen-Gehalten bis $X_{\text{N}} = 0.50$. In den meisten Fällen werden monomodale Copolymere erhalten, wobei die Polydispersitäten unabhängig vom verwendeten Katalysator häufig unter $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 2.0$ liegt. Daher ist anzunehmen, dass die Polymerisation teilweise lebenden Charakter aufweist, wie dies von Brookhart für die Ethen und α -Olefin-Polymerisation mit den hier verwendeten Katalysatoren beschrieben wurde. Dies gilt ebenso für Katalysator **3**, obwohl er bei der Synthese als Isomergemisch anfiel. Offensichtlich ist nur eines der beiden Isomere polymerisationsaktiv. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, in wieweit eine Isomerisierung von Katalysator **3** durch Rotation um die Aryl/Imin-Stickstoff-Bindung stattfindet.

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Einbauraten des Norbornens, wie dies bereits für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatoren beschrieben wurde. Abweichungen ergeben sich nicht durch das Auftreten von Blockstrukturen oder Verzweigungen in der Polymerkette, sondern durch die stark unterschiedlichen molaren Massen.

Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Einbauraten des Norbornens ergibt ein uneinheitliches Bild. Bei hohen Temperaturen nimmt die Einbauraten für alle Katalysatoren ab. Unterschiede in den Aktivierungsenergien der Norbornen- und Ethen-Insertion sollten in

diesem Temperaturbereich eine kleiner werdende Rolle spielen und so die Ethen-Insertion erleichtern. Die Katalysatoren **2** und **4** zeigen diese Abnahme des Norbornen-Gehalts über den gesamten untersuchten Temperaturbereich, wohingegen für **1** und **3** ein Maximum durchlaufen wird. NMR-spektroskopische Untersuchungen geeigneter Modellkomplexe bei unterschiedlichen Temperaturen sollten Hinweise für dieses Verhalten ermöglichen.

Aufgrund des quasi-lebenden Charakters der Polymerisation sind mit abnehmender Polymerisationstemperatur kleiner werdende Polydispersitäten zu erwarten. Tatsächlich ist dieses Verhalten zu beobachten. Auch die erzielten molaren Massen der Polymere sind klein bei niedrigen Temperaturen, da die auch Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Bereich gering sind. Die molaren Massen erreichen ihre Maximalwerte bei Temperaturen zwischen 0 und 30 °C. Zu höheren Temperaturen hin nehmen die Werte ebenfalls stark ab. Die Differenz der Aktivierungsenergien von Kettenwachstums- und Kettenübertragungsreaktion fällt mit zunehmender Temperatur weniger ins Gewicht, so dass Kettenübertragungsreaktionen verstärkt auftreten.

Bei hohen und bei niedrigen Temperaturen ist für alle Katalysatoren ein starker Abfall der Aktivitäten zu verzeichnen. Bei niedrigen Temperaturen führt die Aktivierungsbarriere der Insertionsreaktion zu einer verringerten Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Temperaturen über 30 °C tritt eine zügige Zersetzung der Katalysatoren auf. Dabei spielt vermutlich wieder die Verdrängung des Liganden durch Norbornen eine Rolle. Das nutzbare Temperaturfenster ist für industrielle Applikationen zu klein und liegt auf einem zu niedrigen Niveau. Zukünftige Forschung auf dem Bereich der Ethen/Norbornen-Copolymerisation durch Komplexe später Übergangsmetalle sollte den Schwerpunkt haben, die Temperaturstabilität zu erhöhen. Dazu ist es vermutlich nötig, von Liganden mit reiner Donor-Bindung zum Metall-Zentrum Katalysatoren mit kovalent gebundenen Liganden überzugehen. Verdrängungsreaktion durch Norbornen bei hohen Temperaturen, aber auch bei sehr hohem Norbornen-Anteilen im Ansatz sollten damit zurückgedrängt werden können.

Weitere Untersuchungen sollten das Ziel haben, auch funktionalisierte Norbornen-Derivate in die Polymerkette mit einzubauen, um die hohe Toleranz der eingesetzten Katalysatoren gegenüber polaren Gruppen voll auszunutzen.

7 POLYMERISATION VON *TRANS*-2-BUTEN MIT (α -DIIMIN)-NICKEL(II)-KATALYSATOREN

7.1 Allgemeines

Zeitgleich mit den Untersuchungen zur Polymerisation von Cycloolefinen, kurz nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren Mitte der 1950er Jahre, wurden Versuche unternommen, auch acyclische Olefine mit innenständiger Doppelbindung zu polymerisieren. Dabei handelte es sich zumeist um β -Olefine. Die direkte Homopolymerisation von acyclischen Olefinen mit interner Doppelbindung erwies sich jedoch als ebenso schwierig, wie die Polymerisation von Cycloolefinen. Ähnlich wie bei diesen wurden erste Erfolge erzielt, als Natta *et al.* Versuche unternahmen, 2-Buten mit sterisch wenig anspruchsvollen Olefinen, hauptsächlich Ethen, zu copolymerisieren.^{208,209} Im Falle des *cis*-2-Butens wurden unter Verwendung von aluminiumalkyl-aktivierten Vanadiumkatalysatoren hochkristalline, alternierende Copolymere gebildet. Die Analyse der Mikrostruktur ergab, dass es sich um *erythro*-diisotaktische Copolymere handelte (Abb. 7.1 a). Im Gegensatz dazu wurde *trans*-2-Buten zu amorphen, nicht stereoregulären Produkten polymerisiert. Beiden Polymeren ist jedoch gemein, dass unabhängig von der Ansatzzusammensetzung keine 2-Buten-Einbauraten von mehr als 50 mol-% und keine benachbarten 2-Buten-Einheiten zu beobachten waren.

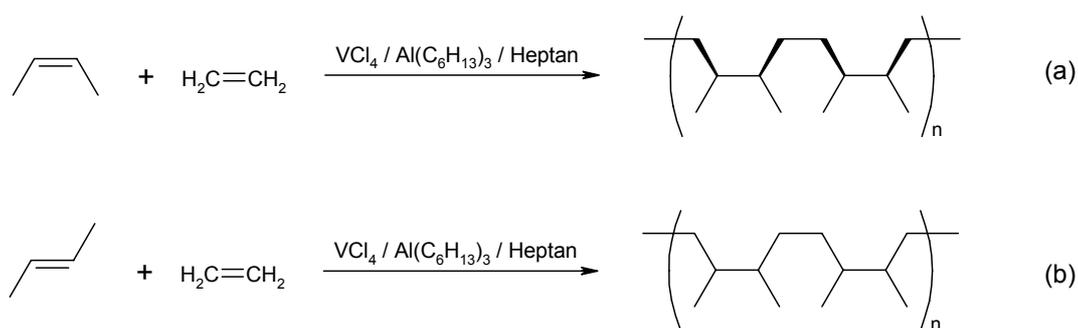


Abbildung 7.1 Copolymerisation von Ethen und Olefinen mit interner Doppelbindung: (a) *cis*-2-Buten, (b) *trans*-2-Buten.

Diese Ergebnisse führten wie bei den Cycloolefinen zu dem Schluss, dass das Vorhandensein von sterisch anspruchsvollen Substituenten an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung

eine Verknüpfung von zwei Monomeren derart erschwert, dass keine Homopolymere gebildet werden können.

Erste Berichte über die Homopolymerisation von 2-Buten wurden bereits 1960 von der Sun Oil Company in einem Patent veröffentlicht,²¹⁰ fanden jedoch zunächst wenig Beachtung. Die Umsetzung von 2-Buten mit einem Gemisch aus Titantrichlorid, Natriumhydrid und Aluminiumchlorid ergab ein hochmolekulares Polymer. Ohne genauere mechanistische Untersuchungen anzustellen, wurde vermutet, dass das 2-Buten zunächst zu 1-Buten isomerisiert und erst anschließend insertiert wird. Ähnliche Ergebnisse wurden von Friedlander *et al.* veröffentlicht,²¹¹ wobei mit dem Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in der Gegenwart von aktivierten Montmorillonit geringe Mengen an polymeren Produkten erhalten wurden.

In der Folgezeit berichteten mehreren Arbeitsgruppen über die Bildung von hochmolekularen, hochkristallinen Polymeren durch klassische Ziegler-Systeme, zumeist $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wobei sich moderate bis hohe Aktivitäten erzielen ließen.²¹²⁻²¹⁵ Bei den erhaltenen Produkten handelte es sich um Polymere, die mit denen der isospezifischen Polymerisation von 1-Buten identisch sind. Untersuchungen der Gasraumzusammensetzung zeigten, dass 1-Buten in geringer Menge während der Polymerisation gebildet wurde. Dies legte die Vermutung nahe, dass das 2-Buten tatsächlich zunächst zu 1-Buten isomerisiert und erst dann insertiert wurde (Abb. 7.2).

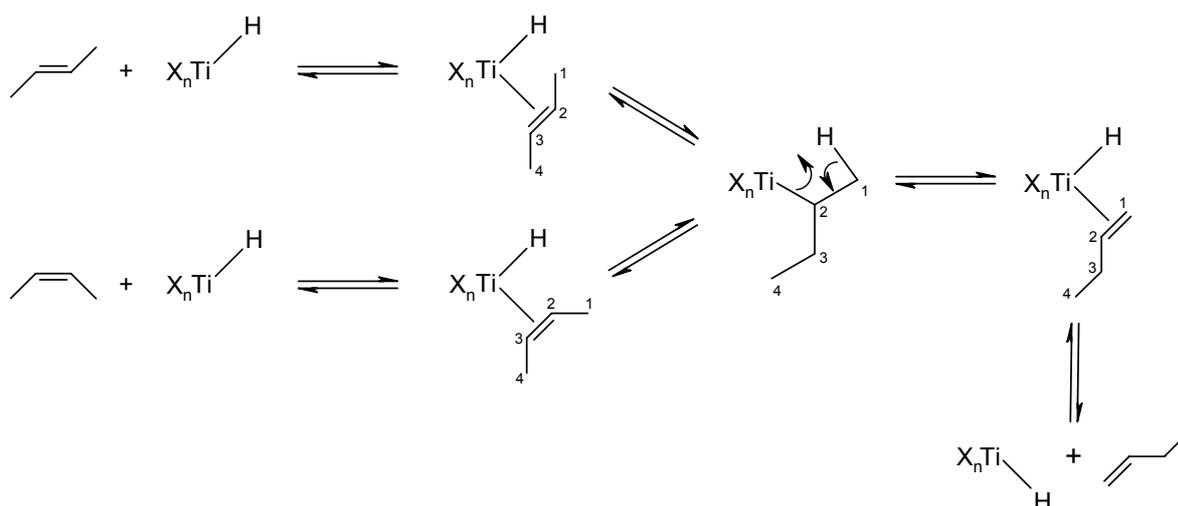


Abbildung 7.2 Isomerisierung von *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten zu 1-Buten durch Titantrichlorid.

In Abwesenheit von Aluminiumalkylen findet mit TiCl_3 keine Polymerisation statt, eine Isomerisierung in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen 1-Buten,

cis-2-Buten und *trans*-2-Buten ist jedoch zu beobachten. Der Isomerisierungsschritt verläuft im Vergleich zur Insertion des 1-Butens langsam und ist daher geschwindigkeitsbestimmend. Für die Mikrostruktur des Polymers ist es unerheblich, ob *cis*-2-Buten oder *trans*-2-Buten eingesetzt wird, die erhaltenen Produkte und Umsätze sind vergleichbar.

Otsu *et al.* zeigten, dass der Zusatz von isomerisierungsaktiven Übergangsmetallsalzen, wie Fe(III), Co(II), Cr(III) und Ni(II), in Kombination mit dem Katalysatorsystem $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zu einem drastischen Anstieg der Polymerisationsaktivität führte.^{216,217} Bei den erhaltenen Polymeren handelte es sich ausnahmslos um hochmolekulares Poly(1-buten). Das gegenüber β -Olefinen inaktive Katalysatorsystem $\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ polymerisierte 2-Buten, wenn der Reaktionslösung Eisen(III)-acetylacetonat zugesetzt wurde. Diese Tatsachen deuten darauf hin, dass Monomerisomerisierung und Insertion an verschiedenen aktiven Zentren des Katalysators ablaufen. In den folgenden Jahren wurde die Polymerisation mit Monomerisomerisierung hauptsächlich von japanischen Arbeitsgruppen auch mit anderen β -Olefinen detailliert untersucht.²¹⁸⁻²²²

Versuche, auch acyclische Olefine mit interner Doppelbindung durch die in Polymerisation von Cycloolefinen sehr erfolgreichen Metallocen-Katalysatoren zu polymerisieren, blieben erfolglos. Es gelang lediglich, wie im Fall der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren, Copolymere mit Ethen herzustellen.²²³⁻²²⁵ Die Erfolge bei der Homopolymerisation von Cyclopenten mit α -Diimin-Komplexen des Nickels und Palladiums ließen jedoch vermuten, dass diese Systeme zur Polymerisation acyclischer interner Olefine geeignet sein könnten. 2001 schließlich berichteten Leatherman und Brookhart über die erfolgreiche Homopolymerisation von *trans*-2-Buten zu einheitlichen, hochmolekularen Produkten mit verschiedenen (α -Diimin)nickel(II)/Methylaluminoxan-Katalysatoren (Abb. 7.3).²²⁶

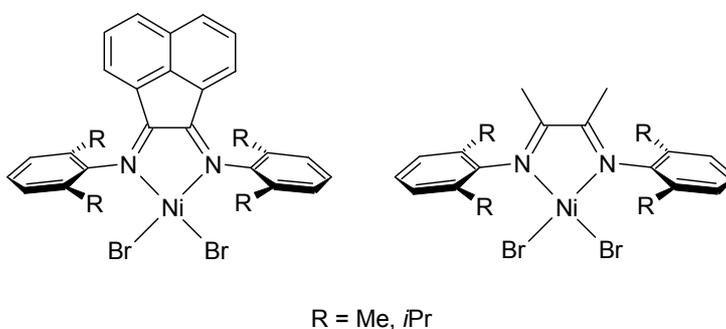


Abbildung 7.3 Von Brookhart für die *trans*-2-Buten-Polymerisation eingesetzte (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der erhaltenen Polymere mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergab überraschende Ergebnisse. Die Polymere wiesen 250 Verzweigungspunkte pro 1000 Kohlenstoffatomen auf, demnach genau halb so viele, wie bei der erwarteten 2,3-Insertion des Monomers vermutet wurden. Die vergleichsweise einfachen ^{13}C -NMR-Spektren zeigten eine hoch regioreguläre Mikrostruktur mit einer Methylverzweigung an jedem dritten Kohlenstoffatom der Hauptkette, sowie in geringerem Umfang Ethylverzweigungen. Damit unterschied sich das Polymer deutlich von denen durch Monomerisomerisierungspolymerisation mit heterogenen Ziegler/Natta-Katalysatoren hergestellten. Aus den Spektren und durch Untersuchungen der Polymere mittels Differentialkalorimetrie ließ sich ebenfalls ableiten, dass die Polymere ataktisch und amorph sind. In neueren Untersuchungen von Coates *et al.* gelang es mit C_2 -symmetrischen (α -Diimin)nickel(II)-Komplexen des Typs **27** (Abb. 7.4) bei tiefen Temperaturen isotaktische *trans*-2-Buten-Polymere herzustellen.²²⁷

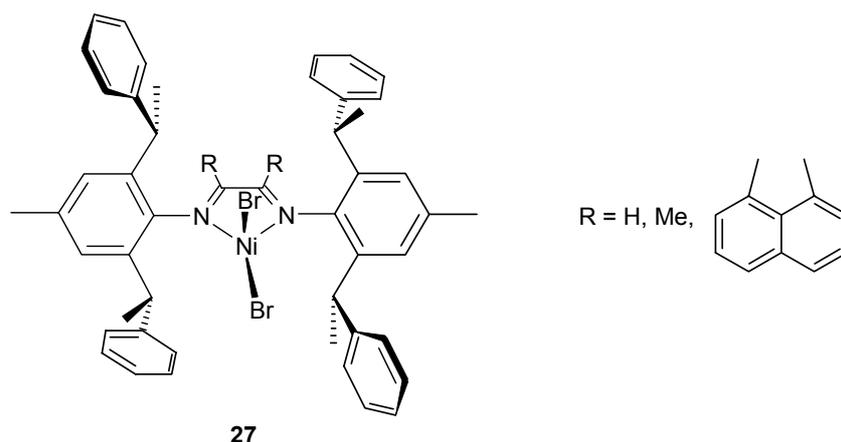


Abbildung 7.4 Von Coates *et al.* synthetisierter chiraler (α -Diimin)nickel-Katalysatoren zur isospezifischen Polymerisation von *trans*-2-Buten.

Der von Brookhart aufgrund dieser Ergebnisse vorgeschlagene Polymerisationsmechanismus ist in Abbildung 7.5 wiedergegeben.

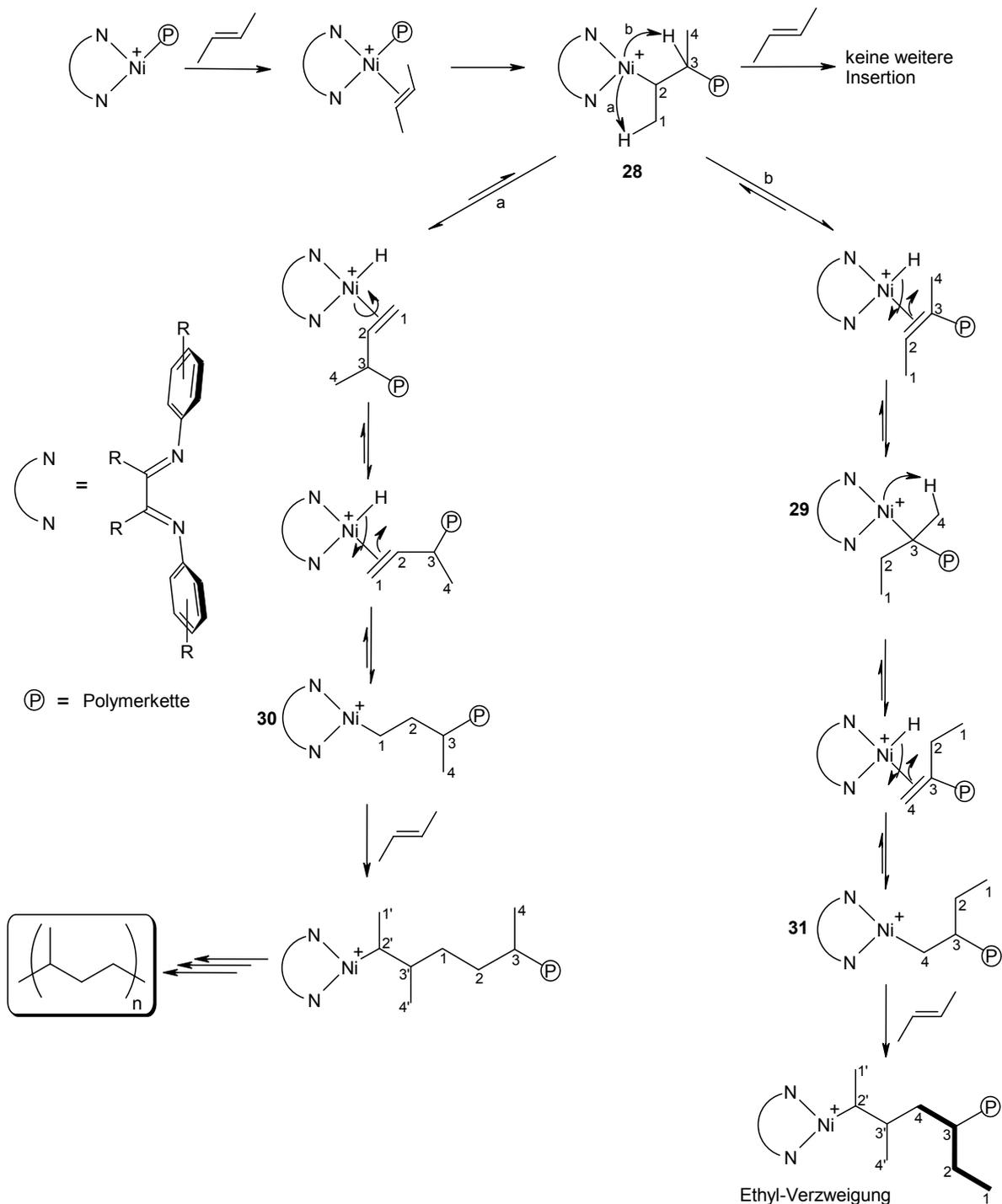


Abbildung 7.5 Von Brookhart vorgeschlagener Mechanismus der *trans*-2-Buten-Polymerisation mit (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren.

Zunächst erfolgt eine normale 2,3-Insertion des *trans*-2-Butens in die Polymerkette. Das entstehende zweifach substituierte Zwischenprodukt **28** kann kein weiteres Monomermolekül insertieren, da die sterische Abschirmung des katalytischen Zentrums zu hoch ist. Stattdessen erfolgt eine β -Hydrid-Eliminierung, und zwar entweder in Richtung des Kohlenstoffatoms C1

(**a** in Abb. 7.5) oder C3 (**b** in Abb. 7.5) des Zwischenprodukts. Anschließend erfolgt die Reinsertion unter Wanderung des Metallzentrums zu den Methylengruppen der insertierten Monomereinheit. Dieser Prozess des für Spätübergangsmetallkomplexe wohl bekannten *chain walkings* wurde bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben. *Chain walking* zum Kohlenstoffatom C1 (**30**) ergibt ein Polymer mit einer Methylgruppe an jedem dritten Kohlenstoffatom der Hauptkette, wie es im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Die auftretenden Ethylverzweigungen ergeben sich aus dem *chain walk* zu C4 (**31**). Beide Verzweigungstypen ergeben eine Verzweigung pro Monomereinheit und demnach 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen. Der *chain walk* zu C4 verläuft über ein energetisch ungünstiges Zwischenprodukt mit einem quartären Kohlenstoffatom (**29**). Daneben befindet sich der Verzweigungspunkt in diesem Fall näher am Metallzentrum und erschwert daher Koordination und Insertion weiterer Monomermoleküle. Beide Tatsachen erklären die im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbare geringere Anzahl von Ethylverzweigungen.

Trotzdem sich die *trans*-2-Buten-Polymere, die durch (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren hergestellt wurden, deutlich von den durch Monomerisierungs-polymerisation mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren erhaltenen unterscheiden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch in diesem Fall 1-Buten vor der Polymerisation gebildet wird. In welchem Umfang dies geschehen könnte, ist ebenfalls ungeklärt. Zum einen ließe sich das Auftreten von Ethylverzweigungen durch die Insertion von 1-Buten relativ einfach erklären. Zum anderen gelang es Fink *et al.* in den 1980er Jahren 1-Buten mit Aminobis-(phosphorano)nickel(0)-Komplexen zu Polymeren umsetzen, die eine vergleichbare Mikrostruktur wie die von Brookhart mit *trans*-2-Buten erhaltenen aufweisen (Abb. 7.6).^{228,229}

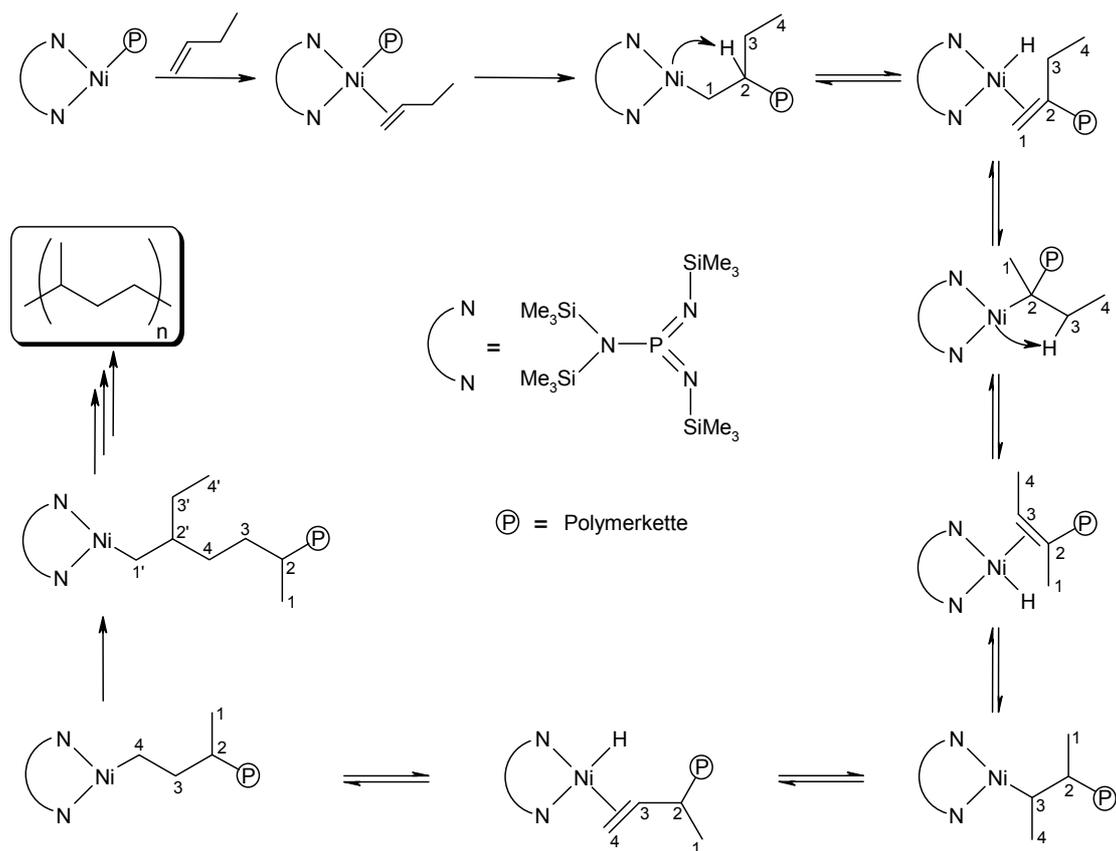


Abbildung 7.6 Von Fink *et al.* vorgeschlagener Mechanismus zur 2,ω-Polymerisation von 1-Buten mit einem Aminobis(phosphorano)Nickel(0)-Katalysator.

Der von Fink *et al.* postulierte Mechanismus dieser sogenannten 2,ω-Polymerisation stellt im Prinzip die Umkehrung der Bildung von Ethylverzweigungen bei der 2-Buten-Polymerisation dar. Auch hier erfolgt die Bildung über eine Zwischenstufe mit einem quartären Kohlenstoffatom.

Eine interessante Eigenschaft der von Brookhart beschriebenen Katalysatoren ist die Tatsache, dass sie lediglich in der Lage sind, *trans*-2-Buten zu polymerisieren, in der *cis*-2-Buten-Polymerisation aber vollkommen inaktiv sind. Diese Tatsache lässt sich über den von Brookhart formulierten Mechanismus nicht erklären. Durch kombinierte quantenmechanische und molekularmechanische Berechnungen der Übergangszustände der Insertion von *cis*- und *trans*-2-Buten konnten Milano *et al.* erste Anhaltspunkte für die Ursache dieses Verhaltens formulieren.²³⁰ Es zeigte sich, dass *cis*-2-Buten im Übergangszustand deutlich stärker mit dem Ligandengerüst des Katalysators und der wachsenden Polymerkette wechselwirkt als das *trans*-Isomer. Diese Wechselwirkungen führen zu einer höheren Energiebarriere im Falle der *cis*-2-Buten Insertion. Ob dies die alleinige Ursache ist bleibt abzuwarten.

7.2 Auswahl und Synthese des Katalysators

Die von Arndt-Rosenau bei Bayer Polymers durchgeführten Untersuchungen zur Identifikation von Leitstrukturen bei der Katalysatorsynthese für die *trans*-2-Buten-Polymerisation zeigten zum Teil überraschende Ergebnisse (Tab. 7.1). Substitutionsmuster am α -Diimin-Liganden, die im Falle der Ethen- und α -Olefin-Polymerisation die höchsten Aktivitäten und molaren Massen erzielen (sperrige Substituenten in *ortho*-Position der Anilinkomponente, voluminöse Brückensubstituenten),¹⁰⁷ erwiesen sich in der β -Olefin-Polymerisation als wenig geeignet.

Tabelle 7.1 Von Arndt-Rosenau durchgeführte *trans*-2-Buten-Polymerisationen unter Verwendung verschiedener (α -Diimin)nickeldibromid-Katalysatoren ([Ar-N=C(R)-C(R)=N-Ar]NiBr₂).

R =	Ar =	Aktivität a)	M _w [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n	T _g [°C]	Verzweig. CH / 1000 C
An	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	32.5	239000	1.4	-55	247
An	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	22.7	212000	1.4	-52	-
An	2-PhC ₆ H ₄	9.1	13000	1.4	-64	244
CH ₃	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	6.7	97000	1.1	-55	244
An	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	5.7	115000	1.2	-55	242
CH ₃	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	4.8	106000	1.2	-55	243
An	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	2.8	46000	1.4	-55	234
CH ₃	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	2.3	19000	1.1	-68	247
An	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	1.6	-	-	n.d.	244
CH ₃	2-PhC ₆ H ₄	1.1	7800	1.2	-70	238
CH ₃	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	0.9	-	-	-62.5	-

a) Aktivitäten in kg_{Pol}·mol_{Ni}⁻¹·h⁻¹.

Vielmehr zeigten Katalysatoren mit einer steifen aber sterisch nicht sehr anspruchsvollen Acenaphthendiimin-Brücke, sowie kleinen Substituenten in *ortho*-Position der *N*-Arylgruppen die besten Eigenschaften. Die Aktivitäten sind jedoch auch mit diesen Systemen immer noch klein im Vergleich zu denen der Ethen-Polymerisation. Für die im Umfang dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen wurde deshalb das bisher aktivste System [Ar-N=C(An)-C(An)=N-An]NiBr₂ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) **5** ausgewählt und synthetisiert.

Wie bereits von van Asselt *et al.* berichtet,¹⁰⁵ gelingt die bei den meisten α -Diimin-erfolgreiche direkte säurekatalysierte Kondensation des Acenaphthenchinons mit zwei

Äquivalenten 2,6-Dimethylanilin nicht. Der gewünschte Ligand wird daher in einer zweistufigen Reaktion über ein Nickel-Templat hergestellt (Abb. 7.7).

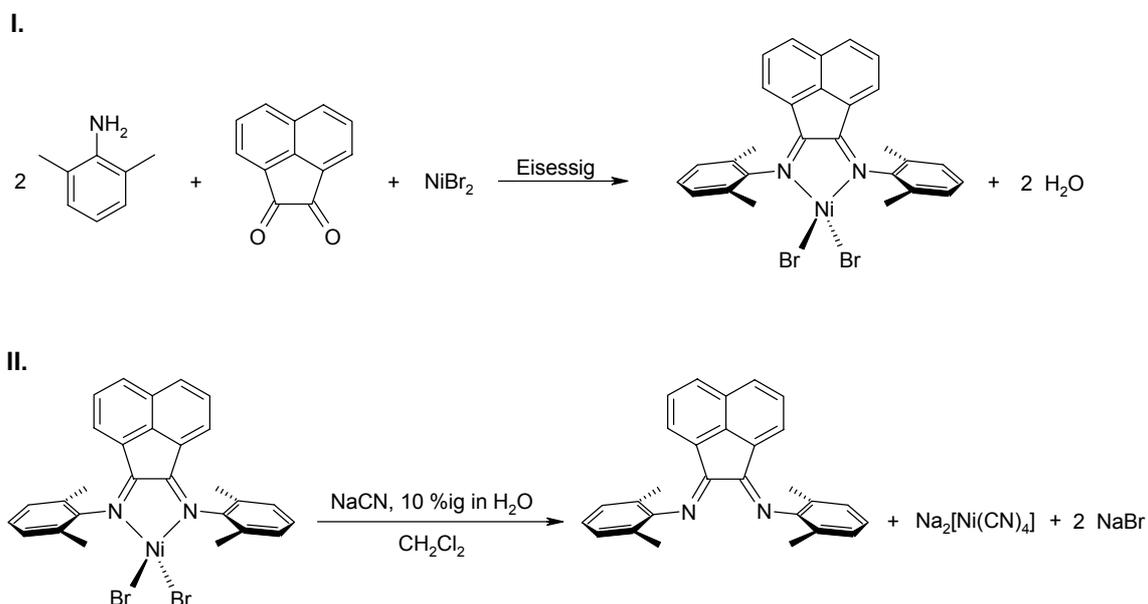


Abbildung 7.7 Darstellung von $[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) über ein Nickel-Templat.

Das in Schritt I. gebildete Zwischenprodukt ist mit dem gewünschten Endprodukt identisch. Es kann jedoch nicht vorausgesagt werden, in welchem Maße das während der Kondensation entstehende Wasser aus dem Produkt entfernt werden kann, oder ob es gar an das Nickel koordiniert. Aus diesem Grund wird das Nickel zunächst durch intensives Rühren mit einer wässrigen Natriumcyanid-Lösung als Tetracyanonickelat entfernt (Schritt II. in Abb. 7.7). Dies gestattet die zuverlässige Trocknung des Liganden vor der weiteren Umsetzung.

Als Nickel-Precursor für die Darstellung des Katalysators dient (Dimethoxyethan)-nickeldibromid. Das Dimethoxyethan wird in einer Ligandenaustauschreaktion durch das α -Diimin verdrängt (Abb. 7.8).^{101,103,226}

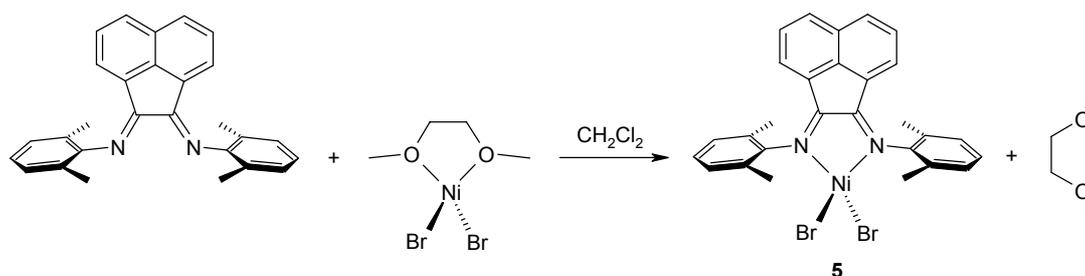


Abbildung 7.8 Ligandenaustauschreaktion zur Bildung des Katalysators $[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]\text{NiBr}_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) **5**.

Ni^{2+} -Ionen und Bromid-Anionen bewirken nur eine sehr schwache Ligandfeldaufspaltung. Der nichtaktivierte Katalysator ist daher als *high-spin*-Komplex paramagnetisch mit tetraedrischer Koordinationssphäre. Paramagnetische Ionen führen zu drastischen Verschiebungen der Signale bei der ^1H -NMR-Spektroskopie. Daneben ist die Löslichkeit in gängigen NMR-Lösungsmitteln gering. Dies erschwert die Charakterisierung des Produkts erheblich. In Abbildung 7.9 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Katalysators wiedergegeben.

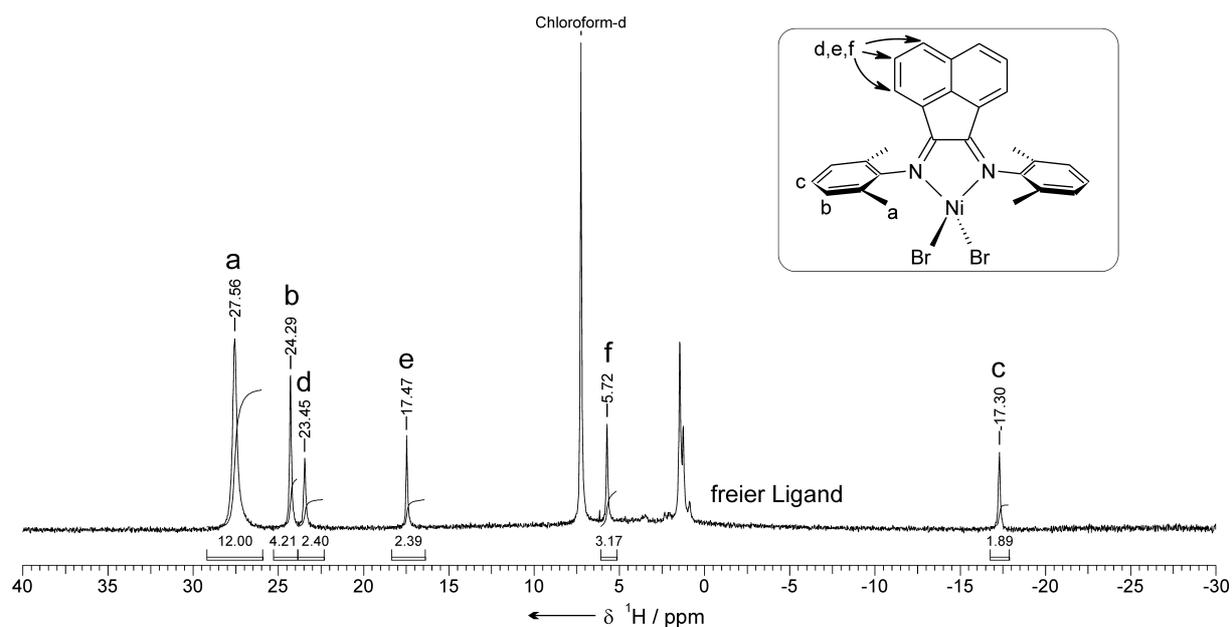


Abbildung 7.9 ^1H -NMR-Spektrum des verwendeten Katalysators **5** und Zuordnung der Signale.

Die Zuordnung der meisten Signale ist möglich.²³¹ Außerdem ist dem Spektrum zu entnehmen, dass unumgesetzter Ligand nur in geringer Menge vorhanden ist.

7.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Die von Brookhart²²⁶ und Coates²²⁷ beschriebenen Experimente zur *trans*-2-Buten-Polymerisation mit (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren wurden ausschließlich in Toluol durchgeführt. Dies erwies sich im Umfang der Arbeiten von Arndt-Rosenau als äußerst kompliziert. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind die verwendeten Katalysatorsysteme nicht nur polymerisationsaktiv, sondern auch gute Friedel-Crafts-Alkylatoren. Daher ließen sich zunächst nur oligomere Produkte des Toluols identifizieren, aber keine Polymere. Erst durch den Wechsel zu strikt aromatenfreien Reaktionsbedingungen wurden mit guten Ausbeuten die erwarteten Polymere erhalten.

Beim Vergleich der Polymerisationseigenschaften, insbesondere der Aktivitäten, ist die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel zu berücksichtigen. Im Bereich der Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle wurden bereits intensive Untersuchungen des Einflusses der Polarität des Lösungsmittels auf die Aktivität durchgeführt.²³²⁻²³⁴ Es zeigte sich, dass die Aktivität mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels deutlich ansteigt. Diese Ergebnisse sollten in ähnlicher Form auch für Nickel-Katalysatoren gelten. Das als Lösungsmittel eingesetzte *n*-Hexan ist unpolar und sollte daher zu geringeren Aktivitäten führen als das von Brookhart verwendete Toluol. Quantitative Vergleiche sind auch wegen der stark verschiedenen übrigen Versuchsparameter nur schwer möglich.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Methylaluminoxan (MAO) in aliphatischen Lösungsmitteln, also auch im verwendeten Reaktionsmedium *n*-Hexan, wurde für alle Polymerisationen modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO) eingesetzt, in dem etwa 30% der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt sind. Das als Lösung in *n*-Heptan kommerziell erhältliche MMAO wurde direkt zur Polymerisation eingesetzt.

Die Wahl des richtigen Verhältnisses von Katalysator und Cokatalysator hat entscheidenden Einfluss auf die Aktivität und die Eigenschaften der gebildeten Polymere. Bei zu niedrigen Aluminium/Nickel-Verhältnissen wird der Katalysator eventuell nicht vollständig aktiviert. Daneben kann die Scavengerwirkung des Cokatalysators bei zu geringen Konzentrationen beeinträchtigt sein. Dies spielt insbesondere bei der Verwendung nicht weiter aufgereinigter Monomere, wie in dieser Arbeit der Fall, eine große Rolle. Zu hohe Aluminium/Nickel-Verhältnisse bewirken eine zunehmende Übertragung der wachsenden Polymerkette auf den Cokatalysator. Dies äußert sich in einem drastischen Einbruch der molaren Massen der Polymere und einem Rückgang der Aktivität. In Vorversuchen zeigte sich, dass das optimale Aluminium/Nickel-Verhältnis bei etwa 250 liegt. Dieses Verhältnis wurde für alle durchgeführten Polymerisationen beibehalten. In Verbindung mit den hohen Katalysatorkonzentrationen ergeben sich sehr hohe Cokatalysator-Konzentrationen. Die in den Monomeren enthaltenen restlichen polaren Verunreinigungen sollten daher das Aluminium/Nickel-Verhältnis nicht deutlich verändern. Die Verwendung anderer Cokatalysatoren ist ebenfalls möglich und wurde von Arndt-Rosenau untersucht. Besonders hohe Umsätze liefert Ethylaluminiumsesquichlorid (EASC), allerdings sind die molaren Massen der erhaltenen Polymere deutlich kleiner. Die hier aufgeführten Polymerisationen beschränken sich aus diesem Grund auf MMAO als Cokatalysator.

(α -Diimin)-nickel(II)-Komplexe sind in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Die sonst für Stammlösungen verwendeten Lösungsmittel Fluorbenzol, bzw. 1,4-Difluorbenzol scheiden aufgrund der aromatenfreien Reaktionsbedingungen aus. Der Katalysator wurde deshalb als Suspension in Chloroform zur Polymerisation eingesetzt. Die sehr feinkristalline Konsistenz des Katalysators lässt eine homogene Suspendierung und damit das Einbringen gleichmäßiger Katalysatormengen in den Reaktor zu.

Beide Monomergase weisen vergleichsweise hohe Siedepunkte auf (*trans*-2-Buten: $T_s = 0.88\text{ °C}$, 1-Buten: $T_s = -6.25\text{ °C}$) und sind daher leicht zu verflüssigen. Das Einwiegen der Gase im verflüssigten Zustand erleichtert und beschleunigt das Einstellen der gewünschten Monomerkonzentration im Reaktor. Durch die Umkondensation werden die Gase gereinigt. Auf eine weitere Reinigung, beispielsweise durch Leiten über eine Oxisorp-Patrone, wurde verzichtet. Der Restwassergehalt wird in den Produktdatenblättern mit $< 10\text{ ppm}$ angegeben und ist damit ausreichend gering. Die genaue Zusammensetzung der Monomere wurde gaschromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2 Zusammensetzung der Monomergase ermittelt über Gaschromatographie.

Komponente	<u><i>trans</i>-2-Buten</u>	<u>1-Buten</u>
	Anteil [mol-%]	Anteil [mol-%]
<i>trans</i> -2-Buten	99.55	0.03
1-Buten	< 0.01	99.72
<i>cis</i> -2-Buten	0.04	< 0.01
n-Butan	0.23	0.03
<i>iso</i> -Butan	0.16	0.03
<i>iso</i> -Buten	< 0.01	0.17
1,3-Butadien	0.02	0.02

Von den aufgeführten Verunreinigungen ist insbesondere das 1,3-Butadien von Interesse. Es stellt für die verwendeten (α -Diimin)nickel-Komplexe ein wirksames Katalysatorgift dar, da es dauerhaft an das Nickel koordiniert ohne insertiert zu werden oder den α -Diimin-Liganden verdrängt. Die Konzentration ist jedoch mit 0.02 mol-% ausreichend gering.

In Tabelle 7.3 sind die verwendeten Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 7.3 Polymerisationsbedingungen für die *trans*-2-Buten- bzw. 1-Buten-polymerisation.

Polymerisationsbedingung	
Katalysator-Konzentration	$2.3 - 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Cokatalysator-Konzentration	$5.8 - 11.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Al}} \cdot \text{l}^{-1}$
Al/Ni-Verhältnis	250
<i>trans</i> -2-Buten-/1-Buten-Konzentration	$< 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 4.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ^{a)}
Polymerisationsdauer	$0.5 - 8.0 \text{ h}$ ^{b)}
Polymerisationstemperatur	Raumtemperatur
Lösungsmittel	<i>n</i> -Hexan
Lösungsmittelvolumen	100 ml

^{a)} Werte für die Experimente der Konzentrationsreihen. Für die Zeit/Umsatz-Experimente wurden *trans*-2-Butenkonzentration zwischen 1.5 und $1.6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gewählt.

^{b)} Die Polymerisationsdauer der Konzentrationsreihenexperimente betrug 4.0 h .

Alle Polymerisationen wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit mindestens zweimal durchgeführt.

7.4 Konzeption und Installation der Polymerisationsapparatur

Die Polymerisationsapparatur sollte die parallele Durchführung mehrerer Experimente gestatten. Zu diesem Zweck wurden bei Bayer Polymers mehrere Reaktoren konstruiert, die mit einer QuickConnect-Kupplung der Firma Swagelok ausgestattet sind (Abb. 7.10).

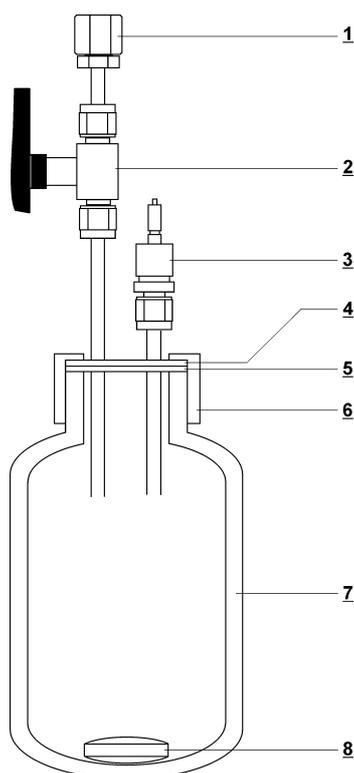


Abbildung 7.10 Schematische Darstellung eines für die Polymerisationsexperimente eingesetzten Reaktors. 1) Septum zum Einspritzen der Katalysatorlösung, 2) 2-Wege-Ventil, 3) Swagelok QuickConnect-Kupplung, 4) Edelstahldeckelplatte, 5) Teflondichtscheibe, 6) Kunststoffschraubring, 7) Reaktorgefäß, 8) Magnetührstäbchen.

Diese Kupplung (3) gestatten die schnelle Befüllung der Reaktoren mit Lösungsmittel, Cokatalysator und Monomer. Die Reaktoren wurden freundlicherweise von Bayer Polymers zur Verfügung gestellt. Das 300 ml Reaktorgefäß (7) aus Borosilikatglas erlaubt Arbeitsdrücke bis 3 bar. Es wird über einen Kunststoffschraubring (6) druckdicht mit der Deckelplatte (4) verbunden. Als Dichtung dient eine Teflonscheibe (5). Dichtigkeitsprobleme machten die Konstruktion neuer Deckelplatten notwendig. Neben der QuickConnect-Kupplung ist die Deckelplatte mit einem 2-Wege-Ventil (2) ausgestattet. Über ein aufgeschraubtes Septum (1) kann auf diesem Weg die Katalysatorsuspension ohne Druckverlust eingespritzt werden. Die Durchmischung der Reaktionslösung erfolgt über ein Magnetührstäbchen (8).

Die Reaktoren besitzen keinen Temperiermantel, alle Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Angesichts der vergleichsweise niedrigen Aktivitäten der verwendeten Katalysatorsysteme kann von isothermen Reaktionsbedingungen ausgegangen werden.

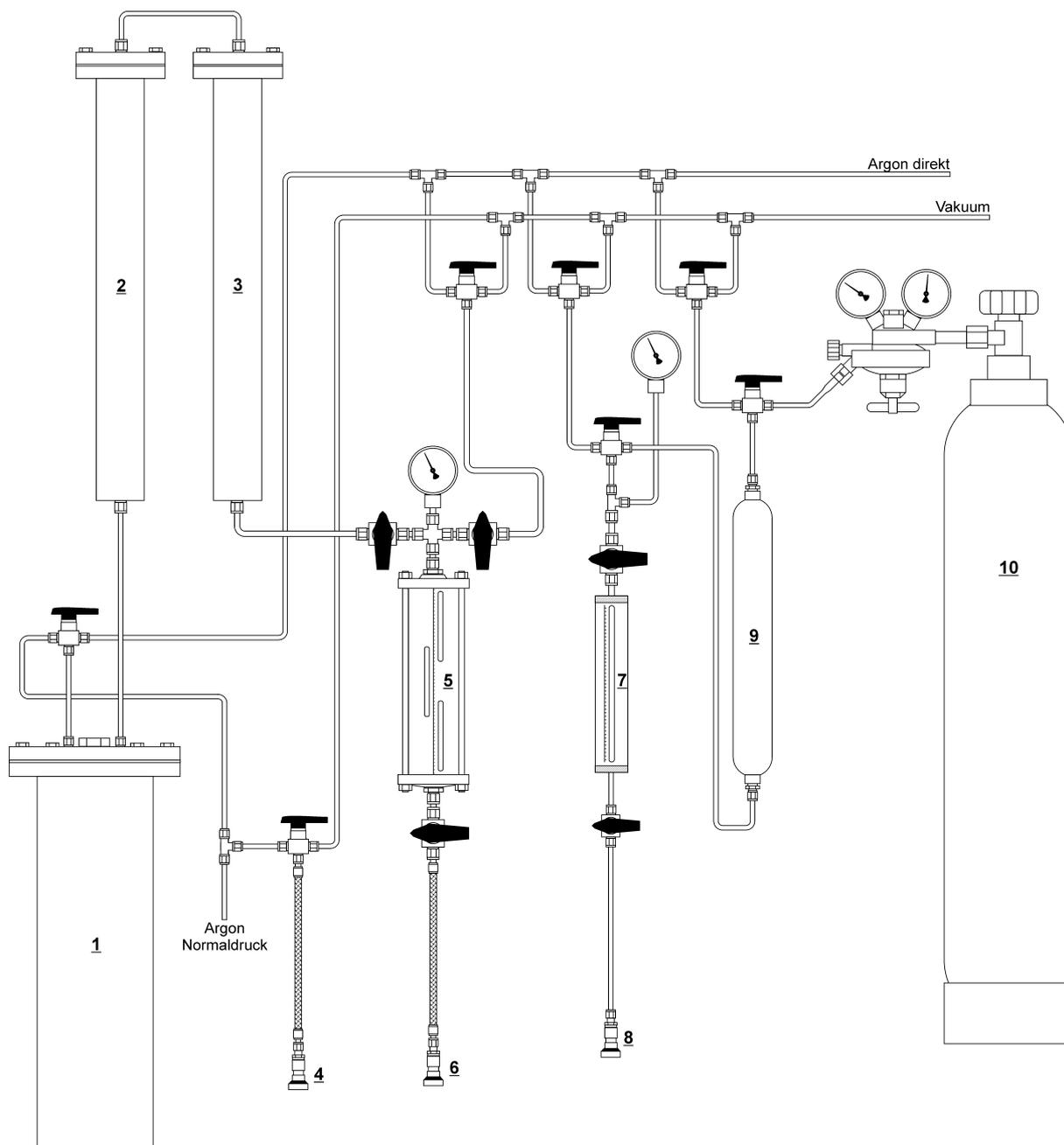


Abbildung 7.11 Anlage zur Befüllung der Reaktoren für die *trans*-2-Buten- bzw. 1-Buten-Polymerisation. 1) Hexan-Vorratstank, 2) Reinigungssäule gefüllt mit Molsieb 4 Å, 3) Reinigungssäule gefüllt mit Cu-Katalysator R3-11 von BASF, 4) QuickConnect-Kupplung zum Anschluss des Reaktors an Argon Normaldruck und Vakuum, 5) *n*-Hexan-Druckbürette, 6) QuickConnect-Kupplung zum Befüllen des Reaktors mit Hexan, 7) *trans*-2-Buten- bzw. 1-Buten-Druckbürette, 8) QuickConnect-Kupplung zum Befüllen des Reaktors mit verflüssigtem Monomergas, 9) Lecture-Bottle zum Einkondensation des Monomergases, 10) Gasdruckflasche mit *trans*-2-Buten bzw. 1-Buten.

Die Befüllung der Reaktoren mit Lösungsmittel und Monomer erfolgte über Druckbüretten, die ebenfalls von Bayer Polymers zur Verfügung gestellt wurden. Die gesamte Polymerisationsanlage ist in Abbildung 7.11 schematisch wiedergegeben. Vortrocknetes und entgastes Hexan wird mit Argonüberdruck aus dem Vorratstank 1 über zwei Säulen (3, 4) in die Druckbürette 5 geleitet. Die Säulen sind zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren mit Molsieb 3 Å bzw. dem Cu-Katalysator R3-11 von BASF befüllt. Aus der Bürette kann die gewünschte Menge *n*-Hexan über die QuickConnect-Kupplung 6 in die Reaktoren eingebracht werden. Die Feststellung der exakten Menge des *n*-Hexans erfolgt nach Ablassen des Argonüberdrucks durch Auswiegen der Reaktoren auf einer Feinwaage. Diese Methode ist wesentlich genauer als das sonst verwendete volumetrische Verfahren.

Das Monomergas wird aus der Vorratsflasche 10 zunächst in eine Lecture-Bottle 9 umkondensiert. Zu diesem Zweck kann die Lecture-Bottle mit einem Kühlbad versehen werden. Als Kühlmedium dient ein Ethanol/Flüssigstickstoff-Gemisch von -60 °C. Das verflüssigte Monomer wird anschließend mit Argonüberdruck in die Bürette 7 überführt. Aus ihr kann die gewünschte Menge Monomer über die QuickConnect-Kupplung 8 in die Reaktoren gefüllt werden. Die exakte Monomermenge wird ebenfalls durch Auswiegen festgestellt. Zum Evakuieren, sowie zum Einbringen von Cokatalysator- und Katalysatorlösung wird der Reaktor an die QuickConnect-Kupplung 4 angeschlossen.

Der gesamte Füllvorgang verläuft auf diese Weise zügig, es entstehen keine Zeitverluste durch den Ausheizvorgang oder die Polymerisation selbst. Dies ist angesichts der teils langen Polymerisationsdauern von besonderem Vorteil.

7.5 Ergebnisse der Zeit/Umsatz-Experimente

Zunächst wurden Zeit/Umsatz-Experimente durchgeführt, um zu kontrollieren, wie langzeitstabil die aktivierten Katalysatoren sind. Außerdem gestatteten diese Experimente eine Aussage darüber, inwieweit die von Arndt-Rosenau erhaltenen Ergebnisse mit der im Umfang dieser Arbeit konstruierten Polymerisationsanlage reproduzierbar sind. Die Polymerisationsdauer wurden zwischen 30 min und 8 h variiert, während die anderen Versuchparameter konstant gehalten wurden. Die Auswirkungen auf Verzweigungsdichte, Mikrostruktur, molare Masse, Polydispersität und Glasübergangstemperatur der erhaltenen Polymere wurden untersucht. Eine tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse findet sich in Anhang C.

7.5.1 Umsätze und Aktivitäten

In Abbildung 7.12 ist der Umsatz des eingesetzten *trans*-2-Butens in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer dargestellt.

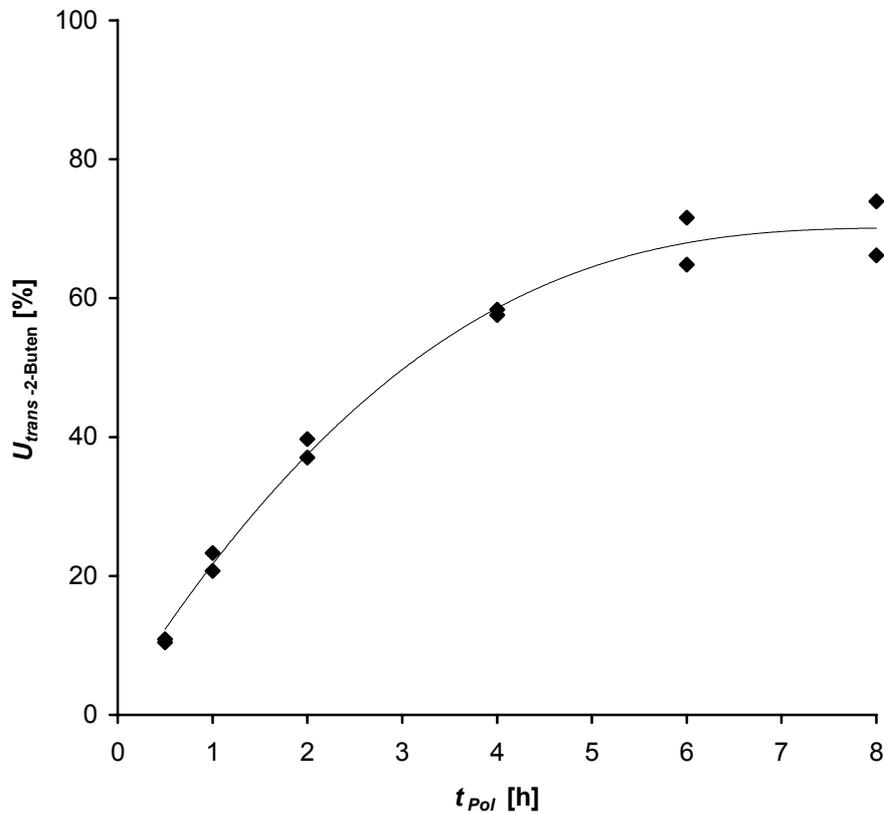


Abbildung 7.12 Umsatz des *trans*-2-Butens als Funktion der Polymerisationsdauer.

Nach der Aktivierung des Katalysators steigt der Umsatz stark an, um mit fortschreitender Polymerisationsdauer gegen einen Grenzwert bei etwa 70% zu gehen. Für dieses Verhalten sind mehrere Ursachen verantwortlich. Zum einem ist anzunehmen, dass der Katalysator im Verlauf der Polymerisation zunehmend deaktiviert. Allerdings ist auch nach 8.0 h Polymerisationsdauer noch ein leichter Anstieg des Umsatzes zu beobachten, was darauf hindeutet, dass das Katalysatorsystem eine vergleichsweise hohe Langzeitstabilität aufweist. Außerdem führt der hohe Umsatz in Verbindung mit den hohen molaren Massen zu einer deutlichen Viskositätszunahme der Polymerisationslösung. Dies erschwert die Diffusion des Monomers zu den aktiven Zentren des Katalysators. Hauptursache dürfte jedoch die zunehmende Verarmung der Reaktionslösung an Monomer bei Erreichen derart hoher Umsätze sein. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Experimente ist insbesondere bei kurzen

Polymerisationsdauern sehr gut. Die von Arndt-Rosenau ermittelten Umsatzwerte werden mit guter Übereinstimmung bestätigt.

7.5.2 Verzweigungsdichte und Mikrostruktur

Die von Brookhart *et al.* beschriebenen *trans*-2-Buten-Polymere weisen 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen auf.²²⁶ Die Bestimmung dieser Verzweigungsdichte erfolgte über die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der jeweiligen Polymere. Abbildung 7.13 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum eines im Umfang dieser Arbeit hergestellten *trans*-2-Buten-Polymers.

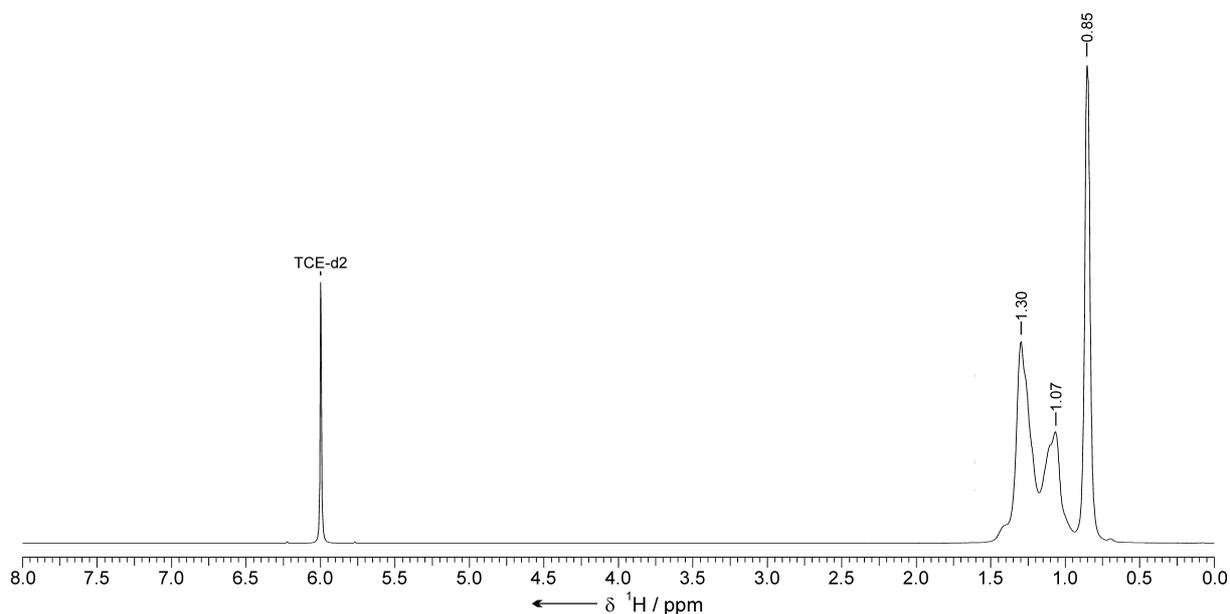


Abbildung 7.13 ¹H-NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten Poly(*trans*-2-buten)s.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der Protonen von Methin-, Methylen- und Methylgruppen als breite, ineinanderlaufende Peaks zu erkennen. Eine zuverlässige Bestimmung der Verzweigungsdichte ist nur durch Dekonvolution der Signale zu erreichen. Sie erwies sich dennoch als schwierig und relativ schlecht reproduzierbar. Des Weiteren sind aus den ¹H-NMR-Spektren keine Aussagen über die Mikrostruktur der Polymere möglich. Deshalb erfolgte die Bestimmung der Verzweigungsdichte und der Mikrostruktur der Polymere ausschließlich über die ¹³C-NMR-Spektren der Polymere.

Zur Bestimmung der Verzweigungsdichte ist es nötig, die Natur jedes einzelnen Signals bzw. jeder Signalgruppe zu kennen. Zu diesem Zweck wurden ¹³C-DEPT-NMR-Spektren aufgenommen (DEPT = Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer). Die spezielle

Pulsfolge bei DEPT-Experimenten erlaubt eine eindeutige Signalzuordnung in der Weise, dass Methyl- und Methingruppen positive Signale, Methylengruppen dagegen negative Signale erzeugen. Signale quartärer C-Atome sind in DEPT-Spektren nicht zu beobachten. Abbildung 7.14 zeigt das DEPT-Spektrum eines im Umfang dieser Arbeit hergestellten *trans*-2-Buten-Polymers.

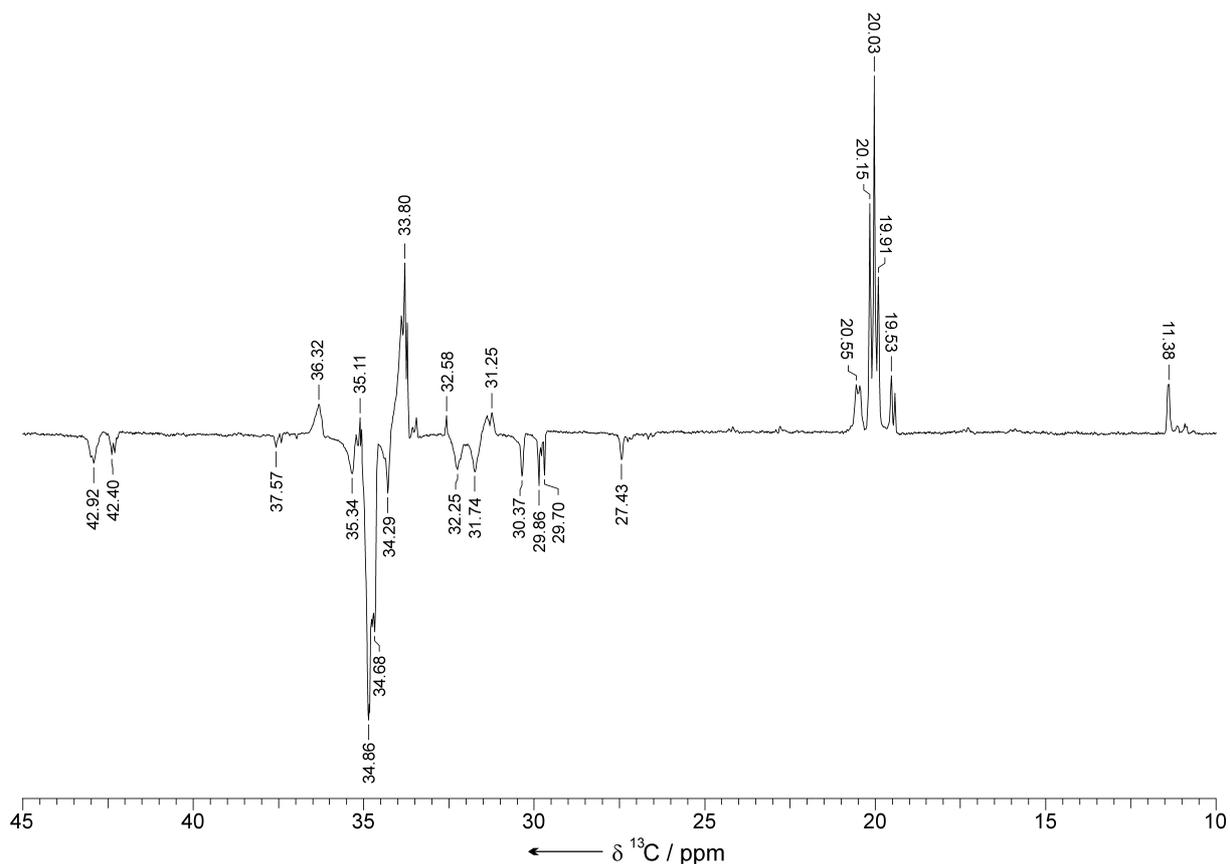


Abbildung 7.14 ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten *trans*-2-Buten-Polymers.

In der Literatur wird seit langem über die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von hochverzweigten Polyethenen niedriger Dichte berichtet.^{197,235-237} Insbesondere die Arbeiten von Galland *et al.* über verzweigten Polyethene, die mittels $[\eta^3\text{-Methallyl}(\alpha\text{-diimin})\text{nickelhexafluorophosphat-Katalysatoren}$ hergestellt wurden (Abschnitt 6.4.2), sind für die Bestimmung der Mikrostruktur von *trans*-2-Buten-Polymeren relevant.¹⁹⁶ Daneben wurden mit den Programmen CNMR von ACD Labs, sowie ChemNMR von CambridgeLabs ^{13}C -NMR-Spektren von Kettensegmenten simuliert, die den zu erwartenden Mikrostrukturen entsprachen. Die Gesamtheit dieser Daten erlaubte die Zuordnung der meisten Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 7.15).

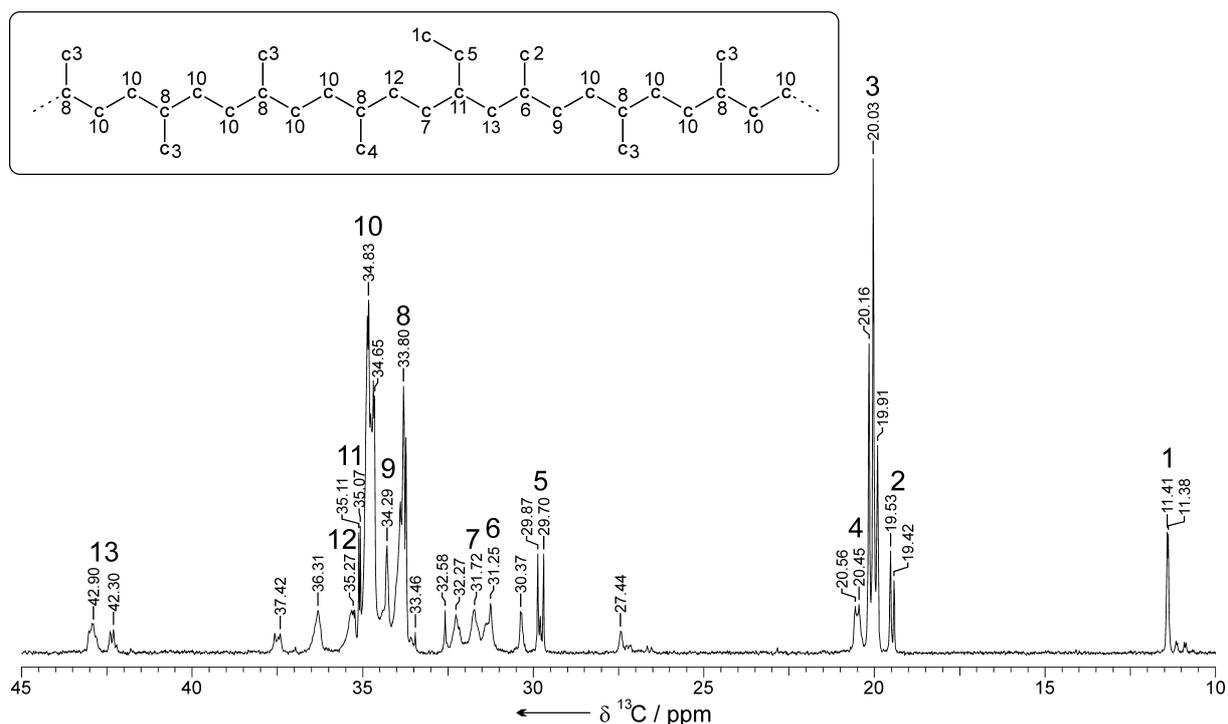


Abbildung 7.15 ^{13}C -NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten *trans*-2-Buten-Polymers und die Zuordnung der Signale nach Galland *et al.* (Tabelle 6.5).¹⁹⁶

Im Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass ausschließlich Methylsignale aus Methylverzweigungen selbst (2, 3, 4), sowie in geringerem Umfang aus Ethylverzweigungen (1) nachzuweisen sind. Längerkettige Verzweigungen treten nicht auf. Der Methylsignalbereich ist demnach sehr übersichtlich. Der Methylen- und Methinsignalbereich ist deutlich komplexer, jedoch lässt sich auch hier ein Großteil der Signale der in Abb. 7.15 aufgeführten Kettenstruktur zuordnen. Für die nicht zugeordneten Signale reichen die Inkrementsysteme der Programme nicht mehr aus, um eindeutige Aussagen zu treffen.

Die chemische Verschiebung des Methylsignals bei 20.03 ppm entspricht der eines Strukturelements, in dem zwei Methylverzweigungen durch zwei Methyleinheiten voneinander getrennt sind. Die Mikrostruktur ist folglich mit den von Brookhart beschriebenen identisch. Aus den von Galland *et al.* erhaltenen Daten geht hervor, dass Methylsignale nicht oberhalb von 21 ppm und Methinsignale nicht unterhalb von 32 ppm auftreten. Es kommt also nicht zu einer Überlappung von Methyl- und Methinbereich. Mit Hilfe dieser Zuordnung und den ^{13}C -NMR-DEPT-Spektren ist es möglich, Integrationsbereiche im Spektrum zu formulieren, die ausschließlich Methyl-, Methylen- und Methinsignalen entsprechen (Abb.7.16).

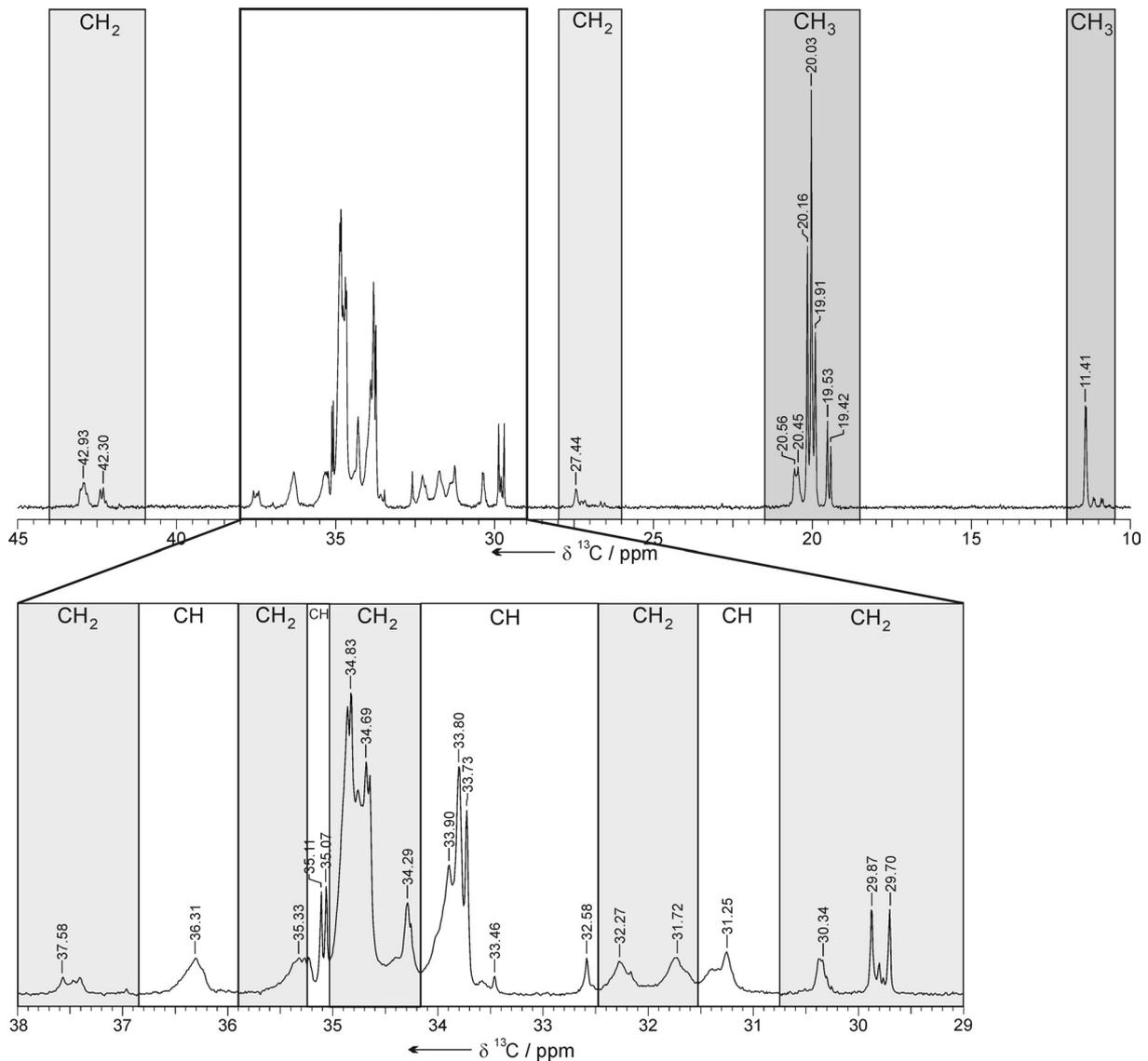


Abbildung 7.16 Aufteilung des ^{13}C -NMR-Spektrums in Integrationsbereiche zur Berechnung der Verzweigungsdichte des Polymers.

Prinzipiell weist jede Verzweigung, unabhängig von ihrer Länge, einen Verzweigungspunkt (Methinkohlenstoffatom) und eine Endgruppe (Methylkohlenstoffatom) auf. Die Angabe der Verzweigungsdichte damit kann sowohl über das Integral aller Methinsignale als auch über das Integral der Methylsignale erfolgen. In Abbildung 7.17 sind die über beide Methoden bestimmten Verzweigungsdichten als Funktion der Polymerisationsdauer wiedergegeben.

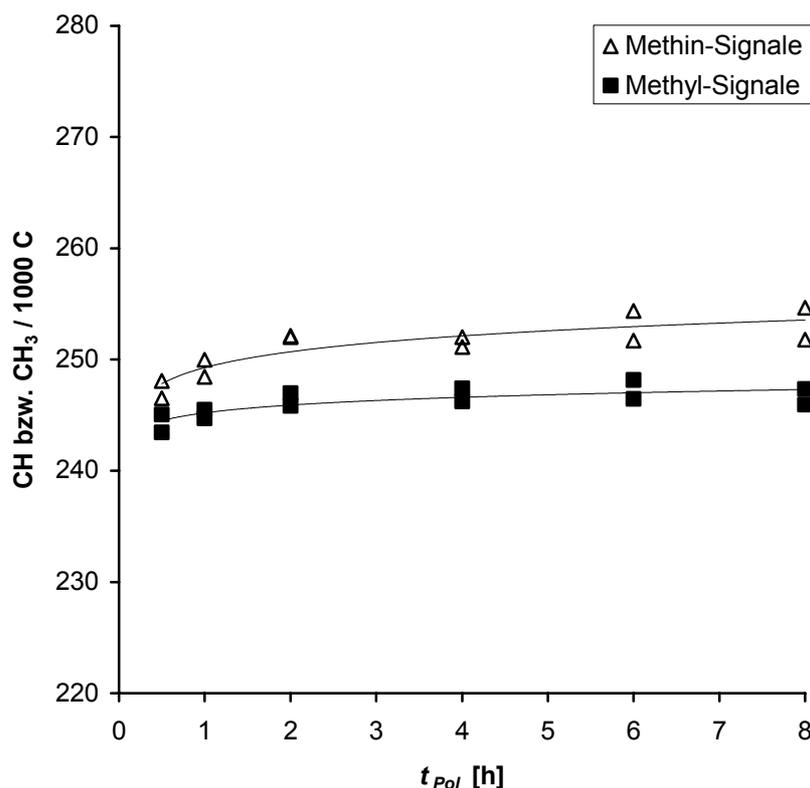


Abbildung 7.17 Über das Integral der Methin- bzw. Methyl-Signale berechnete Verzweigungsdichten als Funktion von der Polymerisationsdauer.

Die Verzweigungsdichte ist nahezu unabhängig von der Polymerisationsdauer. Lediglich bei Polymerisationsdauern unter 2 h ist eine etwas geringere Verzweigungsdichte zu beobachten, wobei die Abweichungen in Bereich der Messgenauigkeit des NMR-Spektrometers liegen. Die zu erwartenden 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen werden durch die Integrale des Methin-Bereichs bemerkenswert gut bestätigt. Die aus den Methyl-Signalen bestimmte Verzweigungsdichte liegt nur geringfügig darunter. Sie sollten die zuverlässigeren Ergebnisse liefern, da die Methyl-Signale im Gegensatz zu den Methinsignalen im Spektrum isoliert auftreten. Die Reproduzierbarkeit der Einzelwerte ist sehr gut.

Aus den Integralen der Methylsignale ist es ebenfalls möglich, das Verhältnis von Methyl- zu Ethylverzweigungen zu berechnen. In Abbildung 7.18 ist der Anteil der Ethylverzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte dargestellt.

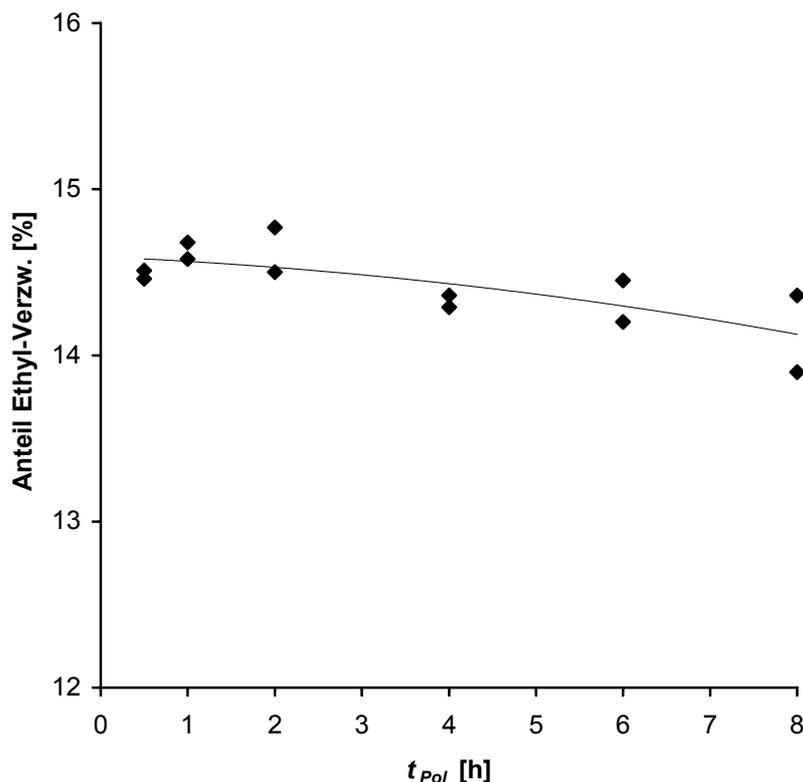


Abbildung 7.18 Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer.

Der Anteil der Ethylverzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte liegt recht konstant bei 14 - 15% und nimmt zu langen Polymerisationsdauer nur sehr wenig ab. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist auch hier gut. Der Wert des Ethylverzweigungsanteils erscheint recht hoch, etwa jede siebte Verzweigung wäre demnach eine Ethylverzweigung. Von Brookhart *et al.* werden keine exakten Angaben zum Anteil der Ethylverzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte gemacht, jedoch liegt er für alle Polymere unter 10%.²²⁶ Der von Coates *et al.* für die isospezifische *trans*-2-Buten-Polymerisation eingesetzte chirale Katalysator (Abb. 7.4) erzeugt interessanterweise Polymere, die keine Ethylverzweigungen aufweisen.²²⁷ Für die Verzweigungsdichte spielt das Verhältnis zwischen Methyl- und Ethylverzweigungen keine Rolle, da je Formeleinheit des Monomers in beiden Fällen eine Verzweigung gebildet wird.

Durch die ¹³C-NMR-Spektren der Polymere ist auch eine Aussage über die Taktizität der Polymere möglich. Die relative Konfiguration der Methylverzweigungen äußert sich unter den verwendeten Messbedingungen in einer Aufspaltung des Methylsignals bei 20.03 ppm

auf Triadenniveau. Die somit möglichen vier Triaden $[mm]$ (isotaktisch), $[mr + rm]$ und $[rr]$ (syndiotaktisch) lassen sich den in Abbildung 7.19 gezeigten drei Signale zuordnen.

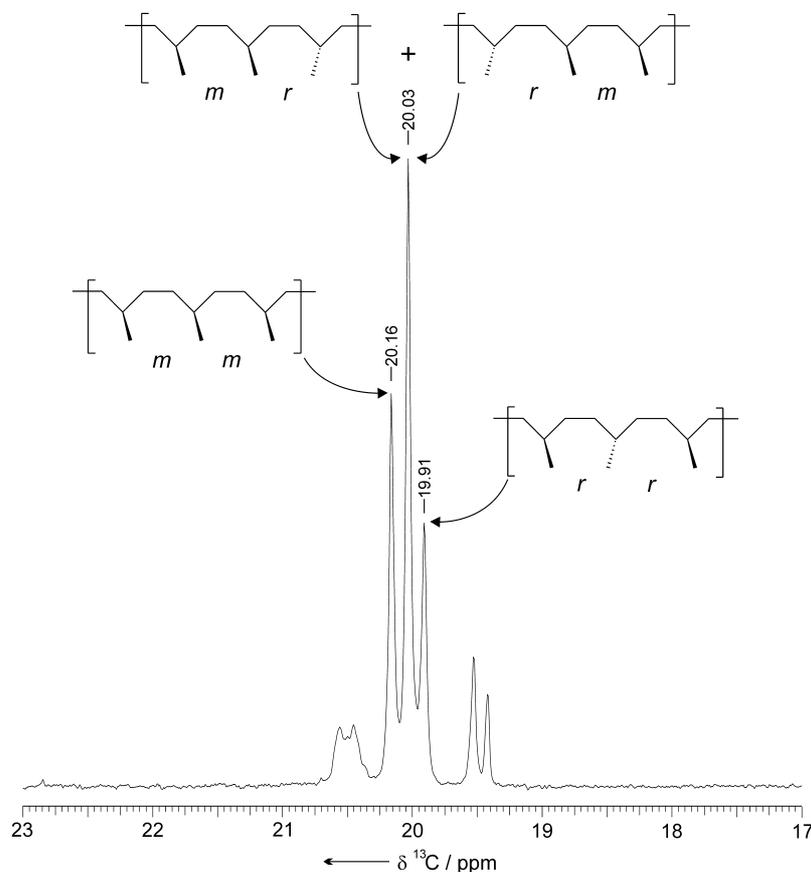


Abbildung 7.19 Aufspaltung des Methylsignals bei 20.03 ppm in drei Untersignale und die Zuordnung zur $[mm]$ -, $[mr + rm]$ - und $[rr]$ -Triade.

Die Aufspaltung des Methylsignals beträgt für alle Polymere etwa 13 Hz und liegt damit zwischen der Aufspaltung von Polypropylen²³⁸ (circa 80 Hz, eine Methylen-Einheit weniger zwischen zwei Methylverzweigungen) und der von streng alternierenden Ethen/Propen-Copolymeren²³⁸ (circa 4 Hz, eine Methylen-Einheit mehr zwischen zwei Methyl-Verzweigungen). Auch die anderen Signale werden durch die relative Konfiguration der benachbarten Verzweigungen in Untersignale aufgespalten, jedoch ist eine eindeutige Zuordnung wie im Falle des Methylsignals bei 20.03 ppm aufgrund der komplexeren Struktur nur schwer möglich.

Da der verwendete Katalysator homotope Koordinationsseiten aufweist, sollte auch hier keine *enantiomorphic-site*-Kontrolle zu beobachten sein. Darüber hinaus ist das disubstituierte γ -Kohlenstoffatom der wachsenden Polymerkette ausreichend weit vom katalytischen Zentrum entfernt, um keine *chain-end*-Kontrolle auszuüben. Aus diesen Gründen werden

ataktische Polymere erwartet. In diesem Fall sollten die Triaden in einem Verhältnis von $[mm]:[mr + rm]:[rr] = 1:2:1$ auftreten. In Abbildung 7.20 ist der Anteil der isotaktischen $[mm]$ -Triade als Funktion der Polymerisationsdauer dargestellt.

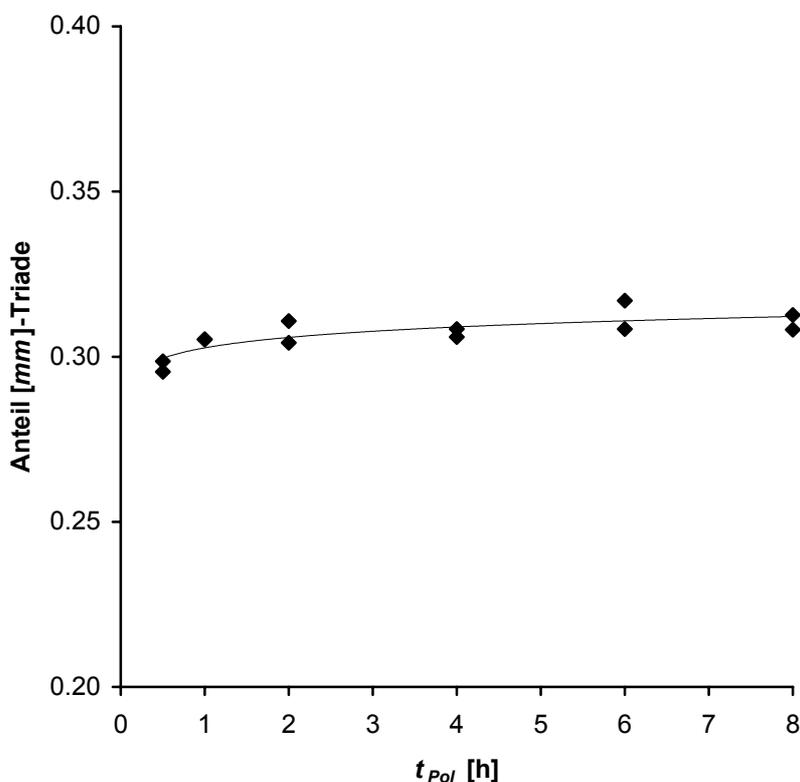


Abbildung 7.20 Anteil der $[mm]$ -Triade in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer.

Im Falle eines völlig ataktischen Polymers wäre ein Anteil der isotaktischen $[mm]$ -Triade von 0.25 zu erwarten. Die gemessenen Werte liegen mit 0.30 bis 0.31 nur geringfügig über diesem Wert, sodass man von nahezu ataktischen Polymeren ausgehen kann. Der Anteil der $[mm]$ -Triade ist nahezu unabhängig von der Polymerisationsdauer, die Reproduzierbarkeit der Werte sehr gut. Im Gegensatz zu den hier erhaltenen Daten ermöglichen die von Coates *et al.* beschriebenen chiralen (α -Diimin)nickel-Katalysatoren bei tiefen Polymerisationstemperaturen $[mm]$ -Triaden-Anteile bis 0.64.²²⁷ Diese Polymere sind moderat isotaktisch und teilkristallin.

Zur Abschätzung des Einflusses des Nuclear-Overhauser-Effekts wurden auch hier vereinzelt ^{13}C -IGated-NMR-Spektren aufgenommen (IGated = Inverse Gated Decoupling). Die besondere Pulsfolge bei der IGated-Entkopplung ermöglicht die Unterdrückung des NOE und

die Berechnung unverfälschter Integrale. Abbildung 7.21 zeigt das ^{13}C -IGated-NMR-Spektrum eines *trans*-2-Buten-Polymers.

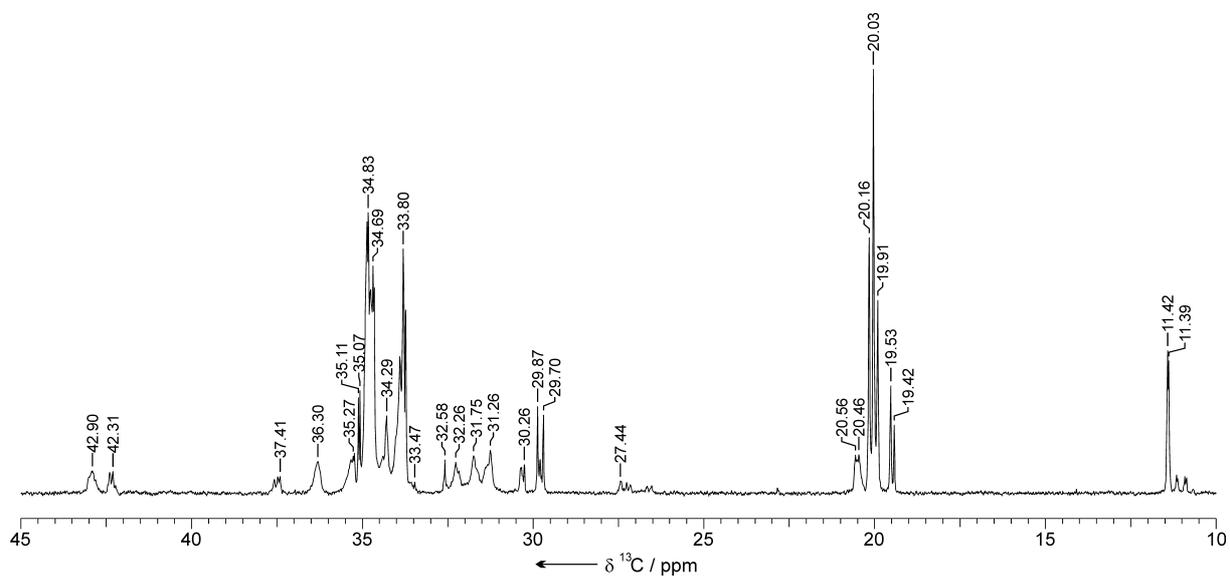


Abbildung 7.21 ^{13}C -IGated-NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten Poly(*trans*-2-buten)s.

Ein Vergleich der Verzweigungsdichten und Mikrostrukturen, berechnet aus dem breitbandenkoppelten und dem IGated-Spektrum, ist in Tabelle 7.4 für ein Polymer exemplarisch wiedergegeben.

Tabelle 7.4 Vergleich der Verzweigungsdichten und Mikrostrukturdaten eines *trans*-2-Buten-Polymers, bestimmt über ^1H -breitband- bzw. IGated-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Polymer	Entkopplung	CH / 1000 C	CH ₂ / 1000 C	CH ₃ / 1000 C	Anteil Et [%]	[mm]
jk295	^1H -breitband	251.1	501.5	247.4	14.36	0.305
jk295	IGated	248.4	491.3	260.3	19.00	0.306

Bei der Betrachtung der Verzweigungsdichten ist die Abweichung der Methin- bzw. Methylen-Integrale mit 1% bzw. 2% nur gering und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Die Integrale der Methyl-Signale weisen dagegen mit 5% deutlichere Abweichungen auf, die nicht mehr allein auf die Messgenauigkeit zurückzuführen sind, sondern durch den NOE verursacht werden. Große Abweichungen ergeben sich bei der Berechnung des Anteils der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsrate. Offensichtlich wirkt sich der NOE auf

die beiden betrachteten Kernsorten hier besonders unterschiedlich aus. Hingegen ist der Einfluss auf den Anteil der $[mm]$ -Triade wie zu erwarten war klein, da die chemische Umgebung der Methylverzweigungen für die betrachteten Triaden sehr gleichförmig ist. Die Abweichung liegt im Bereich der Messgenauigkeit.

Das Nichtausnutzen des NOE bei IGated-entkoppelten Experimenten führt zu deutlich geringeren Empfindlichkeiten und damit höheren Messzeiten. Um Signal/Rausch-Verhältnisse wie bei normalen ^1H -breitbandentkoppelten Spektren zu realisieren, ist mindestens die achtfache Messzeit nötig (13 h pro Probe). Eine Vermessung aller Polymere mit der an sich genaueren IGated-Entkopplung war daher nicht möglich.

7.5.3 Molare Massen und Polydispersitäten

In Abbildung 7.22 sind die über Gelpermeationschromatographie ermittelten Gewichtsmittel der molaren Massen der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer wiedergegeben.

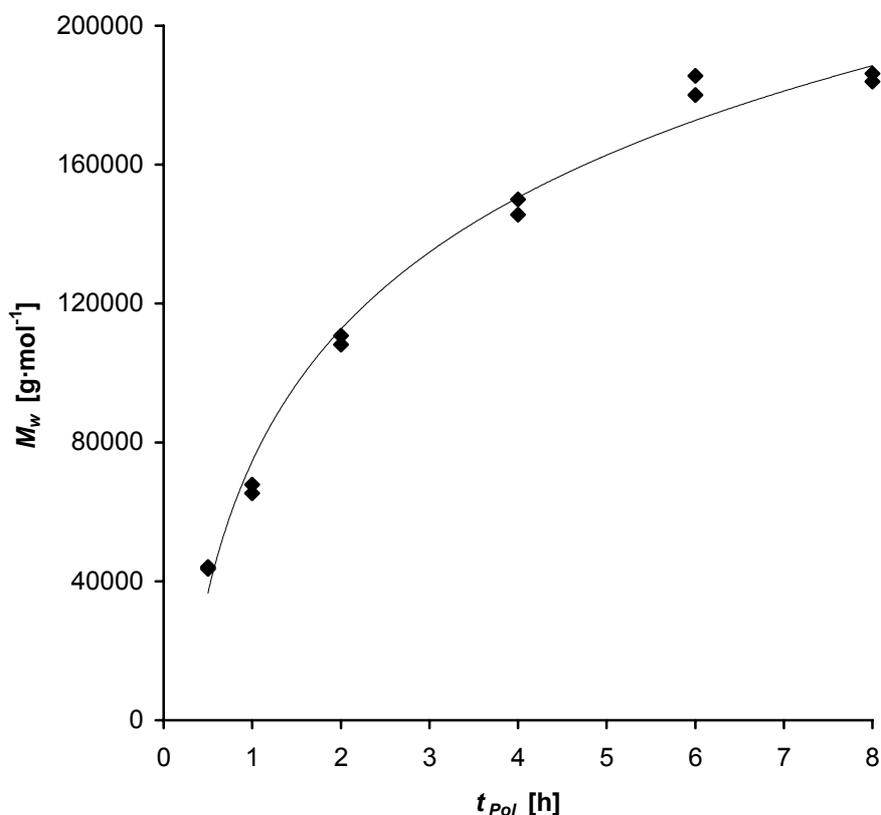


Abbildung 7.22 Gewichtsmittel der molaren Massen (M_w) der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere als Funktion der Polymerisationsdauer.

Die molaren Massen der *trans*-2-Buten-Polymere steigen mit fortschreitender Polymerisationsdauer an und laufen gegen einen Grenzwert bei etwa $200000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Verlauf ist mit dem der Zeitabhängigkeit des Monomerumsatzes zu vergleichen. Es ist daher anzunehmen, dass der hohe Umsatz bei langen Polymerisationsdauern einen limitierenden Einfluss auf die molaren Massen hat. Die geringere Monomerkonzentration bei hohem Umsätzen führt zu einer Verlangsamung des Kettenwachstums, während die Kettenübertragungsgeschwindigkeit nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Werte von Arndt-Rosenau werden erneut gut bestätigt, die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte ist außergewöhnlich gut. Die von Brookhart publizierten Werte werden nicht erreicht ($M_w = 265000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nach einer Stunde).²²⁶ Die Ursache für diese Abweichung ist durch die von Brookhart verwendete wesentlich höhere Monomerkonzentration (ca. $3.6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ gegenüber $1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, Abschnitt 7.7.3)²³⁹ und durch das andere Lösungsmittel Toluol gegeben.²³²⁻²³⁴

In den ersten zwei Stunden kommt die Verarmung der Reaktionslösung an Monomer noch nicht zum Tragen. In diesem Zeitraum lässt der starke Anstieg der molaren Massen vermuten, dass die Polymerisation zu einem gewissen Teil lebenden Charakter aufweist. Um dies zu kontrollieren, sind in Abbildung 7.23 die Polydispersität M_w/M_n der Polymere in Abhängigkeit der Reaktionsdauer dargestellt.

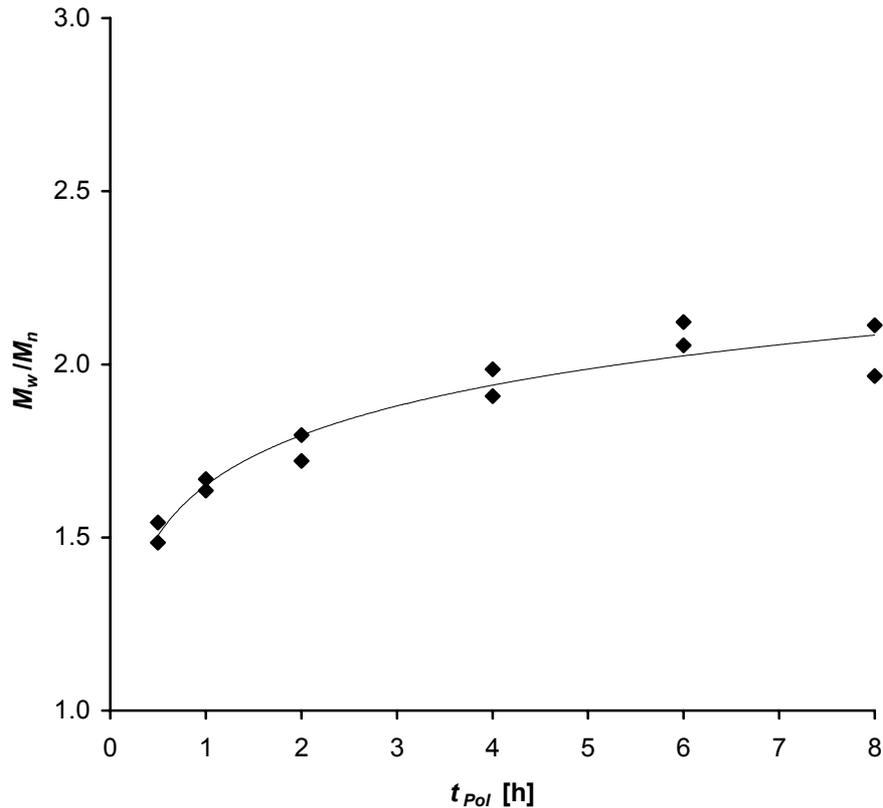


Abbildung 7.23 Polydispersitäten der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere als Funktion der Polymerisationsdauer.

Tatsächlich liegen die Polydispersitäten im Bereich der ersten zwei Stunden deutlich unter einem Wert von $M_w/M_n = 2$, der bei rein statistischen Kettenabbrüchen zu erwarten wäre. Von Brookhart *et al.* wurde bereits berichtet, dass unter geeigneten Bedingungen (niedrige Temperatur, niedrige Katalysator- und Monomerkonzentration) (α -Diimin)nickel(II)-Komplexe α -Olefine in einer lebenden Polymerisation umzusetzen vermögen.²⁰¹ Unter Einhaltung dieser Bedingungen sollte es auch hier möglich sein, die Polydispersitäten weiter zu senken. Im weiteren Verlauf steigen die Polydispersitäten an, da sich die Polymerisationsbedingungen aufgrund der sinkenden Monomerkonzentration stetig ändern. Dennoch wird ein Wert von $M_w/M_n = 2$ kaum überschritten. Alle gebildeten Polymere sind monomodal.

7.5.4 Glasübergangstemperaturen

Für die technische Verarbeitbarkeit der Polymere spielen ihre thermischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle. Sie wurden mittels Differentialkalorimetrie bestimmt. Sämtliche Polymere

sind amorph, es werden keine Schmelzpunkte, sondern ausschließlich Glasübergänge in den Thermogrammen identifiziert. In Abbildung 7.24 sind die Glasübergangstemperaturen T_g der gebildeten Polymere in Abhängigkeit der Polymerisationsdauer dargestellt.

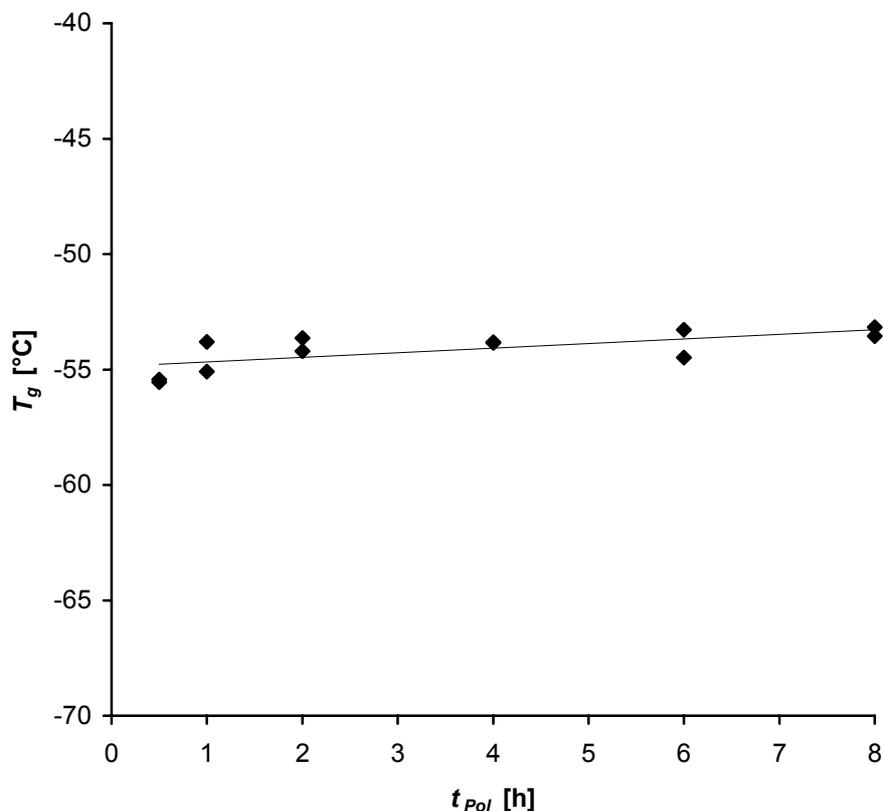


Abbildung 7.24 Glasübergangstemperaturen (T_g) der *trans*-2-Buten-Polymere als Funktion der Polymerisationsdauer.

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere sind nahezu unabhängig von der Polymerisationsdauer und liegen in einem Bereich zwischen -53 und -55 °C. Die von Arndt-Rosenau, sowie Brookhart erhaltenen Werte werden gut bestätigt. Zwei Größen beeinflussen die Lage der Glasübergangstemperaturen entscheidend, zum einen die molare Masse der Polymere und zum anderen deren Verzweigungsstruktur.²⁰⁴ In Abschnitt 7.5.2 konnte gezeigt werden, dass die Mikrostruktur der erhaltenen Produkte nahezu unabhängig von der Polymerisationsdauer ist, so dass kaum Auswirkungen zu erwarten sind. Der Einfluss der molaren Massen äußert sich besonders deutlich beim Übergang von oligomeren zu hochmolekularen Produkten. Wie in Abschnitt 7.5.2 dargestellt, werden schon bei kurzen Polymerisationsdauern vergleichsweise hochmolekulare Polymere gebildet. Dies erklärt den sehr moderaten Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit zunehmender Polymerisationsdauer.

7.6 Ergebnisse der Konzentrationsreihe mit 1-Buten

Ziel der im Umfang dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist es, eine Aussage darüber zu treffen, ob und in welchem Umfang *trans*-2-Buten vor der Insertion zu 1-Buten isomerisiert wird. Falls dies geschieht, sollte 1-Buten in sehr kleinen Mengen gebildet und anschließend aufgrund seiner im Vergleich zum *trans*-2-Buten höheren Aktivität schnell über den von Fink beschriebenen $2,\omega$ -Mechanismus^{228,229} insertiert werden. Aus diesem Grund wurden Konzentrationsexperimente mit 1-Buten durchgeführt. Mit geringer werdender 1-Buten-Konzentration im Ansatz sollte ein Angleichen der Mikrostruktur der gebildeten Polymere an die der *trans*-2-Buten-Polymere zu beobachten sein. Eine tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse findet sich im Anhang D.

7.6.1 Umsätze und Aktivitäten

In Abbildung 7.25 ist die Monomerkonzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten der Polymerisation von 1-Buten dargestellt.

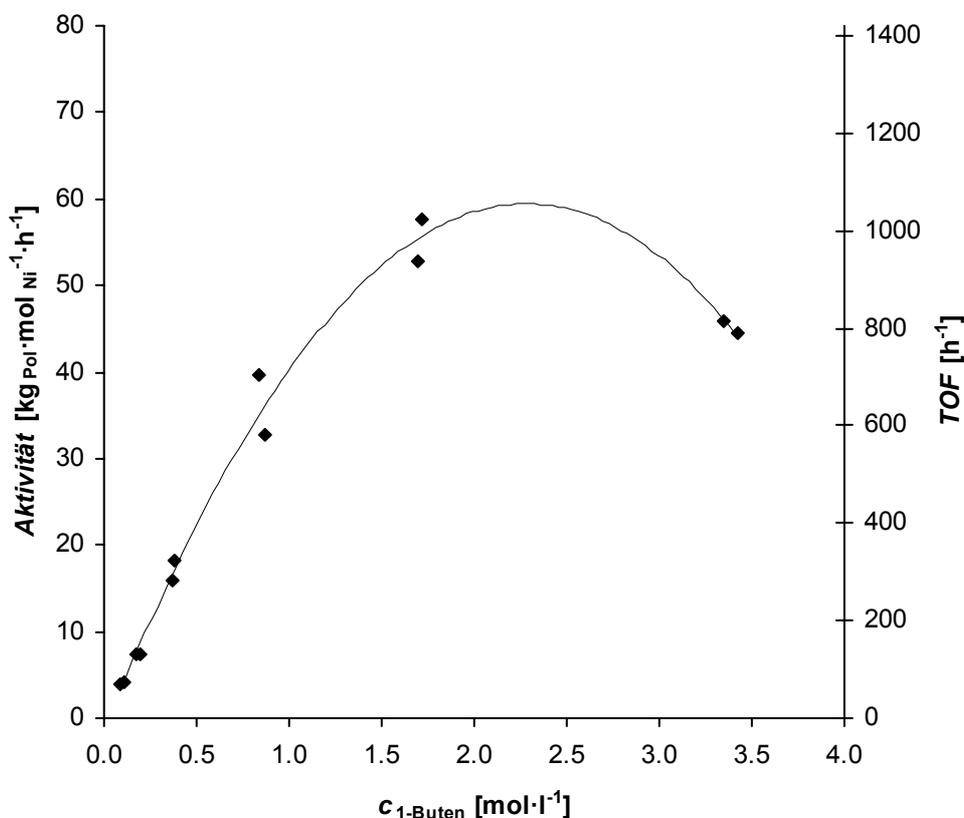


Abbildung 7.25 Aktivitäten und *Turnover*-Frequenzen (TOF) für die Polymerisation von 1-Buten in Abhängigkeit der Monomerkonzentration.

Im Bereich bis zu einer Monomerkonzentration von $1.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ist eine nahezu lineare Zunahme der Aktivität zu beobachten, da die höhere Monomerkonzentration am aktiven Zentrum die Koordination neuen Monomers nach einer Insertion beschleunigt. Oberhalb dieses Wertes nimmt die Aktivität jedoch nicht weiter zu, sondern überraschenderweise sogar ab. Das es sich dabei keinesfalls um einen Artefakt handelt, bestätigt auch hier die gute Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte. Außerdem wird dieses Verhalten auch von Brookhart bei der Polymerisation von 1-Hexen mit (α -Diimin)nickel-Katalysatoren beobachtet,²⁰¹ wobei die Ergebnisse unkommentiert bleiben. Tatsächlich ist es schwierig, Ursachen für dieses Verhalten zu formulieren. Möglich wäre ein Einfluss des Monomerumsatzes.

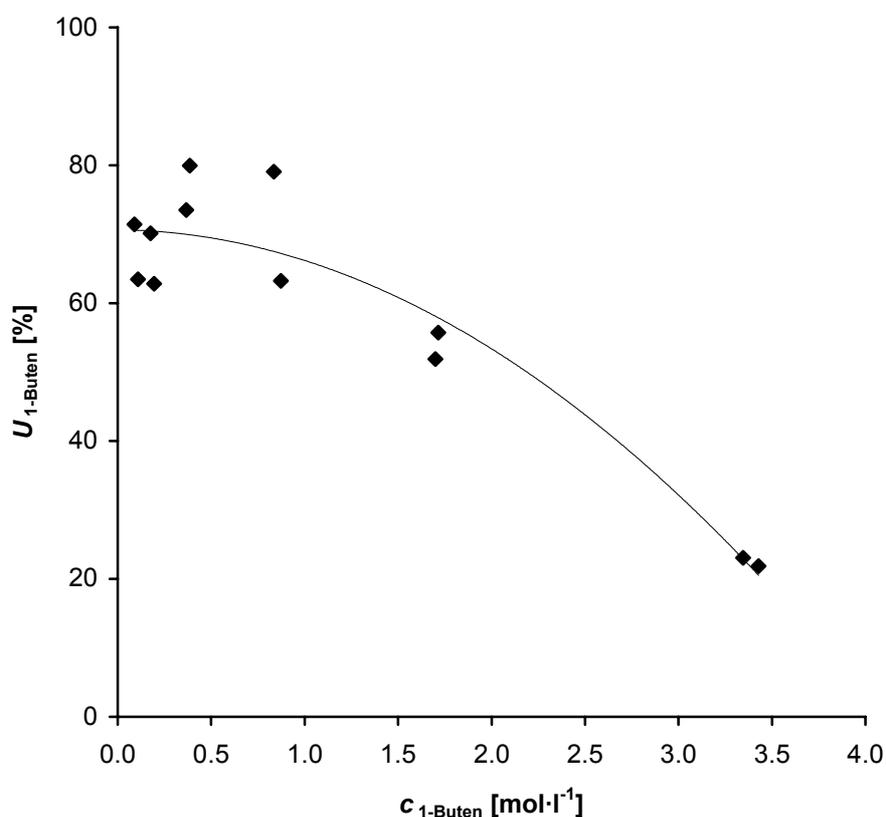


Abbildung 7.26 Umsätze der Polymerisation von 1-Butens in Abhängigkeit der Anfangsmonomerkonzentration.

Abbildung 7.26 zeigt jedoch, dass der Umsatz bei einer Anfangsmonomerkonzentration von $3.4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei nur etwa 23% liegt, zur Erklärung einer Aktivitätsabnahme also keinesfalls ausreicht. Im Gegensatz dazu sollte der Umsatz von 60 bis 80% bei Anfangsmonomerkonzentrationen unter $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ einen deutlicheren Einfluss zeigen. Auch die

Viskositätszunahme der Reaktionslösung durch die größere Menge gelösten Polymers bei hohem Monomerkonzentrationen, sollte die Monomerdiffusion zum aktiven Zentrum nicht derart behindern, dass eine Aktivitätsabnahme zu beobachten ist.

Brookhart gibt die Aktivität der verwendeten Katalysatorsysteme meist über die sogenannte Turnover-Frequenz (TOF) an. Sie berechnet sich aus der Stoffmenge des verbrauchten Monomers pro Stoffmenge des eingesetzten Katalysator pro Stunde und ist in Abb. 7.25 ebenfalls aufgeführt. Allerdings ist von Brookhart nur ein einzelnes 1-Buten-Polymerisationsexperiment in einem umfassenden Patent beschrieben worden.¹⁰⁸ Als Katalysator wurde das System $[\text{Ar-N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N-Ar}]\text{NiBr}_2/\text{MAO}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) in Toluol verwendet, so dass Vergleiche mit den hier erhaltenen Werten schwierig sind.

7.6.2 Verzweigungsdichte und Mikrostruktur

Die ^{13}C -NMR-Spektren von *trans*-2-Buten-Polymeren weisen aufgrund der begrenzten Zahl möglicher Mikrostrukturelemente vergleichsweise wenige Signale auf und sind daher gut auszuwerten. Spektren von 1-Buten-Polymeren die mit Nickel-Katalysatoren hergestellt wurden, sind dagegen deutlich komplexer und nicht mehr ohne weiteres auswertbar. Dies ist in Abbildung 7.27 am Beispiel des ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum eines im Umfang dieser Arbeit hergestellten 1-Buten-Polymers verdeutlicht.

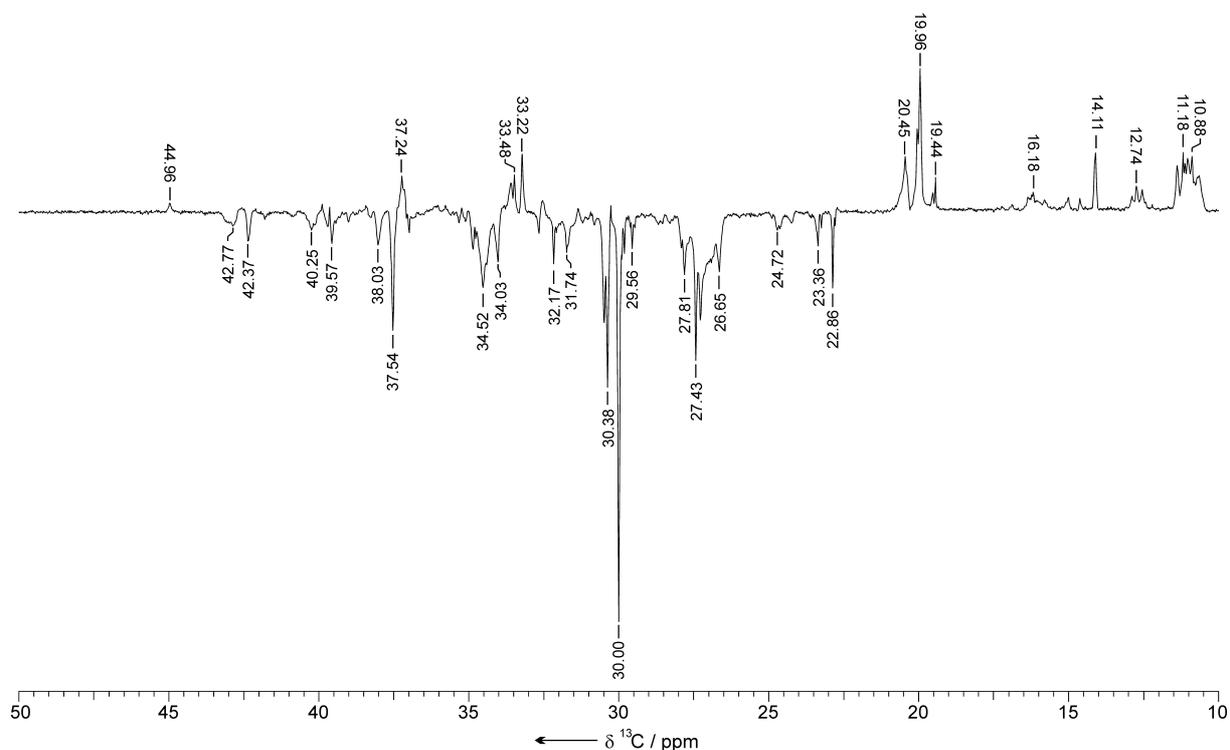


Abbildung 7.27 ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten Poly(1-buten)s.

Während der Methyl-Signalebereich auch hier nicht mit den anderen Bereichen überlappt, sind die Methylen- und Methin-Signalebereiche nicht mehr voneinander zu trennen. Unter Vernachlässigung des Anteils von Hauptkettenendgruppen sind die Anzahl von Verzweigungspunkten (Methin-Kohlenstoffatome) und Methyl-Kohlenstoffatome identisch. Die Verzweigungsdichte kann daher über die Integration der Methylsignale erfolgen. In Abbildung 7.28 ist die auf diese Weise ermittelte Verzweigungsdichte in Abhängigkeit der Monomerkonzentration dargestellt.

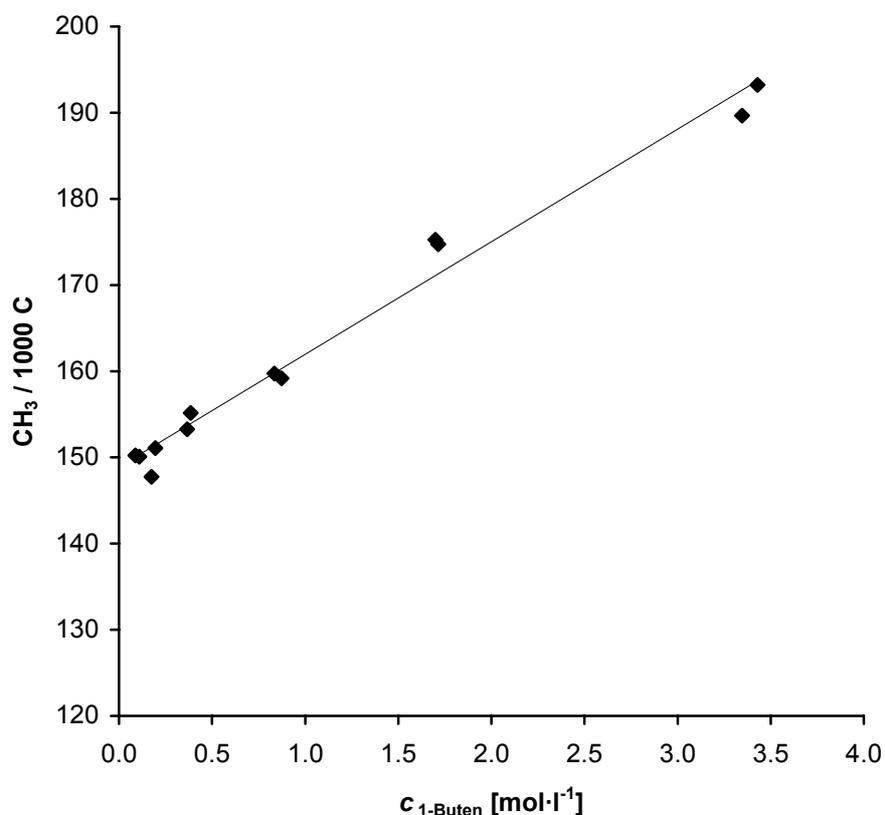


Abbildung 7.28 Aus den Integralen der Methylsignale berechnete Verzweigungsdichte als Funktion der Monomerkonzentration.

Die Verzweigungsdichte nimmt mit sinkender Monomerkonzentration linear ab und ist über den gesamten Konzentrationsbereich deutlich geringer als erwartet. Unter der Annahme, dass das Kettenwachstum über die eine normale 1,2-Insertion erfolgt, müsste man eine Verzweigung pro Monomereinheit, also den gleichen Wert von 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen wie bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation erwarten. Um die Ursachen für dieses Verhalten zu verstehen, ist es nötig, Kenntnis über den Polymerisationsmechanismus zu erlangen. Dies kann über die Bestimmung der Mikrostruktur erfolgen.

Erste Aussagen ermöglicht die von Galland *et al.* beschriebene Signalzuordnung für durch (α -Diimin)nickel-Katalysatoren hergestellte verzweigte Polyethene (Abschnitt 6.4.2).¹⁹⁶ Die in Tabelle 6.5 aufgeführten Mikrostrukturelemente lassen sich größtenteils im ^{13}C -NMR-Spektrum eines 1-Buten-Polymers wiederfinden.

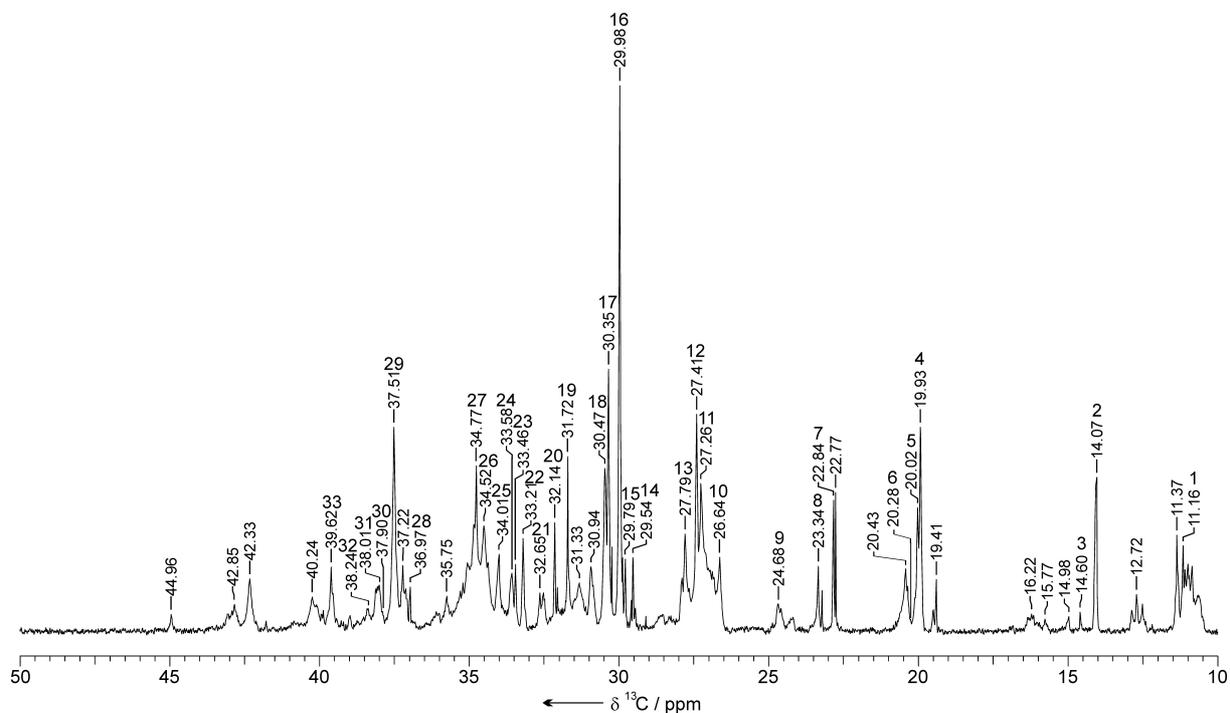


Abbildung 7.29 ^{13}C -NMR-Spektrum eines bei Raumtemperatur in *n*-Hexan hergestellten Poly(1-buten)s. Zuordnung der Signale zu den in Tabelle 6.5 (Seite 53) aufgelisteten Mikrostrukturelementen.

Durch die Zuordnung werden jedoch nicht alle Signale beschrieben. Des weiteren treten kaum einzelne scharfe Signale, sondern hauptsächlich Liniengruppen mit einer starken Verbreiterung der Linienbasis auf. Diese Signalstruktur lässt sich über benachbarte Verzweigungen unterschiedlicher Kettenlänge, sowie in geringerem Umfang durch Hyperverzweigung erklären. Das Modell von Galland für verzweigte Polyethene berücksichtigt nur benachbarte Verzweigungen gleicher Kettenlänge und ist zur Beschreibung der Mikrostruktur somit nicht ausreichend. Die im Brookhart-Patent¹⁰⁸ aufgelisteten ^{13}C -NMR-Signale des mit dem Katalysator $[\text{Ar-N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N-Ar}]\text{NiBr}_2/\text{MAO}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) hergestellten 1-Buten-Polymers werden nur vereinzelt bestimmten Mikrostrukturelementen, welche auch in Tabelle 6.5 aufgeführt sind, zugeordnet. Die zusätzlich auftretenden Signale werden auch von Brookhart beobachtet, jedoch wird keine Aussage über deren Ursprung getroffen.

Um einen Eindruck zu gewinnen, welche Mikrostrukturelemente dem Linienmuster des ^{13}C -NMR-Spektrums zu Grunde liegen, werden die Strukturen untersucht, die sich durch drei aufeinander folgende Monomerinsertionen ergeben. In Abbildung 7.30 erfolgt das Kettenwachstum über die gängige 1,2-Insertion des 1-Butens und anschließende Kettenisomerisierung durch *chain walking*.

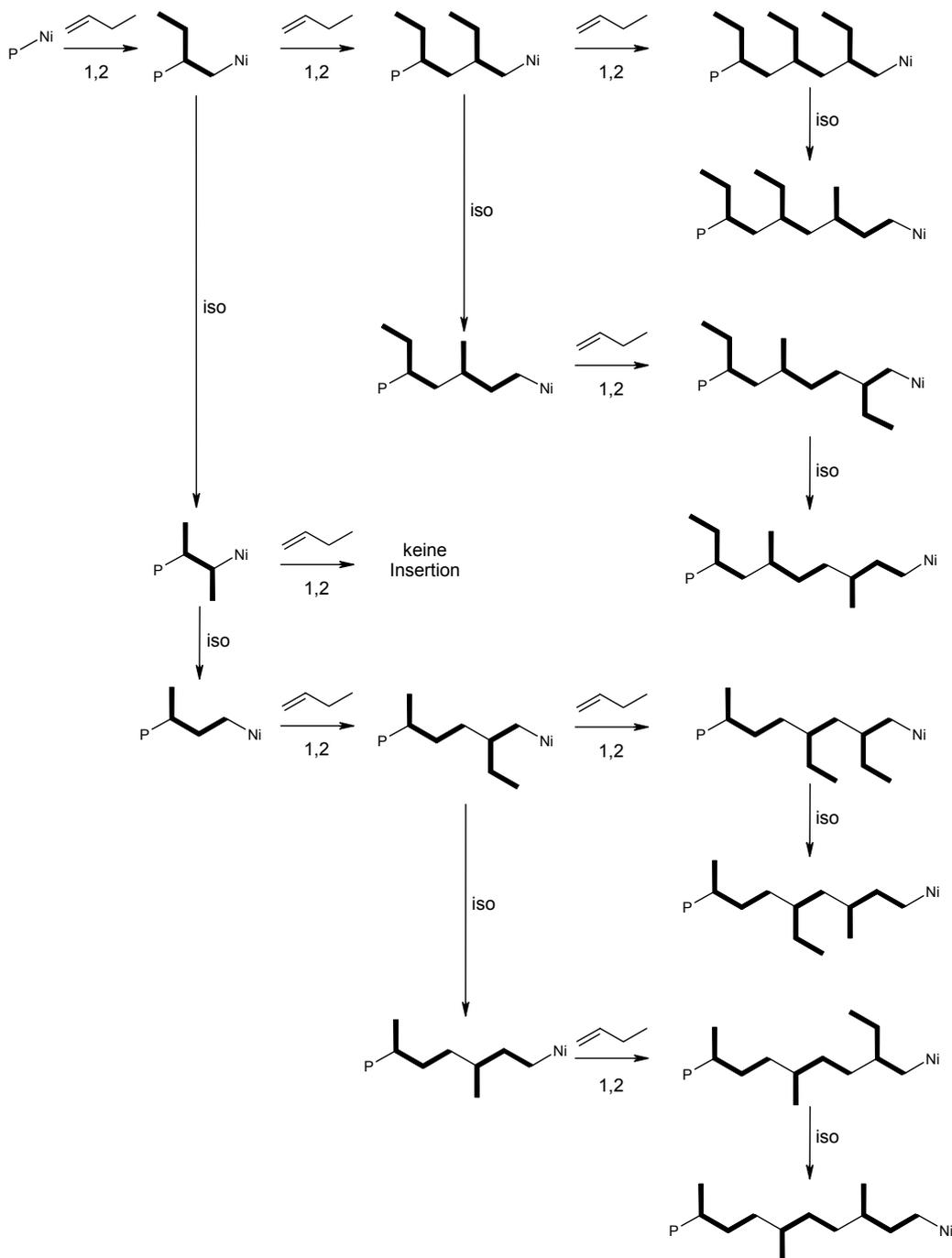


Abbildung 7.30 Auswahl möglicher Mikrostrukturen durch 1,2-Insertion von drei 1-Buten-Einheiten. P = Polymerkette; 1,2 = 1,2-Insertion; iso = Kettenisomerisierung durch *chain walking*.

Neben den aufgeführten Mikrostrukturelementen sind noch andere möglich, bei denen das *chain walking* des Nickel-Zentrums nicht zu einer Methylgruppe der zuletzt insertierten Monomereinheit, sondern rückwärts entlang der Hauptkette zu einer Methylgruppe einer beliebigen Verzweigung erfolgt. In diesem Fall werden verzweigte Seitenketten, also Hyperverzweigungen, gebildet.

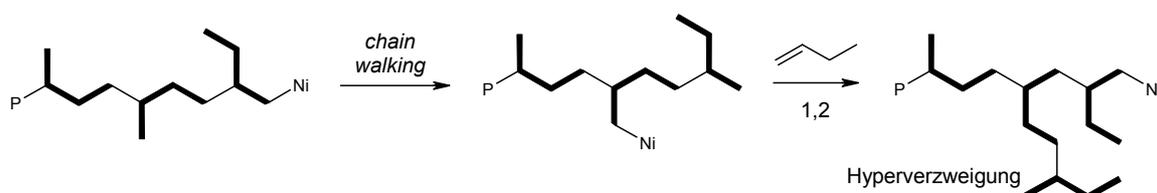


Abbildung 7.31 Bildung von Hyperverzweigungen bei der Polymerisation von 1-Buten. P = Polymerkette; 1,2 = 1,2-Insertion.

Unabhängig davon, in welchem Maße *chain walking* stattfindet, wird unter der Annahme, dass nur 1,2-Insertionen des 1-Butens stattfinden, pro Monomereinheit eine Verzweigung gebildet. Dies ergäbe eine Verzweigungsdichte von 250 pro 1000 Kohlenstoffatomen. Die gefundenen Verzweigungsdichten liegen wie bereits erwähnt deutlich unterhalb dieses Wertes. Daneben sind im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale deutlich zu erkennen, die bei ausschließlicher 1,2-Insertion nicht auftreten können. Das Signal 16 bei 29.98 ppm ergibt sich durch längere unverzweigte Sequenzen, also mindestens 6 benachbarte Methylengruppen. Daneben deutet das Signal 2 bei 14.07 ppm auf längererkettige Verzweigungen mit $n \geq 4$ hin. Die Signalgruppe bei 16.22 ppm lässt sich 1,2-benachbarten Methyl-Verzweigungen zuordnen.²⁴⁰ Die Ausbildung dieser Struktur ist nach den Erkenntnissen aus der *trans*-2-Buten-Polymerisation äußerst schwierig.

Alle beschriebenen Strukturen lassen sich jedoch erklären, wenn man neben der 1,2-Insertion auch die 2,1-Insertion des 1-Butens berücksichtigt. *Chain walking* nach 2,1-Insertionen, genannt *chain straightening*, ermöglicht die Ausbildung längerer unverzweigter Sequenzen (Abb. 7.32).

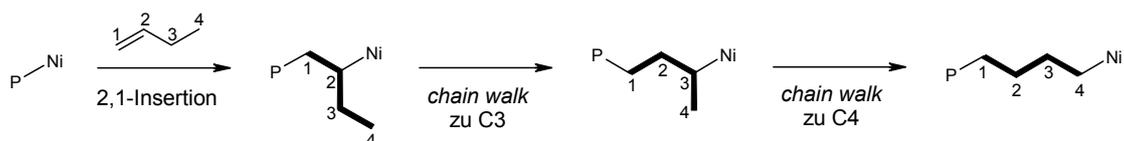


Abbildung 7.32 Bildung unverzweigter Strukturen durch *chain straightening* nach 2,1-Insertion des 1-Butens. P = Polymerkette.

Dadurch steigt die Zahl möglicher Mikrostrukturen ganz erheblich, was die Komplexität des ^{13}C -NMR-Spektrums und die Verbreiterung der Linienbasis verständlich macht. Im Falle der Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle werden 2,1-Insertionen bei der Propen-Polymerisation nur vereinzelt als Regiofehler beobachtet,²⁴¹⁻²⁴³ während sie für die 1-Buten-Polymerisation meist überhaupt nicht beschrieben werden.²⁴⁴⁻²⁴⁷ Das 2,1-Insertionen bei Nickel-Katalysatoren tatsächlich in größerem Umfang auftreten, konnte von Brookhart *et al.* und Pellecchia für die Propen- und 1-Hexen-Polymerisation gezeigt werden.^{201,248-250} Um die möglichen Mikrostrukturen zu verstehen und ihre enorme Zahl etwas einzugrenzen, wurden von Brookhart Regeln formuliert, nach denen Propen-Insertionen bei (α -Diimin)nickel-Katalysatoren ablaufen.²⁵⁰ Diese Regeln sollten in gleicher Weise oder sogar noch strenger für die Polymerisation von 1-Buten gelten:

- Es treten sowohl 1,2- als auch 2,1-Insertionen auf.
- Der Katalysator kann durch *chain walking* die Polymerkette rückwärts oder das neu insertierte Monomer vorwärts entlang laufen. Dieses *chain walking* erfolgt schneller als die Insertion des nächsten Monomers.
- Die Insertion kann sowohl von primären als auch von sekundären Kohlenstoffatomen erfolgen.
- Auf 2,1-Insertionen folgt meist *chain straightening*. 2,1-Insertionen ohne *chain straightening* sind isoliert.

Diese Regeln erlauben die Formulierung wahrscheinlicher Mikrostruktursequenzen in 1-Buten-Polymeren. In Abbildung 7.33 sind einige von ihnen erneut am Beispiel dreier aufeinander folgender Insertionen wiedergegeben.

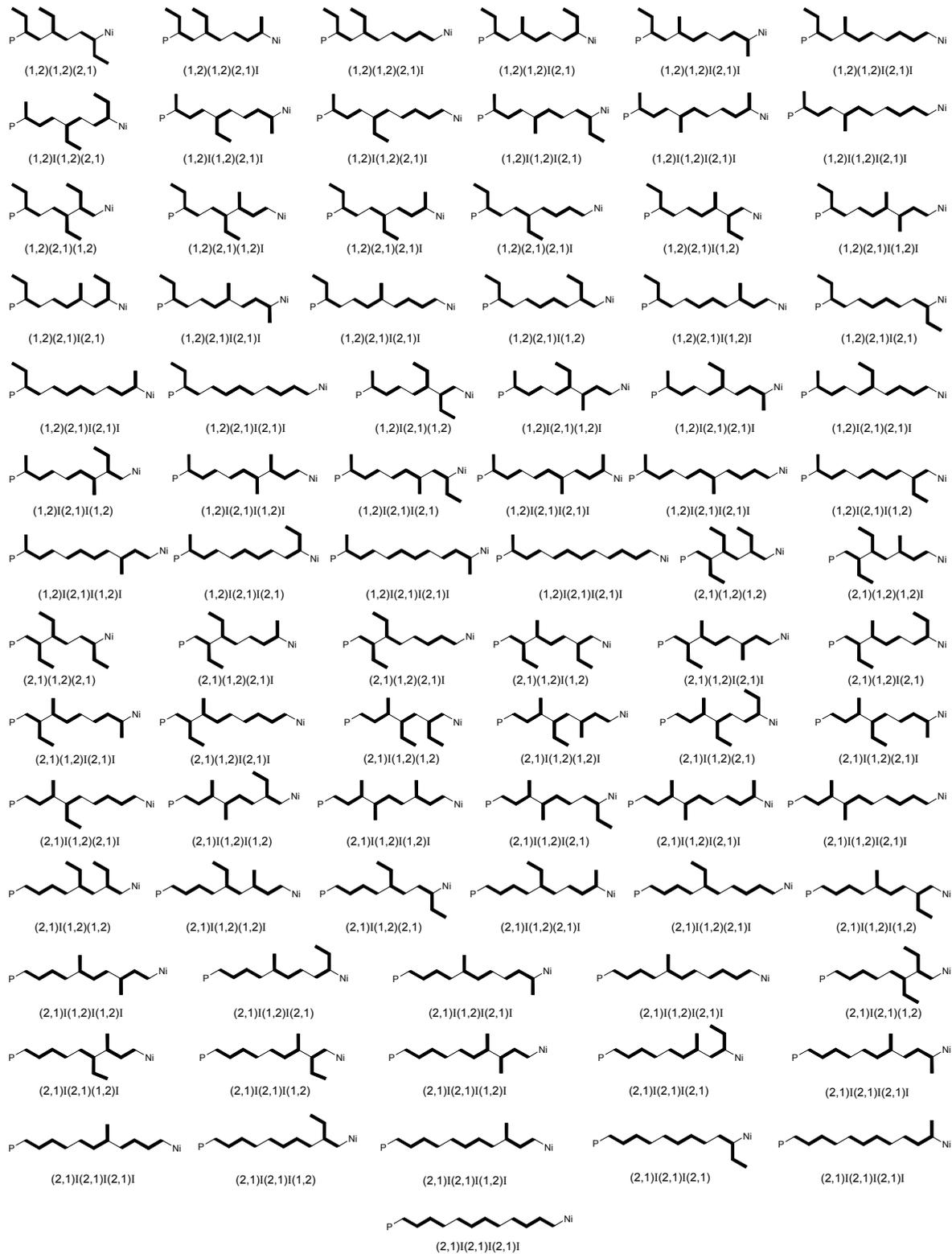


Abbildung 7.33 Auswahl möglicher Mikrostrukturen durch Insertion dreier Monomereinheiten unter Berücksichtigung von 2,1-Insertionen. P = Polymerkette; (1,2) = 1,2-Insertion; (2,1) = 2,1-Insertion; I = Kettenisomerisierung durch *chain walking*.

In Abbildung 7.33 sind ausschließlich Sequenzen dargestellt, bei denen *chain walking* bzw. *chain straightening* vorwärts entlang der zuletzt insertierten Monomereinheit erfolgt. Werden auch die Triaden berücksichtigt, die sich durch rückwärtiges *chain running* entlang der Hauptkette ergeben, wird ihre Zahl schnell unübersichtlich. Auch die Eigenschaft, 1-Buten nach rückwärtigem *chain running* in sekundäre Nickel-Kohlenstoffbindungen zu insertieren, erhöht die Zahl denkbarer Sequenzen weiter. Allerdings gestattet diese Erweiterung die Erklärung der möglichen Mikrostruktursequenzen, die im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die ganz unten in Abbildung 7.33 stehende Triade erklärt das Auftreten längerer unverzweigter Sequenzen (Signal 16 bei 29.98 ppm). Rückwärtiges *chain running* des Nickels in dieser Triade und anschließende Monomerinsertion in die Bindung zum sekundären Kohlenstoffatom erklärt die Bildung längerer unverzweigter Seitenketten (Signal 2 bei 14.07 ppm). Die Signalgruppe bei 16 ppm kann den in Abbildung 7.33 häufig auftretenden 1,2-benachbarten Methylgruppen zugeordnet werden. Um den Ursprung der noch nicht zugeordneten Signale zu klären, werden auch hier mit Hilfe der Programme CNMR von ACD Labs und ChemNMR von CambridgeLabs Spektren der in Abbildung 7.33 aufgeführten Triaden berechnet und mit den erhaltenen Spektren verglichen. Beispielsweise lassen sich die Signale bei 11.37 und 19.41 durch eine 3-Methylpentyl-Verzweigung erklären. Die Signalgruppe um 12.7 ppm ergibt sich wahrscheinlich aus Sequenzen, in denen eine Ethylverzweigung einer Methylverzweigung oder einer längerkettigen Verzweigung ($n \geq 3$) direkt benachbart ist. Letztere könnten auch die Ursache für das Methin-Signal bei 44.96 ppm darstellen.

Eine weitere Erhöhung der Linienzahl ergibt sich, wie schon bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation beobachtet, durch die verschiedenen Konfigurationen der Verzweigungen zueinander. Aufgrund der wesentlich größeren Vielfalt möglicher benachbarter Verzweigungen ist eine quantitative Aussage jedoch nicht möglich.

Über den Polymerisationsmechanismus lässt sich auch die Konzentrationsabhängigkeit der Verzweigungsdichte erklären. Wie in Abschnitt 7.6.1 beschrieben, nimmt die Polymerisationsaktivität mit kleiner werdender Monomerkonzentration ab. Die Zeit zwischen zwei Monomerinsertionen wird demnach größer, so dass dem Nickel-Zentrum mehr Zeit für *chain walking* zur Verfügung steht. Da die Kettenisomerisierung bevorzugt vorwärts entlang der zuletzt insertierten Monomereinheit erfolgt, ist nach 2,1-Insertionen *chain straightening* sehr wahrscheinlich. Bei hohen Monomerkonzentrationen erfolgt die nächste Insertion deutlich schneller, dem *chain straightening* steht weniger Zeit zur Verfügung.

Entsprechend des intensiveren *chain straightenings* verändert sich ebenfalls das relative Verhältnis der Verzweigungen untereinander. Dieses kann aus dem Methylnalbereich im ^{13}C -NMR-Spektrum berechnet werden (Abb. 7.34).

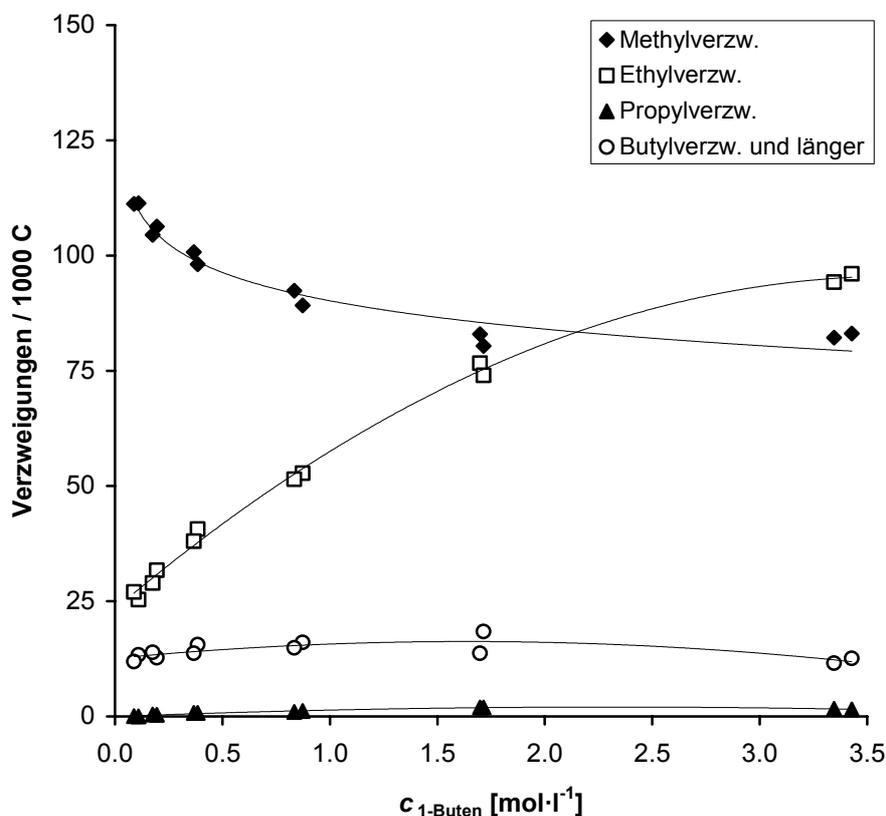


Abbildung 7.34 Aus den ^{13}C -NMR-Spektren von 1-Buten-Polymeren ermittelte Anteile der Verzweigungen unterschiedlicher Länge an der Gesamtverzweigungsichte in Abhängigkeit der Monomerkonzentration.

Durch das *chain straightening* sinkt der Anteil der Ethylverzweigungen (Signale um 11 bzw. 12.7 ppm) mit abnehmender Monomerkonzentration kontinuierlich, während der Anteil der Methylverzweigungen (Signale um 20 bzw. 16 ppm) zunimmt. Der Anteil der Verzweigungen mit einer Länge $n \geq 4$ (Signale um 14.1 ppm) zeigt keinen einheitlichen Trend. Es ist zu berücksichtigen, dass dieses Signal auch die Resonanzen der Endgruppen der Polymerhauptkette enthält, also ein Einfluss der molaren Masse der Polymere besteht. Der Anteil der Propyl-Verzweigungen spielt über den gesamten Konzentrationsbereich nur eine untergeordnete Rolle.

Dementsprechend werden die ^{13}C -NMR-Spektren mit abnehmender Monomerkonzentration übersichtlicher, die Signale werden deutlich schmaler. Dies ist in Abbildung 7.35 dargestellt.

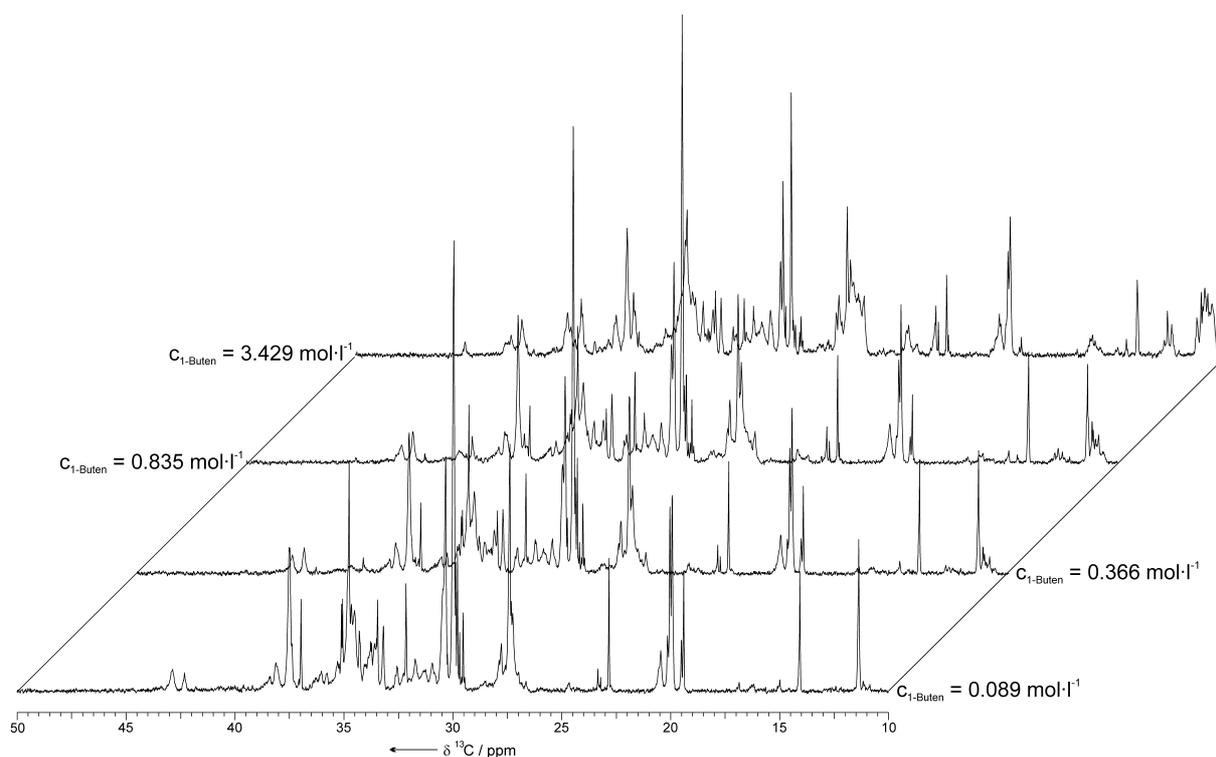


Abbildung 7.35 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 1-Buten-Polymeren, hergestellt bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen.

Besonders auffällig ist dieser Effekt in Falle der 1B_2 -Signalgruppe um 11 ppm. Trotz der Vereinfachung der Spektren bei niedriger Monomerkonzentration ist eine Angleichung der Spektren an die der *trans*-2-Buten-Polymere nicht zu beobachten. Das Integral des Signals längerer unverzweigter Sequenzen bei 29.96 ppm (16 in Abbildung 7.29) nimmt mit abnehmender Monomerkonzentration angesichts des intensiveren *chain straightenings* zu, ist jedoch bei *trans*-2-Buten-Polymeren überhaupt nicht detektierbar. Auch die Signale längerer Verzweigungen treten bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation nicht auf. Diese Beobachtungen und die Tatsache, dass sich die Gesamtverzweigungsdichte mit abnehmender Monomerkonzentration von dem für *trans*-2-Buten-Polymere gefundenen Wert von 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen entfernt, deuten darauf hin, dass keine Isomerisierung des *trans*-2-Butens vor der Insertion stattfindet. Zur Bekräftigung dieser Aussage ist es jedoch nötig, Einflüsse der Monomerkonzentration bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation auszuschließen (Abschnitt 7.7).

Die deutlich breiteren Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen einen stärkeren Einfluss des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) vermuten als bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation. Es wurden deshalb von einigen Polymeren ^{13}C -IGated-NMR-Spektren aufgenommen, um die

Abweichungen zu den Werten der normalen ^1H -breitbandenkoppelten Spektren quantifizieren zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Tabelle 7.5 Vergleich der Verzweigungsdichten und Mikrostrukturdaten von 1-Buten-Polymeren, bestimmt über ^1H -breitband- bzw. IGated-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Polym.	Entkopplung	Ges.-Verz. / 1000 C	Me-Verzw. /1000 C	Et-Verzw. / 1000 C	Pr-Verzw. / 1000 C	$n \geq 4$ -Verzw. / 1000 C
jk378	^1H -breitband	147.8	104.5	29.0	0.4	13.9
jk378	IGated	171.3	106.0	41.2	0.5	23.7
jk381	^1H -breitband	174.7	80.4	74.0	1.9	18.1
jk381	IGated	196.4	78.5	81.4	2.3	34.2

Wie erwartet, ist die Abweichung wesentlich größer. Die Gesamtverzweigungsdichte ist um etwa 16 bzw. 12% größer. Der NOE hat offensichtlich besonders großen Einfluss auf das Signal der Verzweigungen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen bei 14.08 ppm, das Integral ist im IGated-Spektrum annähernd doppelt so groß. Um Fehler zu vermeiden, wäre es daher von Vorteil, alle ^{13}C -NMR-Spektren mit einer IGated-Entkopplung aufzunehmen. Dies ist aufgrund der dafür benötigten Messzeit nicht praktikabel.

7.6.3 Molare Massen und Polydispersitäten

In Abbildung 7.36 sind die Massenmittel der molaren Massen der 1-Buten-Polymere in Abhängigkeit der Monomerkonzentration aufgeführt. Auch hier ähnelt der Verlauf dem der Aktivitäten. Zu Beginn ist eine starke, nahezu lineare Zunahme der molaren Massen mit steigender Monomerkonzentration zu beobachten. Es werden maximale molare Massen von $91000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Monomerkonzentration von $1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht. Bei noch höheren Konzentration nehmen die molaren Massen wieder leicht ab. Die gute Reproduzierbarkeit der Werte schließt erneut aus, dass es sich um Artefakte handelt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von Brookhart für die Nickel(II)-katalysierte 1-Hexen-Polymerisation beschrieben,²⁰¹ wobei auch hier die Werte unkommentiert bleiben.

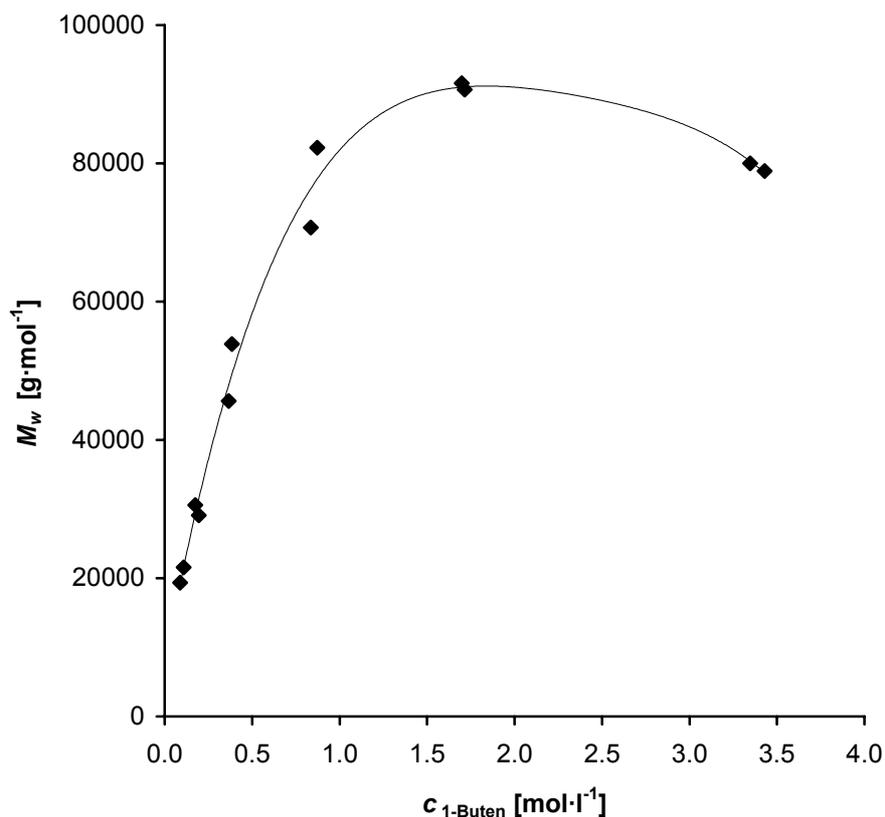


Abbildung 7.36 Massenmittel der molaren Massen der 1-Buten-Polymere als Funktion der Monomerkonzentration.

Ein mögliche Ursache ist durch den Einfluss der Monomerkonzentration auf die Geschwindigkeit der Kettenübertragung gegeben. In dem von Ziegler *et al.* für die Ethen-Polymerisation mit (α -Diimin)nickel(II)-Katalysatoren formulierten Mechanismus erfolgt der Kettentransfer in einem konzertierten Prozess, in dem der β -ständige Wasserstoff direkt auf koordiniertes Monomer übertragen wird.¹⁴¹ Das Monomer ist an der Kettenübertragungsreaktion direkt beteiligt. Es ist daher anzunehmen, dass die Monomerkonzentration einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Kettenübertrags hat. Im Vergleich zur Konzentrationsabhängigkeit der Kettenwachstumsreaktion sollte dieser Einfluss gering sein, kann jedoch bei sehr hohen Monomerkonzentrationen mehr Gewicht erhalten. Inwieweit dies einen Rückgang der molaren Massen und eventuell auch der Aktivitäten bei sehr hohen 1-Buten-Konzentrationen erklären kann, ist schwer einzuschätzen.

Bereits in Abschnitt 7.6.1 konnte ausgeschlossen werden, dass hohe Monomer-Umsätze eine Rolle spielen. Dies zeigt sich ebenfalls bei der Betrachtung der Polydispersitäten M_w/M_n in Abhängigkeit der 1-Buten-Konzentration (Abb. 7.37).

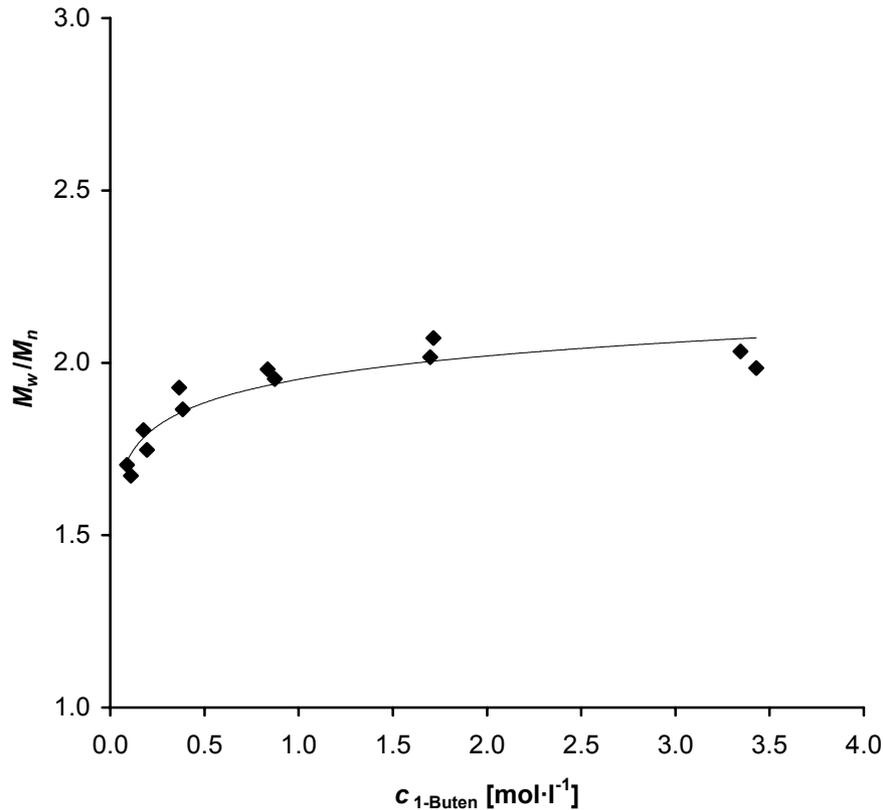


Abbildung 7.37 Polydispersitäten M_w/M_n der gebildeten 1-Buten-Polymere in Abhängigkeit der Monomerkonzentration.

Interessanterweise sind die Polydispersitäten im Bereich kleiner 1-Buten-Konzentrationen am geringsten. Die Monomerumsätze liegen in diesem Bereich bei über 60%, so dass sich die Bedingungen während der Polymerisation ständig ändern. Die beobachteten Werte bis $M_w/M_n = 1.7$ sind daher überraschend gering. Diese zeigt deutlich, dass die Polymerisation unter geeigneten Bedingungen lebenden Charakter aufweist, wie dies bereits im Fall der *trans*-2-Buten-Polymerisation beobachtet wurde. Im weiteren Verlauf steigen die Polydispersitäten bis zu einem Wert von 2 an, obwohl die Umsätze zunehmend kleiner werden. Alle dargestellten Polymere sind monomodal, die Reproduzierbarkeit der Werte ist sehr gut.

7.6.4 Glasübergangstemperaturen

Abbildung 7.38 zeigt die Glasübergangstemperaturen der hergestellten 1-Buten-Polymere als Funktion der Monomerkonzentration.

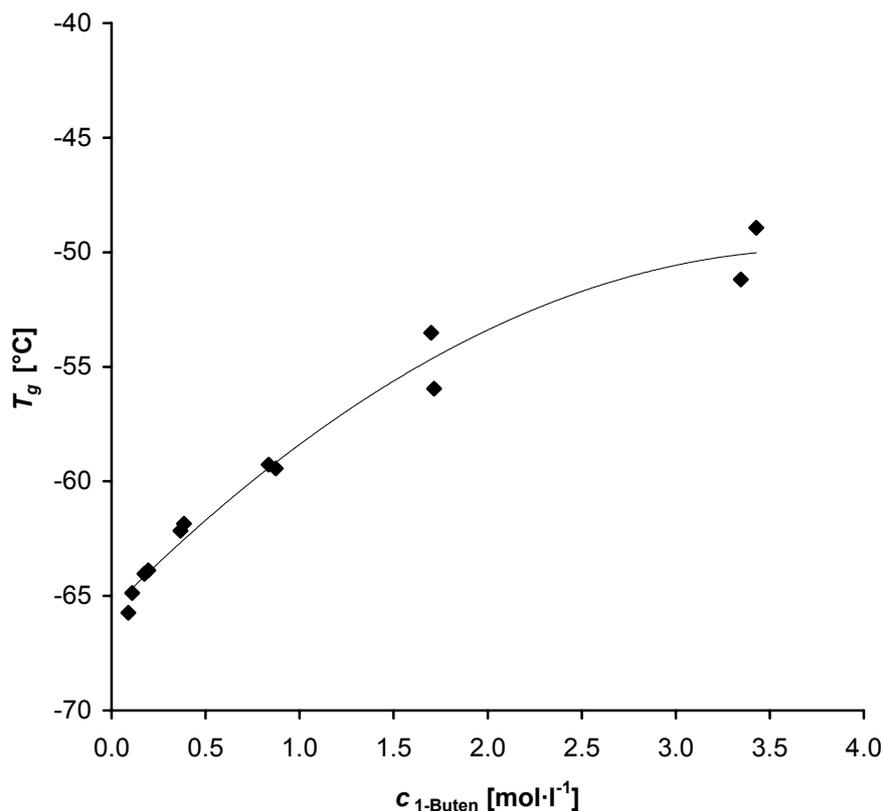


Abbildung 7.38 Glasübergangstemperaturen T_g der dargestellten 1-Buten-Polymere in Abhängigkeit der Monomerkonzentration.

Wie bereits in Abschnitt 7.5.4 erwähnt, werden die Glasübergangstemperaturen hauptsächlich durch die Verzweigungsstruktur und durch die molaren Massen der Polymere bestimmt. Beide Größen haben gegenläufigen Einfluss. Die bei niedrigen Monomerkonzentrationen hergestellten Polymere weisen weniger und kürzere Verzweigungen auf, sollten also höhere T_g s zeigen. Offensichtlich wird dieser Effekt durch die wesentlich geringeren molaren Massen der Polymere überkompensiert. Es werden Werte bis $-66\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Mit zunehmender Monomerkonzentration nehmen die T_g s entsprechend der ansteigenden molaren Massen der Polymere stetig zu. Interessanterweise setzt sich der Anstieg auch bei den Polymerisation bei $3.5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ fort, obwohl die molaren Massen der Polymere zurückgehen und die Verzweigungsdichte deutlich zunimmt. Als Folge werden T_g s bis maximal $-49\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Schmelzpunkte waren für kein Polymer zu beobachten, obwohl die bei sehr niedrigen 1-Buten-Konzentrationen hergestellten Polymere bereits längere unverzweigte und damit kristallisationsfähige Strukturen aufweisen. Die Reproduzierbarkeit ist erneut sehr gut.

7.7 Ergebnisse der Konzentrationsreihe mit *trans*-2-Buten

Um herauszufinden, ob und in welchem Umfang *trans*-2-Buten vor der Insertion zu 1-Buten isomerisiert, wurden Konzentrationsexperimente mit 1-Buten durchgeführt. Da nicht auszuschließen ist, dass die Monomerkonzentration auch einen Einfluss auf die Eigenschaften der hergestellten *trans*-2-Buten-Polymere hat, wurde unter identischen Versuchsbedingungen auch eine Versuchsreihe mit *trans*-2-Buten durchgeführt. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit denen der 1-Buten-Konzentrationsreihe verglichen. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurden alle Polymerisationen (außer das Experiment bei $4.4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mindestens zweimal durchgeführt. Eine tabellarische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse findet sich in Anhang E.

7.7.1 Aktivitäten und Umsätze

In Abbildung 7.39 ist die Polymerisationsaktivität als Funktion der Monomerkonzentration wiedergegeben.

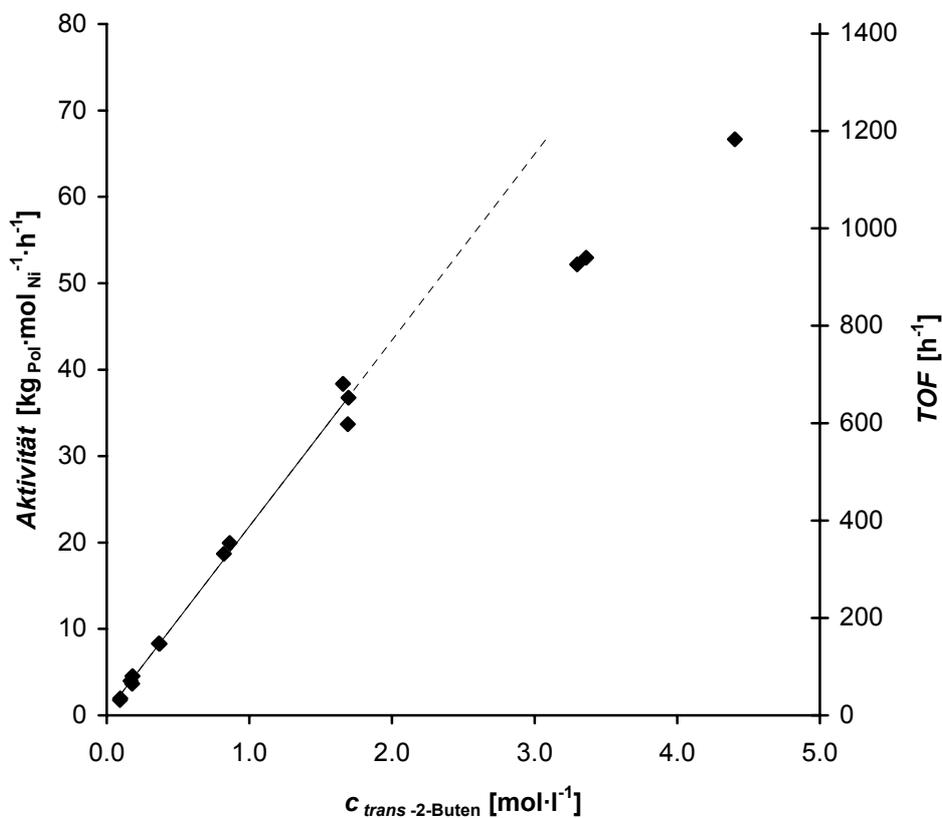


Abbildung 7.39 Polymerisationsaktivität und *Turnover*-Frequenz (TOF) als Funktion der Monomerkonzentration.

Im Konzentrationsbereich bis $2.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ist eine starke lineare Zunahme der Aktivität mit steigender Monomerkonzentration zu beobachten. Dieser Verlauf entspricht Ergebnissen, die von Arndt-Rosenau erhalten wurden. Oberhalb dieses Bereichs schwächt sich der Anstieg der Aktivitäten ab. Es wird vermutet, dass die Ursache für dieses Verhalten in der zunehmenden Viskosität der Reaktionslösung bei hohen Monomerkonzentrationen begründet ist. Dies erschwert die Diffusion des Monomers zum aktiven Zentrum. Ein Rückgang der Aktivität bei sehr hoher Monomerkonzentration, wie im Fall der 1-Buten-Polymerisation, ist nicht zu beobachten. Die Reproduzierbarkeit der Polymerisationen ist sehr gut. Zusätzlich ist in Abbildung 7.39 wieder die Turnover-Frequenz (TOF) angegeben. Die von Brookhart *et al.* berichteten Werte werden bei hohen Monomerkonzentration auch hier erreicht, wobei der Einfluss des Lösungsmittels nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Abbildung 7.40 zeigt die Umsätze des eingesetzten *trans*-2-Butens in Abhängigkeit der Ausgangsmonomerkonzentration.

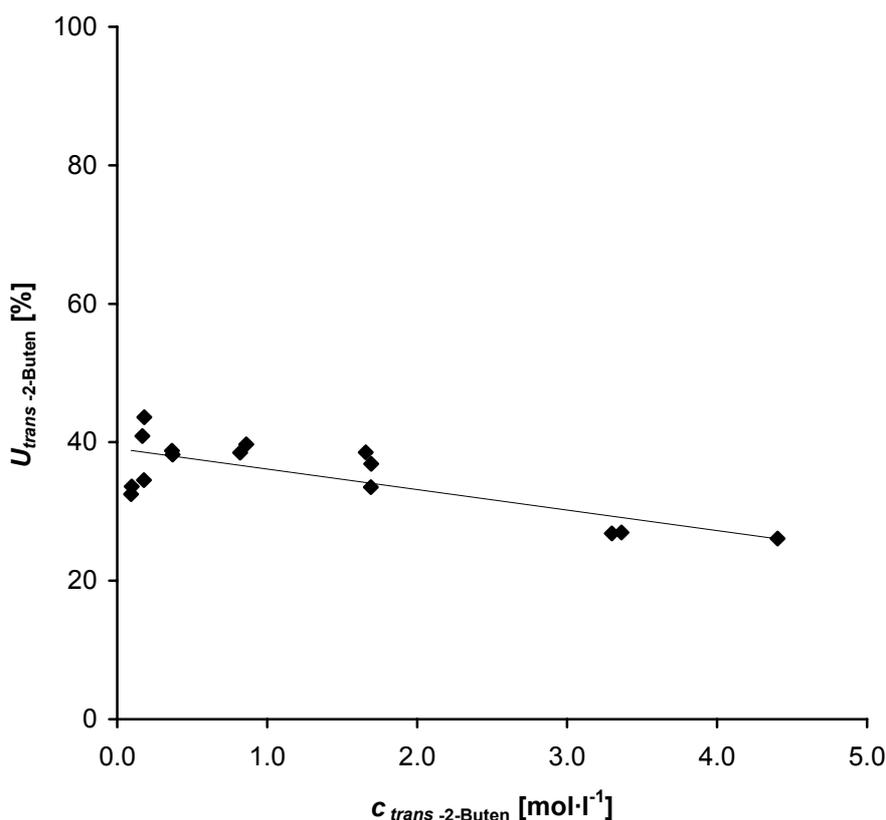


Abbildung 7.40 Umsätze des *trans*-2-Butens als Funktion der Ausgangsmonomerkonzentration.

Die Monomerumsätze liegen für alle Polymerisationen in einem Bereich zwischen 25 und 45%, meist jedoch bei 40%. Der Einfluss durch die Verarmung der Reaktionslösung an

Monomer auf die Aktivitäten sollte daher geringer als bei der 1-Buten-Polymerisation ausfallen.

Überraschenderweise ist das Niveau der Aktivitäten für die *trans*-2-Buten-Polymerisation mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystem nur wenig kleiner als das der 1-Buten-Polymerisation. Für den Fall, dass *trans*-2-Buten vor der Insertion zum 1-Buten isomerisiert wird, wurde stets angenommen, dass der Isomerisierungsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist und die Insertion des 1-Butens anschließend sehr schnell erfolgt. Da die 1-Buten-Polymerisation keinesfalls sehr viel schneller als die *trans*-2-Buten-Polymerisation abläuft, sollte sich im Gasraum der *trans*-2-Buten-Polymerisation 1-Buten nachweisen lassen (Abschnitt 7.9).

7.7.2 Verzweigungsdichte und Mikrostruktur

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit von Verzweigungsdichte und Mikrostruktur wiedergegeben.

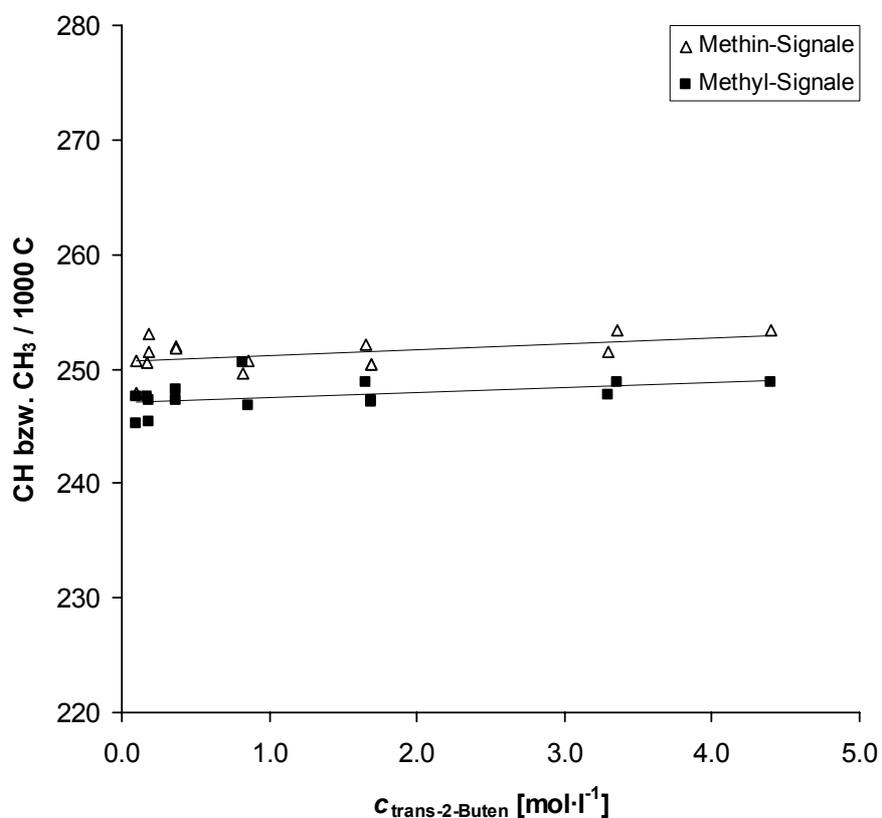


Abbildung 7.41 Über die Integrale der Methin- bzw. Methyl-Signale berechnete Verzweigungsdichten als Funktion der Monomerkonzentration.

In Abbildung 7.41 ist die Gesamtverzweigungsdichte der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere als Funktion der Monomerkonzentration wiedergegeben. Die Berechnung erfolgte nach der in Abschnitt 7.5.2 präsentierten Methode. Die Verzweigungsdichte der Polymere, ob über die Integrale der Methin- oder Methyl-Signale berechnet, ist nahezu unabhängig von der Monomerkonzentration. Insbesondere die Integrale der Methin-Signale ergeben sehr exakt die zu erwartenden 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen. Wie schon bei den Zeit-Umsatz-Experimenten beobachtet, liegen die über die Integrale der Methyl-Signale berechneten Verzweigungsdichte leicht darunter. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Werte ist sehr gut und liegt im Bereich der Messungenauigkeit. Lediglich im Bereich sehr niedriger Monomerkonzentrationen sind die Abweichungen etwas größer.

Ein Abfall der Verzweigungsdichte wie bei der 1-Buten-Polymerisation ist nicht zu beobachten. Dies lässt sich über den Mechanismus der Polymerisation leicht erklären. Aufgrund der Symmetrie des *trans*-2-Buten-Moleküls, spielen regioirreguläre Insertionen wie bei der 1-Buten-Polymerisation keine Rolle. Nach der 2,3-Insertion kann keine weitere Insertion aus dem α,β -disubstituierten Zwischenprodukt erfolgen, so dass zunächst eine Kettenisomerisierung stattfinden muss. Auf diese Tatsache hat die Monomerkonzentration keinen Einfluss. Unabhängig davon, ob die Isomerisierung zu einer Methyl- oder Ethylverzweigung führt, wird pro insertierter Monomereinheit eine Verzweigung gebildet. Dies erklärt die hohe Konstanz der Verzweigungsdichte über den gesamten Konzentrationsbereich.

Ein Einfluss der Monomerkonzentration auf das Verhältnis der verschiedenen Verzweigungen untereinander ist jedoch möglich. Abbildung 7.42 zeigt den Anteil der Ethylverzweigungen als Funktion der Monomerkonzentration. Er ist über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant. Die Werte liegen um 15%, also auf dem selben Niveau wie bei den Zeit/Umsatz-Experimenten. Die Schwankungsbreite der Werte ist etwas höher als dort, liegt aber immer noch im Bereich der Messungenauigkeit. Bei der Bildung einer Methyl-Verzweigung durch *chain running* zu C1 befindet sich der Verzweigungspunkt in γ -Position zum Metall-Zentrum (**30** in Abb. 7.5). Die Bildung einer Ethyl-Verzweigung erfolgt durch *chain running* zu C4, so dass der Verzweigungspunkt in β -Position, also näher am Metallzentrum liegt (**31** in Abb. 7.5). Die dadurch bedingte höhere sterische Abschirmung des aktiven Zentrums erschwert die nachfolgende Insertion weiterer Monomermoleküle.

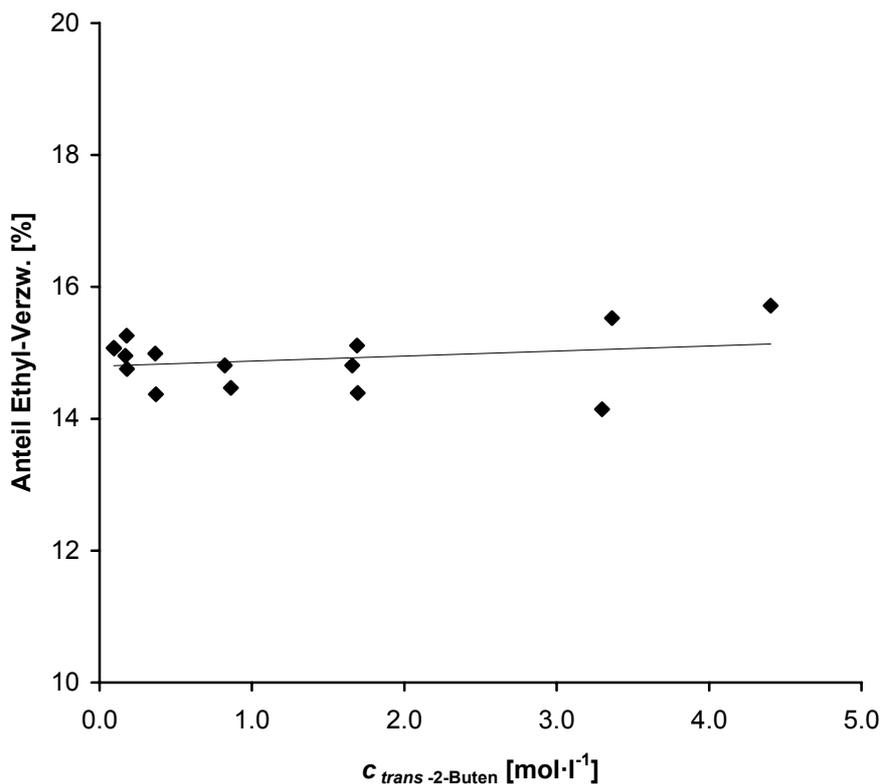


Abbildung 7.42 Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte als Funktion der Monomerkonzentration.

Bei niedriger Monomerkonzentration steht dem aktiven Zentrum zwischen zwei Insertionen mehr Zeit für *chain walking* zur Verfügung, so dass Ethyl-Verzweigungen in die sterisch weniger anspruchsvollen Methylverzweigungen umgewandelt werden können. Diese bei der 1-Buten-Polymerisation beobachtete Verschiebung der Verzweigungsstruktur bei kleiner werdender Monomerkonzentration hin zu Methylverzweigungen tritt hier nicht auf.

Abbildung 7.43 zeigt die Abhängigkeit der Stereoregularität der *trans*-2-Buten-Polymere von der Monomerkonzentration. Auch in diesem Fall ist die Taktizität der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere unabhängig von der Ausgangsmonomerkonzentration. Die Werte liegen mit $[mm] = 0.30$ im Bereich der bei den Zeit/Umsatz-Experimenten erhaltenen Ergebnisse und damit etwas über dem Wert von $[mm] = 0.25$ für vollständig ataktische Polymere. Nach Busico *et al.* hat die Monomerkonzentration bei der isospezifischen Polymerisation von α -Olefinen mit C_2 -symmetrischen *ansa*-Metallocen-Katalysatoren einen deutlichen Einfluss auf die Stereospezifität.²⁵¹ Da hier jedoch ein achiraler Katalysator verwendet wird und wie erwähnt *chain end control* keine Rolle spielen sollte, ist kein Anstieg der isotaktischen Anteile mit ansteigender Monomerkonzentration zu erwarten.

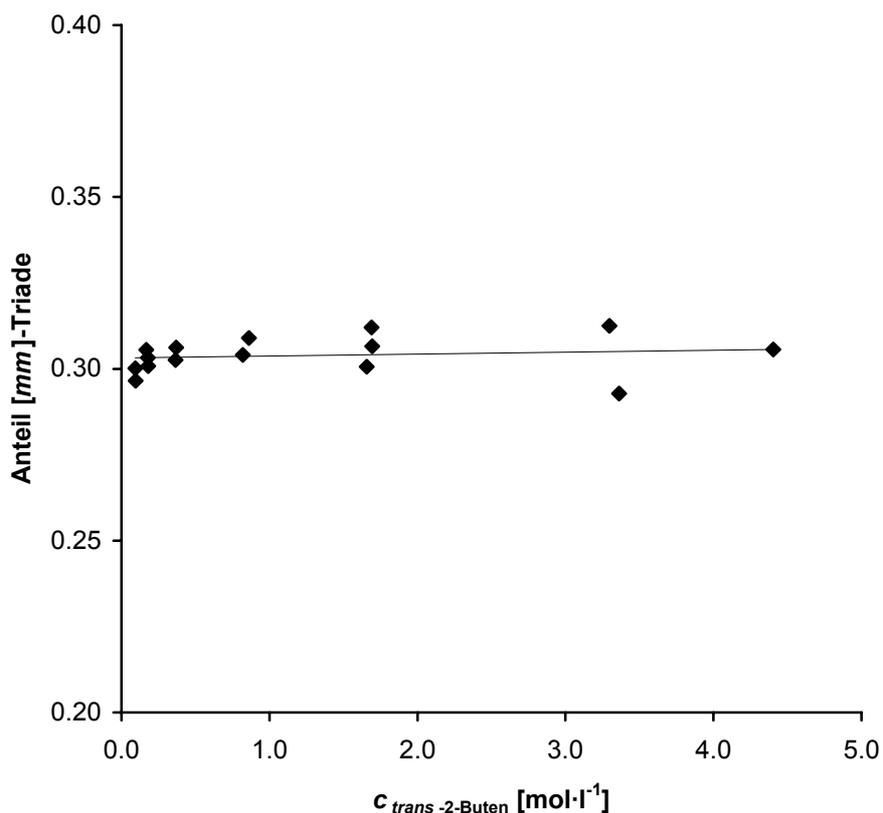


Abbildung 7.43 Anteil der isotaktischen $[mm]$ -Triade als Funktion der Monomerkonzentration.

Entsprechend der sehr gleichförmigen Verzweigungsstruktur, ähneln sich die ^{13}C -NMR-Spektren der *trans*-2-Buten-Polymere über dem gesamten Konzentrationsbereich sehr stark (Abbildung 7.44). Eine Vereinfachung der Linienstruktur mit abnehmender Monomerkonzentration wie bei der 1-Buten-Polymerisation tritt nicht auf. Unterschiede in den Spektren ergeben sich lediglich durch das Auftreten von Endgruppensignalen der Hauptkette bei 14.08 und 22.84 ppm. Diese gewinnen durch die abnehmenden molaren Massen der Polymere bei niedrigen Monomerkonzentrationen an Bedeutung.

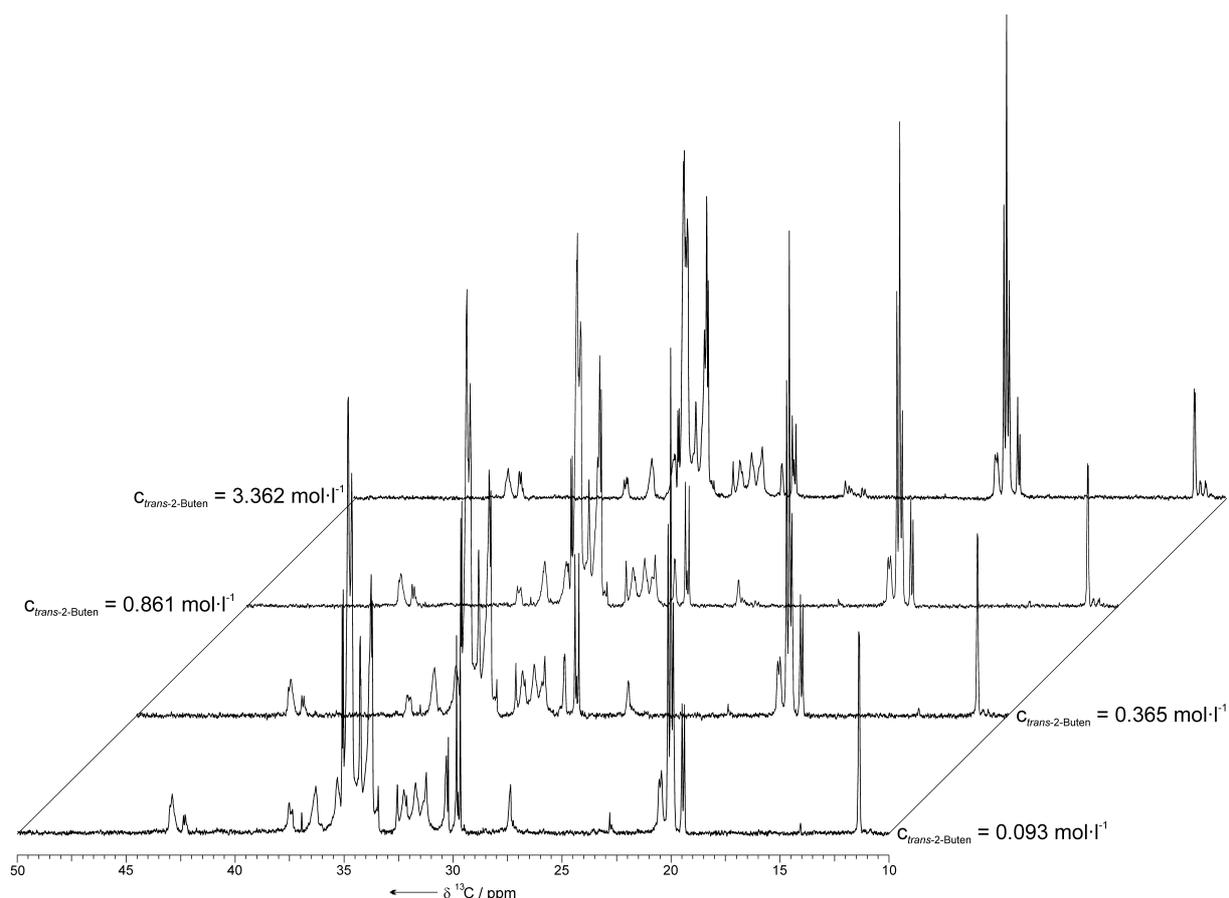


Abbildung 7.44 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von *trans*-2-Buten-Polymeren, hergestellt bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen.

Auch im Umfang dieser Messreihe wurden stichprobenartig ^{13}C -IGated-NMR-Spektren aufgenommen um den Einfluss des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) abschätzen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt.

Tabelle 7.6 Vergleich der Verzweigungsdichten und Mikrostrukturdaten von *trans*-2-Buten-Polymeren, bestimmt über ^1H -breitband- bzw. IGated-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Polymer	Entkopplung	CH / 1000 C	CH ₂ / 1000 C	CH ₃ / 1000 C	Anteil Et	[mm]
					[%]	
jk359	^1H -breitband	251.9	500.7	247.3	14.99	0.303
jk359	IGated	251.4	485.6	262.9	19.79	0.301
jk370	^1H -breitband	253.3	497.9	248.8	15.71	0.306
jk370	IGated	263.7	488.5	247.7	19.86	0.296

Die durch den NOE bewirkten Abweichungen treten auch hier auf. Ein Vergleich mit den in Tabelle 7.4 aufgeführten Werten zeigt jedoch, dass keine einheitlichen Abweichungen zu beobachten sind. Während für jk295 und jk359 die Integrale der Methin-Kohlenstoffatome unabhängig von der Entkopplungsmethode nahezu übereinstimmen, trifft dies bei jk370 gerade nicht zu. Umgekehrt ist bei jk295 und jk359 die Abweichung der Integrale der Methyl-Kohlenstoffatome mit 5 bis 6% am größten, während sie bei jk370 im Bereich der Messungenauigkeit liegt. Allen Proben ist jedoch gemein, dass sich die Entkopplungsmethode am stärksten auf den Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsdichte auswirkt. Die Abweichungen betragen bis zu 32%. Dagegen sind die Abweichungen der Integrale der isotaktischen $[mm]$ -Triade für alle Polymere gering. Wie bereits erwähnt ist die Vermessung aller Proben mit IGated-Entkopplung aufgrund der deutlich längeren Messzeit nicht möglich.

7.7.3 Molare Massen und Polydispersitäten

Abbildung 7.45 zeigt die molaren Massen der gebildeten *trans*-2-Buten-Polymere in Abhängigkeit von der Ausgangsmonomerkonzentration.

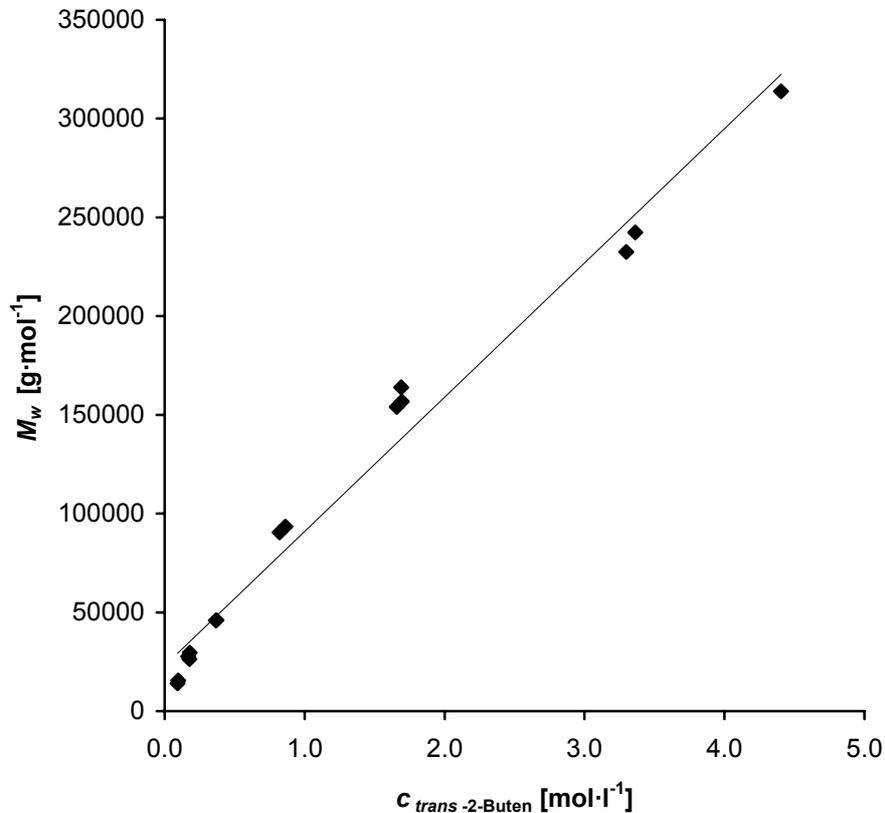


Abbildung 7.45 Massenmittel der molaren Massen von *trans*-2-Buten-Polymeren als Funktion der Ausgangsmonomerkonzentration.

Über den gesamten betrachteten Bereich wird ein nahezu linearer Anstieg der molaren Massen mit zunehmender Monomerkonzentration beobachtet. Die Reproduzierbarkeit der Einzelwerte ist ausgezeichnet. Bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen liegen die molaren Massen der *trans*-2-Buten-Polymere auf gleichem Niveau oder sogar etwas niedriger als die der 1-Buten-Polymere. Mit zunehmender Konzentration steigen die molaren Massen der *trans*-2-Buten-Polymere jedoch deutlich stärker an. Es werden Werte bis $313000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $4.4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht. Einen weniger starken Anstieg oder gar Rückgang der molaren Massen bei sehr hohen Monomerkonzentrationen wie bei der 1-Buten-Polymerisation ist nicht zu beobachten. Offensichtlich haben im betrachteten Konzentrationsfenster sowohl die steigende Viskosität der Reaktionslösung als auch die Kettenübertragungsreaktionen bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation keinen entscheidenden Einfluss auf die molaren Massen.

Bei geringen Monomerkonzentrationen führen die im Vergleich zur 1-Buten-Polymerisation niedrigeren Umsätze zu nochmals geringeren Polydispersitäten um $M_w/M_n = 1.6$ (Abb. 7.46).

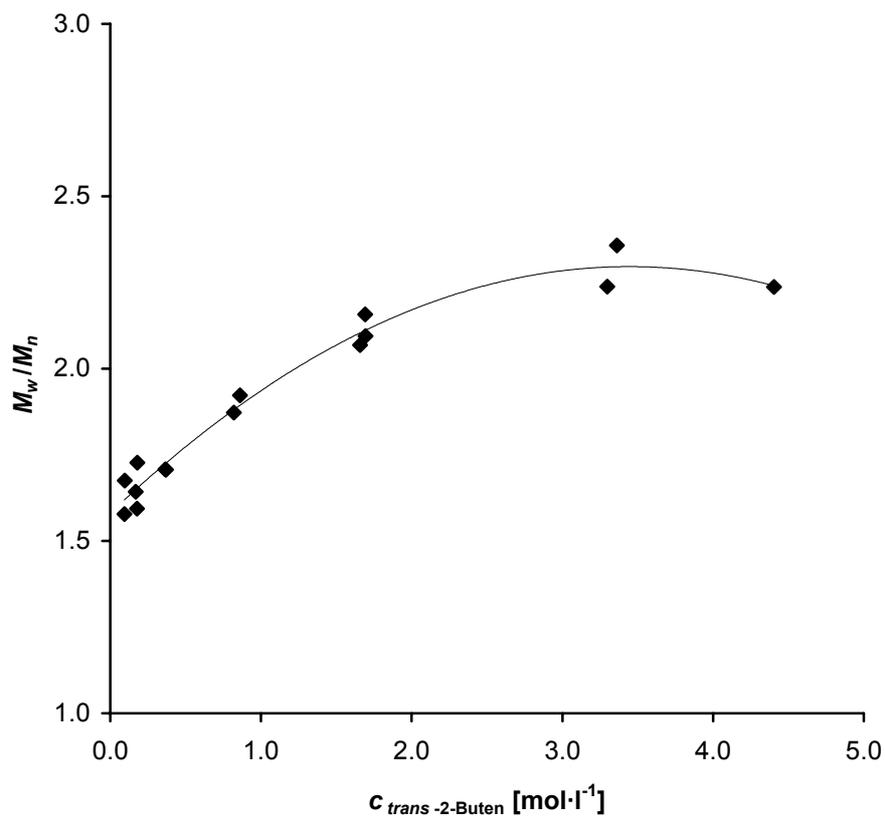


Abbildung 7.46 Polydispersitäten M_w/M_n der hergestellten *trans*-2-Buten-Polymere als Funktion der Monomerkonzentration.

Mit steigender Monomerkonzentration nehmen die Polydispersitäten interessanterweise deutlicher zu als bei der 1-Buten-Polymerisation, obwohl die Umsätze auch in diesem Konzentrationsbereich niedriger bzw. auf gleichem Niveau liegen. Es werden Werte bis $M_w/M_n = 2.3$ beobachtet. Auch hier sind alle dargestellten Polymere monomodal.

7.7.4 Glasübergangstemperaturen

In Abbildung 7.47 sind die Glasübergangstemperaturen der produzierten *trans*-2-Buten-Polymere in Abhängigkeit der Monomerkonzentration dargestellt.

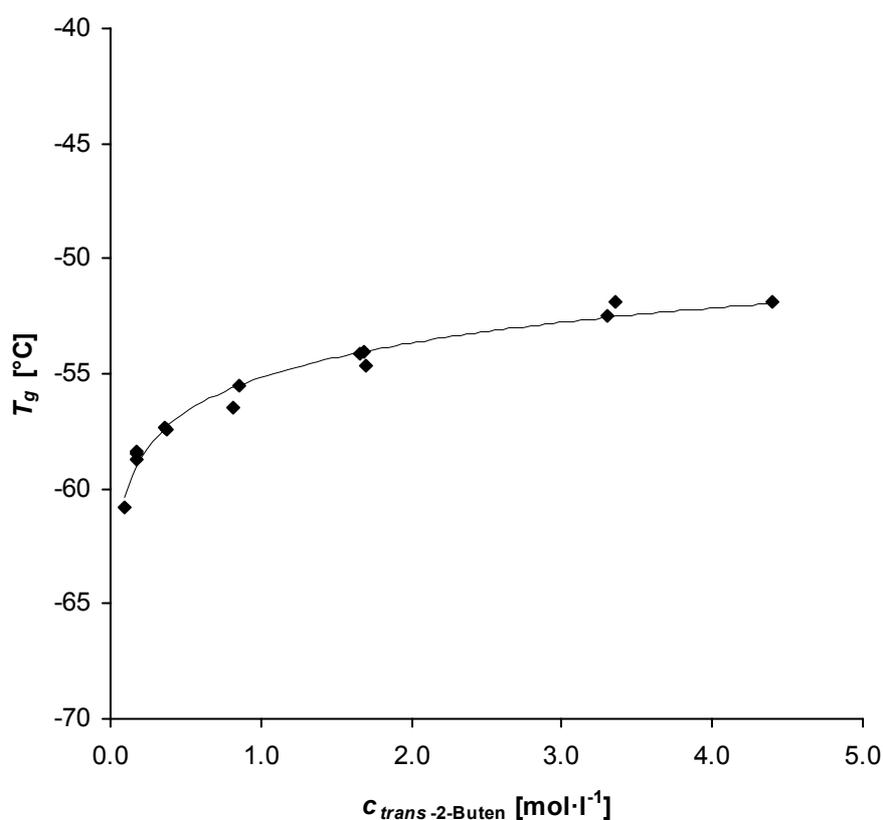


Abbildung 7.47 Glasübergangstemperaturen der hergestellten *trans*-2-Buten-Polymere in Abhängigkeit der Monomerkonzentration.

Da die Mikrostruktur der Polymere über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich nahezu konstant ist, sind die T_g s hauptsächlich von den molaren Massen der Polymere beeinflusst. Dies erklärt die starke Zunahme der T_g s bei niedrigen Monomerkonzentrationen. Bei steigenden Monomerkonzentrationen und somit höheren molaren Massen der gebildeten Polymere gehen die T_g s gegen einen Grenzwert bei etwa -50 °C. Damit unterscheidet sich der Kurvenverlauf deutlich von dem der 1-Buten-Polymerisation. Im Bereich der niedrigen

Monomerkonzentrationen liegen die T_g s der *trans*-2-Buten-Polymere um etwa 5 °C über denen der 1-Buten-Polymere, wobei die molaren Massen miteinander vergleichbar sind. Bei Monomerkonzentrationen von über $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ gleichen sich die T_g s der 1-Buten-Polymere, trotz der deutlich geringeren molaren Massen, denen der *trans*-2-Buten-Polymere an.

7.8 Polymerisationen bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen

Falls eine Isomerisierung des *trans*-2-Butens vor der Insertion stattfindet, sollte das gebildete 1-Buten, wie bereits beschrieben, nur in sehr geringen Konzentration in der Reaktionslösung vorhanden sein. Diese Konzentrationen müssten deutlich niedriger sein, als die kleinsten Konzentrationen, die in Reihenuntersuchungen in Abschnitt 7.6 und 7.7 eingestellt wurden. Die minimale Monomereinwaage ist durch die Konzeption der in Abschnitt 7.4 vorgestellte Polymerisationsapparatur auf etwa 0.25 g beschränkt. Außerdem ist es notwendig, mindestens 100 mg Polymer zu erhalten, um eine exakte Charakterisierung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie und Differentialkalorimetrie zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Reaktor wie bei den übrigen Polymerisation mit Lösungsmittel, Cokatalysator und Katalysator befüllt. In einem zweiten Reaktor wurden etwa 5 g Monomer eingewogen und zur Beseitigung von Sauerstoff- und Wasserspuren mit 1 ml MMAO-Lösung versetzt. Anschließend wurden die beiden Reaktoren wie in Abbildung 7.48 dargestellt über eine Edelstahlleitung miteinander verbunden.

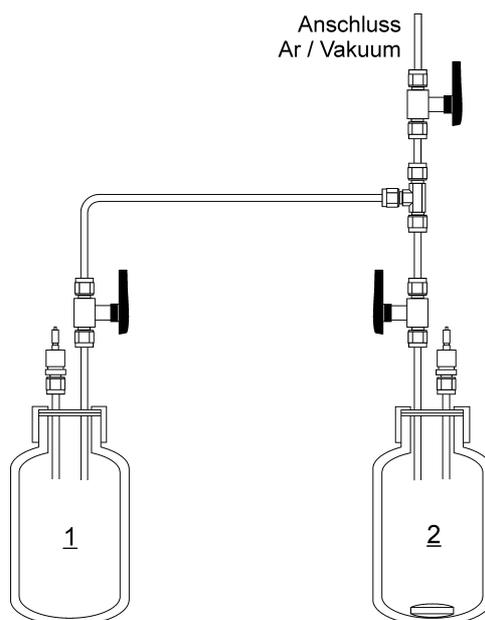


Abbildung 7.48 Apparatur zur Polymerisation bei sehr kleinen Monomerkonzentrationen. 1: Reaktor für die Monomervorlage, 2: Polymerisationsreaktor.

Zum Start der Polymerisation wurden die Zweiwegeventile der Reaktoren für weniger als 1 s geöffnet. Weitere gleichlange Öffnungen wurden alle 20 min vorgenommen. Auf diesem Weg sollte erreicht werden, dass sich stets eine kleine Menge Monomer im Reaktor befindet. Die genaue Monomerkonzentration im Polymerisationsreaktor kann nicht angegeben werden, jedoch ist anzunehmen, dass die Monomerkonzentration deutlich kleiner ist als bei den Experimenten im Umfang der Konzentrationsreihen. Die auf diese Weise durchgeführten Polymerisationen sollen auch vielmehr eine rein qualitative Aussage ermöglichen, ob sich die in den Konzentrationsreihen sichtbaren Trends bei kleineren Konzentrationen fortsetzen oder umkehren. Daneben ist über die Rückwaage des Vorlagereaktors nach Beendigung der Reaktion die gesamte verbrauchte Monomermenge feststellbar.

Die Polymerisationen wurden sowohl 1-Buten als auch mit *trans*-2-Buten unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Der Polymerisationsreaktor wurde mit 100 ml *n*-Hexan befüllt. Die Katalysatorkonzentration wurde auf 2.3 bis $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ und das Al/Ni-Verhältnis auf 250 eingestellt. Die Gesamtpolymerisationsdauer betrug 4 h. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 7.7 zusammenfasst.

Tabelle 7.7 Ergebnisse der 1-Buten- und *trans*-2-Buten-Polymerisationen bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen.

Monomer	Vers. N ^o	m _{Verbrauch} [g]	m _{Pol} [g]	CH ₃ / 1000 C	M _w [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n	T _g [°C]
1-Buten	jk330	1.14	0.198	134	18700	1.88	-65.2
1-Buten	jk336	1.62	0.126	135	22100	1.76	-64.7
<i>trans</i> -2-Buten	jk341	1.83	0.120	251	14800	1.68	-60.4
<i>trans</i> -2-Buten	jk343	1.53	0.071	256	7900	1.40	n.d. ^{a)}

^{a)} nicht detektiert

Die Polymerauswaagen sind mit Werten zwischen 71 und 198 mg sehr gering. Die vergleichsweise hohen Monomerverbräuche werden daher vermutlich durch Druckverluste in der Apparatur während der Polymerisation verursacht. Da im Monomervorlagereaktor kein Lösungsmittel vorhanden ist, sind höhere Druckverluste als bei der Lösungspolymerisation nicht überraschend. Aus den tabellierten Daten ist ersichtlich, dass die Verzweigungsdichte bei den 1-Buten-Polymerisationen gegenüber den in Abschnitt 7.6.2 aufgeführten Werten nochmals deutlich absinkt. Eine Umkehrung des dort beschriebenen Trends ist nicht erkennbar. Bei den *trans*-2-Buten-Polymeren ist die Verzweigungsdichte erneut nahe bei 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen. Der höhere Wert für das Experiment jk343

ergibt sich durch den größeren Einfluss der Endgruppensignale aufgrund der sehr geringen molaren Masse und durch das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis des ^{13}C -NMR-Spektrums aufgrund der notwendigerweise wesentlich verdünnteren Probe. Abbildung 7.49 zeigt einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der 1-Buten- und *trans*-2-Buten-Polymeren.

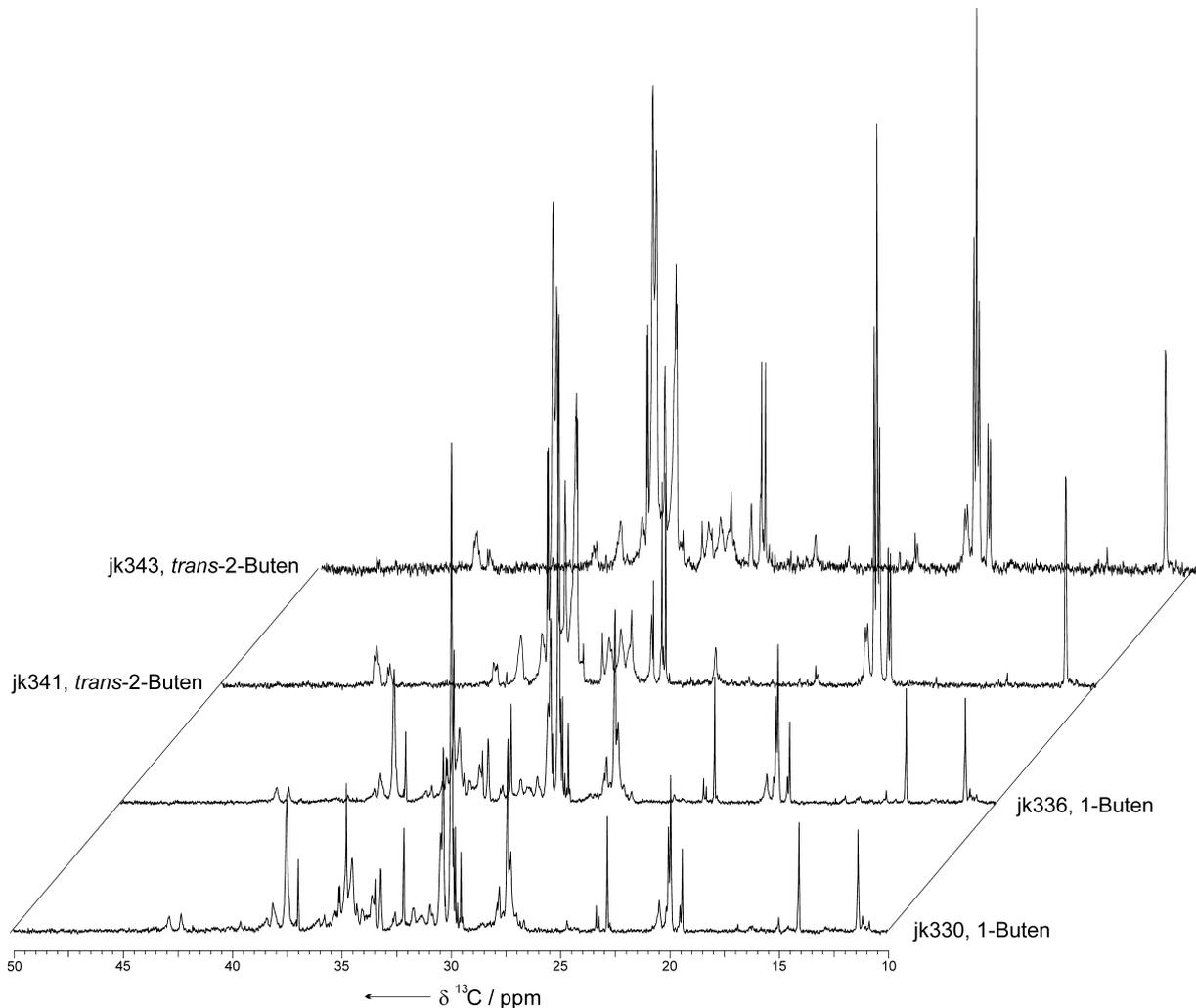


Abbildung 7.49 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 1-Buten- und *trans*-2-Buten-Polymeren, hergestellt bei sehr niedrigen Monomerkonzentrationen.

Es ist weiterhin keine Angleichung der Spektren zu beobachten. Die Integrale des Signals für längere unverzweigte Strukturen bei 29.98 ppm sind in den Poly(1-buten)-Spektren nach wie vor die größten, während sie bei den Poly(*trans*-2-buten)-Spektren kaum zu detektieren sind. Das Methylsignal von Verzweigungen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen tritt bei den 1-Buten-Polymeren deutlich in Erscheinung, während es bei den *trans*-2-Buten-Polymeren ausschließlich auf Kettenendgruppen zurückzuführen ist.

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse deutet stark darauf hin, dass eine intermediäre Bildung von 1-Buten bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation nicht auftritt und die Isomerisierung in der von Brookhart beschriebenen Weise erst nach der Insertion stattfindet.

7.9 Gaschromatographische Untersuchungen der Gasraumzusammensetzung

Die Ergebnisse der Konzentrationsexperimente in den Abschnitten 7.6 und 7.7 zeigen, dass sich die Aktivitäten der 1-Buten- und *trans*-2-Buten-Polymerisation mit dem hier verwendeten Katalysatorsystem keinesfalls derart stark unterscheiden, wie es von Brookhart beschrieben wurde.²²⁶ Daher müssten bei einer Isomerisierung des *trans*-2-Butens vor der Insertion messbare Mengen 1-Buten im Gasraum der Polymerisation zu finden sein. Bei einer *trans*-2-Buten-Polymerisation wurden deshalb Gasproben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Die Probennahmen erfolgten zu Beginn der Polymerisation nach 30 min und anschließend bei Abbruch nach 240 min. Auf diese Weise sollte untersucht werden, ob sich die relative Zusammensetzung mit der Zeit ändert. Zu Vergleichszwecken wurde auch eine identische Untersuchung bei einer 1-Buten-Polymerisation durchgeführt.

Die Gasraumproben der *trans*-2-Buten-Polymerisation wurden einem der Reihenexperimente aus Abschnitt 7.7 mit 10 g Ausgangsmonomerkonzentration entnommen. Die in die Gasmaus überführte Menge ist mit etwa 5 ml ausgereichend gering, um Auswirkungen auf die weitere Polymerisation ausschließen zu können. In Abbildung 7.50 und 7.51 sind die Chromatogramme der nach 30 bzw. 240 min entnommenen Gasproben dargestellt.

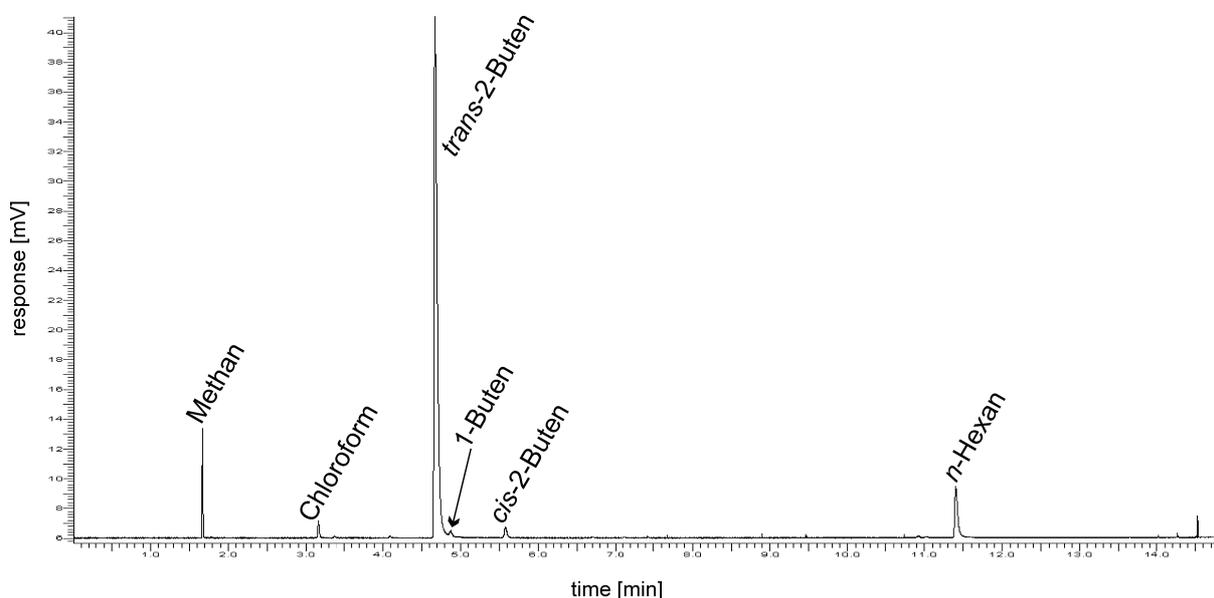


Abbildung 7.50 Gaschromatogramm der Gasraumprobe einer *trans*-2-Buten-Polymerisation nach 30 min Reaktionsdauer.

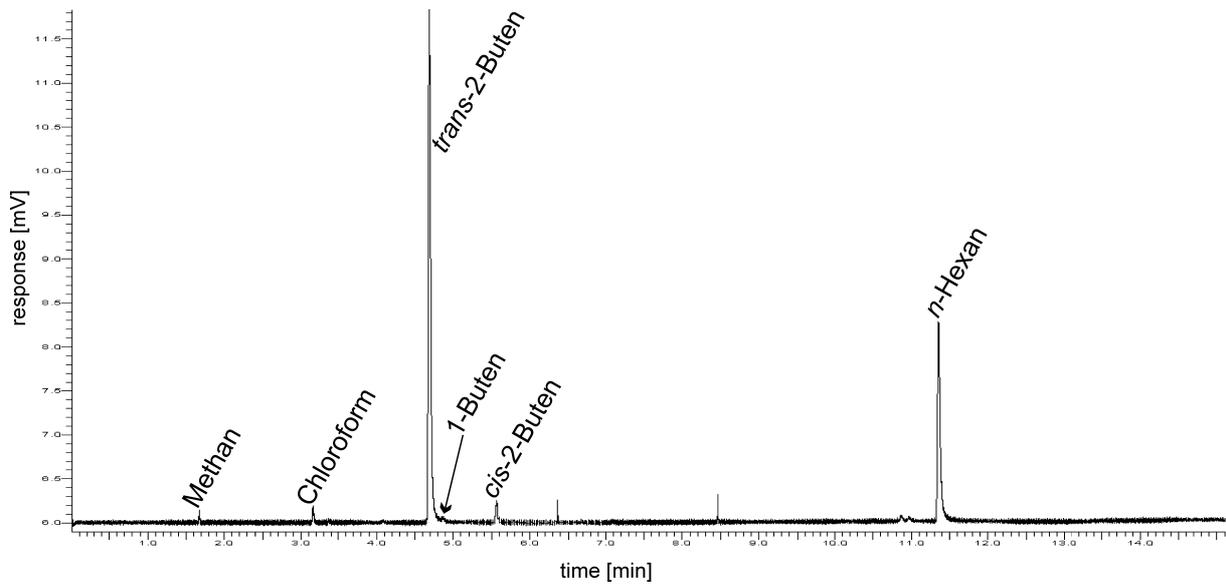


Abbildung 7.51 Gaschromatogram der Gasraumprobe einer *trans*-2-Buten-Polymerisation nach 240 min Reaktionsdauer.

Die zugehörigen Integrale der Peaks sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst.

Tabelle 7.8 Zuordnung der in den Chromatogrammen auftretenden Peaks und deren Integrale für die Polymerisation von *trans*-2-Buten.

Komponente	30 min		240 min	
	Retentionszeit [min]	Integral [mol-%]	Retentionszeit [min]	Integral [mol-%]
Methan	1.673	4.52	1.677	0.86
Chloroform	3.163	1.41	3.157	1.85
<i>trans</i> -2-Buten	4.674	82.25	4.686	63.61
1-Buten	4.877	0.45	4.849	0.46
<i>cis</i> -2-Buten	5.579	1.41	5.563	2.76
<i>n</i> -Hexan	11.408	8.05	11.363	28.69

Das in den Chromatogrammen zuerst auftretende Signal wird Methan zugeordnet, welches sich bei der Aktivierung des Katalysators mit MMAO bildet. Das mit der Zeit deutlich kleiner werdende Signal lässt auf gewisse Undichtigkeiten im Reaktor oder der Entnahmeapparatur schließen. Des weiteren lassen sich die Peaks der Lösungsmittel Chloroform und *n*-Hexan identifizieren. Wie zu erwarten ist, dominiert bei der Messung nach 30 min das

trans-2-Buten-Signal. Ein Nebensignal dieses Peaks lässt sich jedoch dem 1-Buten zuschreiben, wobei das Integral mit 0.45% sehr klein ist. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Ergebnissen von Brookhart, der keine 1-Buten-Spuren bei gaschromatographischen Untersuchungen nachweisen konnte. Die Tatsache, dass auch *cis*-2-Buten mit 1.41% in größerer Menge als im reinen Monomergas (Abschnitt 6.2, 0.04%) auftritt, spricht für ein geringes Maß an Isomerisierung des *trans*-2-Buten hin zum thermodynamischen Gleichgewicht. Da jedoch die Aktivitätsdifferenz zwischen 1-Buten und *trans*-2-Buten in den Konzentrationsreihen moderat ausfällt, sind die beobachteten Mengen des 1-Butens keinesfalls ausreichend, um eine direkte Insertion des *trans*-2-Butens und anschließende Isomerisierung auszuschließen. Selbst die relativ hohe Anzahl von Ethylverzweigungen entlang der Polymerkette kann nicht ausschließlich durch die Insertion von 1-Buten erklärt werden. Andererseits ist es aber möglich, dass das durch Isomerisierung erhaltene 1-Buten an der Bildung von Ethylverzweigung beteiligt ist.

Allerdings ergibt sich hieraus die Frage, warum *cis*-2-Buten nicht polymerisiert werden kann. Die Isomerisierung verläuft immer in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts, also sollte auch *cis*-2-Buten in Gegenwart des verwendeten Katalysators in geringem Maße zu *trans*-2-Buten und 1-Buten isomerisiert werden und somit Polymerisationsaktivität zeigen. Im weiteren Verlauf der Polymerisation nimmt der Anteil des *trans*-2-Butens am Gesamtintegral infolge des steigenden Umsatzes ab. In gleichem Maße nimmt das Integral des Lösungsmittels *n*-Hexan zu. Das Integral des 1-Butens verbleibt nahezu unverändert. Da das *trans*-2-Buten in Gegensatz zum *cis*-Isomer während der Reaktion verbraucht wird, steigt das Integral des *cis*-2-Butens nach 240 min etwas an.

Die Betrachtung der Chromatogramme von Gasproben, die der 1-Buten-Polymerisation entnommen worden sind, zeigt interessanterweise, dass das verwendete Katalysatorsystem sehr wohl isomerisierungsaktiv ist. In den Abbildungen 7.52 und 7.53 sind neben dem Hauptsignal des 1-Butens, die Signale des *trans*-2-Butens und des *cis*-2-Butens deutlich zu erkennen.

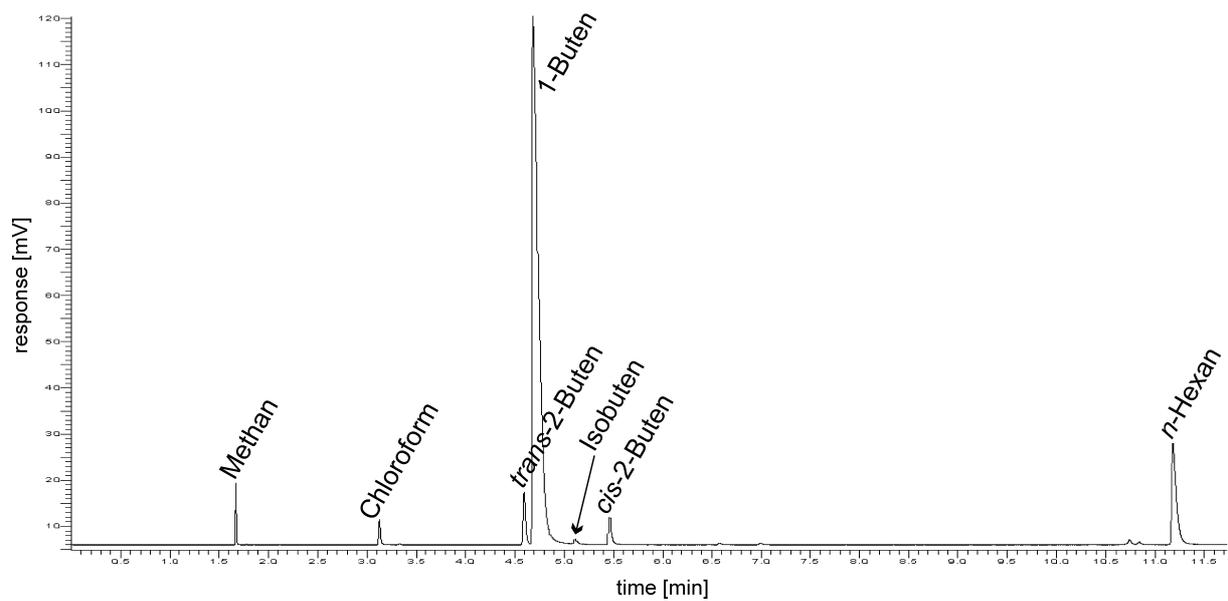


Abbildung 7.52 Gaschromatogram der Gasraumprobe einer 1-Buten-Polymerisation nach 30 min Reaktionsdauer.

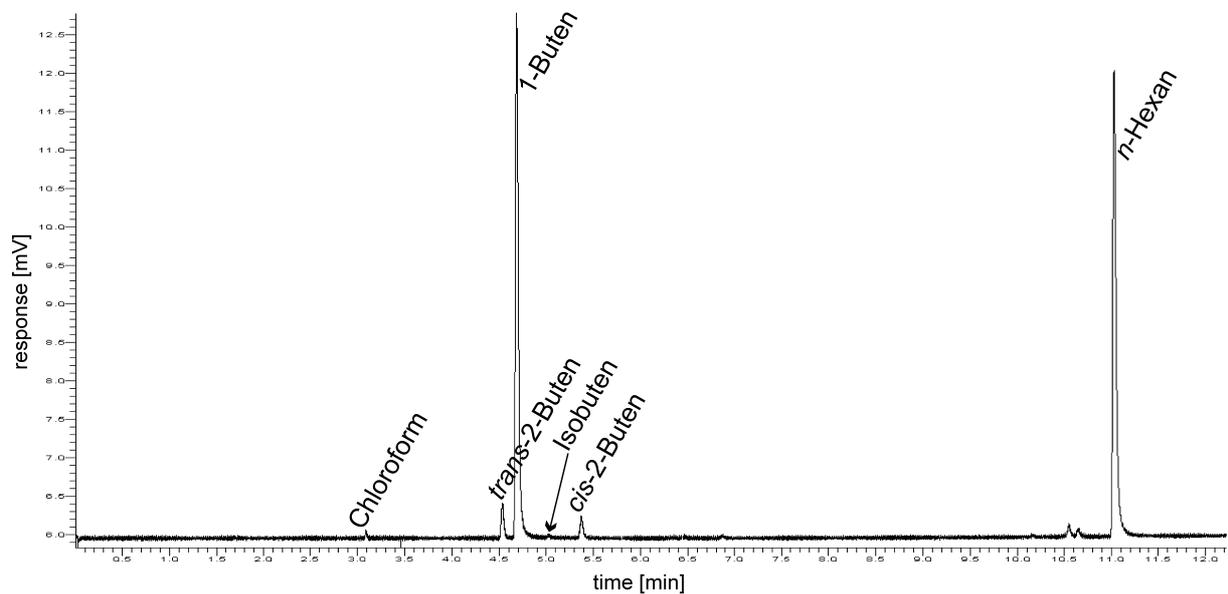


Abbildung 7.53 Gaschromatogram der Gasraumprobe einer 1-Buten-Polymerisation nach 240 min Reaktionsdauer.

Die zugehörigen Integrale sind in Tabelle 7.9 wiedergegeben.

Tabelle 7.9 Zuordnung der in den Chromatogrammen auftretenden Peaks und deren Integrale für die Polymerisation von 1-Buten.

Komponente	30 min		240 min	
	Retentionszeit [min]	Integral [mol-%]	Retentionszeit [min]	Integral [mol-%]
Methan	1.677	1.43	-	-
Chloroform	3.127	1.11	3.089	0.64
<i>trans</i> -2-Buten	4.597	3.19	4.530	2.88
1-Buten	4.686	79.26	4.683	45.56
<i>iso</i> -Buten	5.117	0.37	-	-
<i>cis</i> -2-Buten	5.466	2.19	5.377	1.87
<i>n</i> -Hexan	11.189	11.24	11.036	46.02

Das Integral des *trans*-2-Butens bei der 1-Buten-Polymerisation ist deutlich größer als das 1-Buten-Integral bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation. Der Grund hierfür liegt zum einen in der größeren thermodynamischen Stabilität von internen Olefinen im Vergleich zu endständigen und zum anderen in der geringeren Polymerisationsaktivität. Dennoch ist damit zu rechnen, dass *trans*-2-Buten bei der 1-Buten-Polymerisation ebenfalls inseriert wird. Vergleichbare Untersuchungen wurden von Brookhart nicht publiziert, eine Einordnung der Ergebnisse ist schwierig. Das Gesamtintegral der Butene sinkt mit fortschreitender Reaktionsdauer infolge des steigenden Monomerumsatzes. In gleichem Maße nimmt auch hier das Integral des Lösungsmittels *n*-Hexan zu. Das Verhältnis von 1-Buten zu *trans*-2-Buten sinkt im gleichen Zeitraum leicht ab. Dagegen bleibt das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-2-Buten nahezu unverändert. Das aus dem Aktivierungsprozess stammende Methan, sowie *iso*-Buten lassen sich nur im Chromatogramm der nach 30 min entnommenen Gasraumprobe detektieren. Offensichtlich sind auch in diesem Fall Dichtigkeitsverluste nicht auszuschließen.

7.10 Fazit und Ausblick

Anhand der im Umfang dieser Arbeit durchgeführten Versuche kann gezeigt werden, dass der von Brookhart postulierte Mechanismus der Polymerisation von *trans*-2-Buten in seinen wesentlichen Grundzügen zutreffend ist. Die Isomerisierung des Monomers zu 1-Buten vor der Insertion spielt wenn, dann nur eine untergeordnete Rolle. Die detaillierte Untersuchung der *trans*-2-Buten-Polymere mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergibt, dass die Mikrostruktur bemerkenswert unabhängig sowohl von der Polymerisationsdauer, als auch von der

Monomerkonzentration ist. Dieses Verhalten wird durch einen Mechanismus mit Isomerisierung des Kettenendes nach der Insertion zufriedenstellend beschrieben. Im Falle einer Isomerisierung des *trans*-2-Butens zu 1-Buten vor der Insertion sollte die Konzentration an 1-Buten sehr gering sein, da der Isomerisierungsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist und 1-Buten von Brookhart eine im Vergleich zu *trans*-2-Buten wesentlich höhere Aktivität zugeschrieben wurde.

Die aus diesem Grund durchgeführten Konzentrationsexperimente mit 1-Buten zeigen, dass eine starke Abhängigkeit der Mikrostruktur der produzierten Polymere von der Monomerkonzentration besteht. Die Verzweigungsdichte nimmt jedoch mit kleiner werdender Konzentration kontinuierlich ab und entfernt sich von dem für die *trans*-2-Buten-Polymere beobachteten Wert von 250 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen. Gleichzeitig nimmt der Anteil unverzweigter Sequenzen zu. Diese Sequenzen lassen sich durch 2,1-Insertionen und anschließendes *chain straightening*, wie sie bei der Polymerisation von α -Olefinen mit Katalysatoren auf Nickel-Basis häufig beobachtet werden, bequem erklären. Ähnliches gilt für die beobachteten Verzweigungen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen. Falls 1-Buten bei der *trans*-2-Buten-Polymerisation als Zwischenprodukt gebildet werden sollte, dann müssten diese Mikrostrukturelemente auch in den Spektren der *trans*-2-Buten-Polymere zu beobachten sein. Dies ist nicht der Fall. Es ist jedoch möglich, dass die in den 1-Buten-Reihenuntersuchungen eingestellten Monomerkonzentrationen nicht ausreichend gering sind, um die durch Isomerisierung von *trans*-2-Buten erhaltenen 1-Buten-Konzentrationen wiederzuspiegeln. Daher sind andere Polymerisationstechniken nötig, um die Monomerkonzentration weiter reduzieren zu können. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von größeren Reaktoren, um das Lösungsmittelvolumen stark zu erhöhen. Daneben wäre es möglich, kein verflüssigtes Monomer, sondern in *n*-Hexan in geringer Konzentration gelöstes Monomer über eine Druckburette in die Reaktoren einzubringen.

In den Konzentrationsreihen zeigt sich, dass die Aktivitätsunterschiede zwischen *trans*-2-Buten und 1-Buten mit dem hier verwendeten Katalysatorsystem keinesfalls besonders groß sind. Bei einer Isomerisierung des *trans*-2-Butens vor der Insertion sollte 1-Buten in der Reaktionsmischung in nachweisbaren Mengen vorkommen. In den Gasraumuntersuchungen mittels Gaschromatographie konnte gezeigt werden, dass in geringem Umfang eine Isomerisierung hin zum thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Dabei wird neben *cis*-2-Buten in kleinen Mengen auch 1-Buten nachgewiesen. Unter Berücksichtigung des geringen Aktivitätsunterschieds reicht die beobachtete Menge nicht aus, um anzunehmen, dass die Polymerisation nach dem von Fink *et al.* für andere

Nickel-Komplexe beschriebenen $2,\omega$ -Mechanismus abläuft. Der größte Teil des *trans*-2-Butens wird direkt insertiert und anschließend isomerisiert. Ungeklärt ist die Rolle des 1-Butens bei der Bildung von Ethylverzweigungen. Vermutlich werden sie hauptsächlich durch *chain walk* zu C4 in der von Brookhart vorgeschlagenen Weise gebildet. Die direkte Insertion von 1-Buten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, den Einfluss des Zusatzes von Isomerisierungsreagenzien zur Polymerisationslösung zu untersuchen. Je nach Menge sollte sich der Anteil der Ethylverzweigungen variieren lassen.

Auch bei der Gasraumuntersuchung der 1-Buten-Polymerisation werden die Isomere *cis*- und *trans*-2-Buten nachgewiesen. Dies wirft ein weiteres Problem auf. Offensichtlich katalysiert der verwendete (α -Diimin)nickel(II)-Komplex die Isomerisierung von Buten-Isomeren zum thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn dies für die Polymerisationen eine Bedeutung hat, dann ist unverständlich, warum *cis*-2-Buten als vollkommen polymerisationsinaktiv beschrieben wird. Die Isomerisierung sollte *trans*-2-Buten und 1-Buten in ausreichenden Maße liefern, um polymere Produkte zu isolieren. Es wäre sinnvoll, Gasraumuntersuchungen bei *cis*-2-Buten-Polymerisationen durchzuführen.

Weitere Untersuchungen sollten der Steigerung der Aktivitäten dienen. Von Arndt-Rosenau wurden auf diesem Gebiet bereits umfangreiche Arbeiten durchgeführt, so dass Leitstrukturen für die Synthese neuer Katalysatoren bereits identifiziert wurden. Diese sind zu synthetisieren und detailliert zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung anderer Cokatalysatoren interessant, um Alternativen zum vergleichsweise teuren MMAO zu finden.

Die Ausdehnung der Experimente auf längerkettige Monomere mit internen Doppelbindungen ist ein weiteres Ziel. Erste Untersuchungen wurden ebenfalls von Arndt-Rosenau mit 2-Penten und 2-Hexen durchgeführt. Die größere Kettenlänge und asymmetrische Struktur dieser Monomere ermöglicht die Bildung neuer Mikrostrukturelemente, durch die weitere Schlüsse über den Polymerisationsmechanismus getroffen werden können.

Die Einführung von vernetzbaren Strukturelementen durch Homo- bzw. Copolymerisation von Dienen mit internen Doppelbindungen stellt ein weiteres umfangreiches Gebiet dar. Die auf diesen Weg erhaltenen elastomeren Produkte sind nicht nur von akademischen sondern auch von wirtschaftlichen Interesse.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Allgemeines

Alle Synthesen und Polymerisationen wurden aufgrund der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Katalysatoren und Cokatalysatoren unter Verwendung von Standard-Schlenk-, sowie Gloveboxtechnik (MBraun LabMaster130) unter einer Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt, soweit nicht anderweitig vermerkt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

8.2 Chemikalien

Inertgas

Als Inertgas diente Argon der Firma Linde in einer Reinheit von 99.996%. Es wurde zur weiteren Aufreinigung über eine Oxisorp-Patrone der Firma Messer Griesheim geleitet.

Lösungsmittel

Das für die Polymerisationen eingesetzte Toluol und *n*-Hexan wurde von Merck in Analysenqualität bezogen. Es wurde mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, entgast und durch Leiten über zwei Säulen (Toluol: 700 x 60 mm; *n*-Hexan: 500 x 60 mm) absolutiert. Die jeweils erste Säule war zur Entfernung von Sauerstoffspuren mit dem Cu-Katalysator R3-11 der Firma BASF, die zweite Säule zur Entfernung Wasserspuren mit Molsieb 4 Å befüllt. Der maximale Volumenstrom betrug 100 ml·min⁻¹.

Alle anderen Lösungsmittel wurden von den Firmen Merck, Fluka und Riedel-de-Haën in Analysenqualität bezogen. Dichlormethan, Chloroform und Chloroform-d wurden mehrere Tage über Calciumhydrid gerührt und anschließend destilliert. Diethylether und *n*-Pentan wurde mehrere Tage über Natriumbenzophenonketyl bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

Synthesechemikalien

Organische Synthesechemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Acros Organics, Fluka und Merck in Analysenqualität bezogen. Organometallverbindungen wurden von der Firma

Aldrich, Strem und ABCR bezogen. Sie wurden in der Glovebox gelagert und dort abgewogen.

Monomere

Norboren wurde von der Firma Acros Organics in einer Reinheit von 99% bezogen. Zur Reinigung wurde es 24 h bei 48 °C mit Triisobutylaluminium (TIBA; 5 ml pro 100 g) gerührt und anschließend über eine auf 50 °C temperierte Brücke destilliert. Es wurde eine 6-7 molare Lösung in Toluol zur Polymerisation eingesetzt.

Ethen wurde von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99.8% bezogen. Zur Entfernung von Sauerstoff- und Wasserspuren wurde es über zwei Säulen (2000 x 50 mm) geleitet. Eine enthielt den BASF-Katalysator R3-11, die andere Molsieb 3Å.

trans-2-Buten wurde von der Firma Messer Griesheim in der Spezifikation 2.4 mit einem Reinheitsgrad von ≥ 99.4 vol-% bezogen. Zur Reinigung wurde es in eine Lecture-Bottle umkondensiert und im verflüssigten Zustand direkt zur Polymerisation eingesetzt.

1-Buten wurde in der Spezifikation 2.6 mit einer Reinheit von ≥ 99.6 vol-% von der Firma Messer Griesheim bezogen. Es wurde nach Umkondensation in eine Lecture-Bottle direkt im verflüssigten Zustand zur Polymerisation eingesetzt.

Methylaluminoxan

Als Cokatalysator wurde modifiziertes Methylaluminoxan in der Spezifikation 3A der Firma Akzo Nobel verwendet. In dieser Form sind etwa 30% der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt, um die Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Es wurde in der gelieferten Form als Lösung in *n*-Heptan (7 gew-% Aluminium, $c_{Al} = 1.941 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) direkt zur Polymerisation eingesetzt.

8.3 Darstellung allgemeiner Katalysatorkomponenten

8.3.1 Darstellung von (η^2, η^2 -Cycloocta-1,5-dien)chloromethylpalladium(II)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 2.93 g (10.3 mmol) (cod)PdCl₂ (ABCR, 99%) in 70 ml Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Mischung wurden mit Hilfe einer Spritze 1.70 ml (12.3 mmol) Tetramethylzinn (Aldrich, 99%) gegeben. Der Ansatz wurde für 21 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Lösungsmittel und überschüssiges Tetramethylzinn wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal mit 15 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 2.23 g (8.41 mmol, Ausbeute: 81.8% d. Th.) eines schwach gelb gefärbten Pulvers erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, C_6D_6 , 20 °C) δ = 5.90-5.88 (m, 2 H, H_{vinyl}), 4.43-4.40 (m, 2 H, H'_{vinyl}), 1.81-1.61 (m, 8 H, H_{allyl}), 1.42 (s, 3 H, Pd- CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3 , 45°C) δ = 123.82 (C_{vinyl}), 100.85 (C'_{vinyl}), 31.01 (C_{allyl}), 27.62 (C'_{allyl}), 12.33 (Pd- CH_3).

8.3.2 Darstellung von Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat, $\text{Na}\{[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}\}$ ($\text{NaBAR}^{\text{f}_4}$)

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 2.04 g (84 mmol) Magnesiumspäne (Aldrich, gelagert unter Argon) in 60 ml Diethylether suspendiert. Zu dieser Mischung wurden über einen Zeitraum von einer Stunde 20.0 g (68 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)-brombenzol (Acros, 97%) gelöst in 110 ml Diethylether getropft. Es wurde 40 min bis zum Rückfluss erhitzt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch wurde anschließend eine Suspension von 1.36 g (12 mmol) Natriumtetrafluorborat (Acros, 98%) in 50 ml Diethylether gegeben. Es wurde für 24 h bei Raumtemperatur und noch einmal 2 h unter Rückfluss gerührt. Die weitere Aufarbeitung konnte an der Luft durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Lösung von 30 g Natriumcarbonat in 400 ml Wasser gegossen und 20 min intensiv gerührt. Nach Filtration über Celite wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch viermal mit 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und zum Entfärben zweimal mit Aktivkohle behandelt. Die klare gelbe Lösung wurde erneut über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 9.85 g (11 mmol, Ausbeute: 65.4% d. Th.) eines blass beige-grauen Pulvers erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, CDCl_3 , 20 °C) δ = 7.69 (s, 8 H, H_o), 7.50 (s, 4 H, H_p); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) δ = 161.66 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, BAR^{f_4} : C_{ipso}), 134.78 (BAR^{f_4} : C_o), 128.88 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$ Hz, BAR^{f_4} : C_m), 124.54 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.2$ Hz, BAR^{f_4} : CF_3), 117.46 (BAR^{f_4} : C_p).

8.4 Darstellung der Katalysatoren

8.4.1 $\{[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N-Ar}]\text{PdMe}(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{BAr}^f_4$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

$[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N-Ar}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

In einem 250 ml Rundkolben wurden 5 ml (44 mmol) einer Glyoxal-Lösung (Merck, 8.8 mol·l⁻¹ in H₂O) mit 60 ml Methanol und 1 ml Eisessig vermischt. Nach tropfenweisem Zusatz von 11.75 ml (95 mmol) 2,6-Dimethylanilin (Merck, 98%) wurde der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend drei Tage bei -20 °C gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und mit 100 ml kaltem Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus 200 ml siedendem Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 5.29 g (20 mmol, Ausbeute: 46% d. Th.) eines gelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 8,15 (s, 2 H, N=C(H)-C(H)=N), 7.09 (d, 4 H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, Ar: H_m), 7.00 (t, 2 H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Ar: H_p), 2.21 (s, 12 H, Ar-CH₃) ; ¹³C{¹H} (100.62 Hz, CDCl₃, 20 °C) δ = 163.44 (N=C(H)-C(H)=N), 149.83 (Ar: C_{ipso}), 128.27 (Ar: C_m), 126.41 (Ar: C_o), 124.76 (Ar: C_p), 18.72 (Ar-CH₃).

Darstellung von $[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N-Ar}]\text{PdMeCl}$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 0.823 g (3.11 mmol) $[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N-Ar}]$ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) und 0.816 g (3.08 mmol) (cod)PdMeCl eingewogen und in 25 ml Diethylether gelöst. Der Ansatz wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildete sich ein Feststoff, welcher durch Kanülenfiltration von Lösungsmittel und Cyclooctadien befreit und mit 10 ml Diethylether gewaschen wurde. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 1.22 g (2.90 mmol, Ausbeute: 94.1% d. Th.) eines orangen Pulvers erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 8.27 (s, 1 H, N=C(H)-C(H)=N), 8.12 (s, 1 H, N=C(H)-C(H)=N), 7.17 (m, 3 H, Ar: H_{aryl}), 7.11 (m, 3 H, Ar': H_{aryl}), 2.33 (s, 6 H, Ar: CH₃), 2.28 (s, 6 H, Ar': CH₃), 0.75 (s, 3 H, Pd-CH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 45 °C) δ = 163.77 (N=C(H)-C(H)=N), 159.69 (N=C(H)-C(H)=N), 146.77 (Ar: C_{ipso}), 146.22 (Ar': C_{ipso}), 128.88 (Ar: C_o), 128.46 (Ar: C_m), 128.29 (Ar': C_o), 128.16 (Ar': C_m), 127.61 (Ar: C_p), 127.16 (Ar': C_p), 18.59 (Ar: CH₃), 17.93 (Ar': CH₃), 3.05 (Pd-CH₃).

{[Ar-N=C(H)-C(H)=N-Ar]PdMe(CH₃CN)}BAr^f₄ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

In einem 250 ml Schlenkkolben wurde ein Gemisch aus 75 ml Dichlormethan, 75 ml Diethylether und 4.1 ml Acetonitril zu einer Mischung aus 425 mg (1.008 mmol) [Ar-N=CH-CH=N-Ar]PdMeCl (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) und 884 mg (0.997 mmol) Na{[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B} gegeben. Es wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung tiefrot und es fiel ein feiner Niederschlag aus. Der Ansatz wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 50 ml *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1.18 g (0.92 mmol, Ausbeute: 91.8% d. Th.) eines orangen Pulvers erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 8.18 (s, 1 H, N=C(H)-C(H)=N), 8.16 (s, 1 H, N=C(H)-C(H)=N), 7.68 (s, 8 H, BAr^f₄: H_o), 7.50 (s, 4 H, BAr^f₄: H_p), 7.23-7.14 (m, 6 H, H_{aryl}), 2.25 (s, 6 H, Ar: CH₃), 2.20 (s, 6 H, Ar': CH₃), 1.86 (s, 3 H, Pd-NCCH₃), 0.73 (s, 3 H, Pd-CH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 168.40 (N=C(H)-C(H)=N), 161.68 (q, ¹J_{BC} = 49.8 Hz, BAr^f₄: C_{ipso}), 160.95 (N=C(H)-C(H)=N), 144.63 (Ar: C_{ipso}), 144.32 (Ar': C_{ipso}), 134.78 (BAr^f₄: C_o), 128.94 (Ar: C_o), 128.92 (Ar: C_m), 128.88 (q, ²J_{CF} = 31.4 Hz, BAr^f₄: C_m), 128.51 (Ar': C_o), 128.23 (Ar': C_m), 127.46 (Ar, Ar': C_p), 124.54 (q, ¹J_{CF} = 272.2 Hz, BAr^f₄: CF₃), 121.81 (NCCH₃), 117.46 (BAr^f₄: C_p), 17.99 (Ar: CH₃), 17.80 (Ar': CH₃), 7.80 (NCCH₃), 1.99 (Pd-CH₃).

8.4.2 Darstellung von {[Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar]PdMe(CH₃CN)}BAr^f₄ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

[Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 250 ml Rundkolben wurden 3.73 g (43 mmol) 2,3-Butandion (Fluka, 99%) in 70 ml Methanol und 1 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Mischung wurden 19.25 ml (103 mmol) 2,6-Diisopropylanilin (Aldrich, 90%) getropft. Der Ansatz wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend drei Tage bei -20 °C gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, mit 100 ml kaltem Methanol gewaschen und aus 80 ml siedendem Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 6.56 g (16 mmol, Ausbeute: 38 % d. Th.) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 7.16 (d, 4H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, Ar: H_m), 7.09 (dd, 2 H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, ³J_{H,H'} = 7.7 Hz, Ar: H_p), 2.74 (Septett, 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.09 (s, 6H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 1.20 (d, 12 H, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.17 (d,

12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)) ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 Hz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 168.17$ (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 146.16 (Ar: C_{ipso}), 135.05 (Ar: C_o), 123.72 (Ar: C_p), 122.98 (Ar: C_m), 28.49 (CH(CH₃)₂), 22.98 (CH(CH₃)(CH₃)), 22.69 (CH(CH₃)(CH₃)), 16.57 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N).

[Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar]PdMeCl (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 1.16 g (2.87 mmol) [Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) und 0.748 g (2.82 mmol) (cod)PdMeCl eingewogen und in 20 ml Diethylether. Es wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein oranger Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Kanülenfiltration von Lösungsmittel und Cyclooctadien befreit. Das Rohprodukt wurde mit 8 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 1.45 g (2.58 mmol, Ausbeute: 91.6% d. Th.) eines orangen Pulvers erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 7.32$ -7.21 (m, 6 H, H_{aryl}), 3.07 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.95$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.03 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, C'H(CH₃)₂), 2.05 (s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 2.02 (s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 1.43 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.34 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.57$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 1.17 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.16 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 0.51 (s, 3 H, Pd-CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 173.80$ (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 169.08 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 141.70 (Ar: C_{ipso}), 141.67 (Ar': C_{ipso}), 138.49 (Ar: C_o), 137.81 (Ar': C_o), 127.70 (Ar: C_p), 127.08 (Ar': C_p), 123.96 (Ar: C_m), 123.29, Ar': C_m), 29.01 (CH(CH₃)₂), 28.49 (C'H(CH₃)₂), 23.79 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.75 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.43 (C'H(CH₃)(CH₃)), 23.15 (C'H(CH₃)(CH₃)), 21.09 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 19.66 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 2.90 (Pd-CH₃).

{[Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar]PdMe(CH₃CN)}BAr^f₄ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 250 ml Schlenkkolben wurde ein Gemisch aus 75 ml Dichlormethan, 75 ml Diethylether und 3.65 ml Acetonitril zu einer Mischung aus 500 mg (0.890 mmol) [Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar]PdMeCl (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) and 789 mg (0.890 mmol) Na{[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B} gegeben. Es wurde 105 min bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit färbte sich der Ansatz orange und es bildete sich ein feiner Niederschlag. Nach Filtration über Celite wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 50 ml *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 0.85 g (0.59 mmol, Ausbeute: 66.8 %d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, CDCl_3 , 20 °C) δ = 7.64 (s, 8 H, BAr_4^f : H_o), 7.47 (s, 4 H, BAr_4^f : H_p), 7.36-7.22 (m, 6 H, H_{aryl}), 2.80 (septett, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.77 (septett, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz, $\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.12 (s, 3 H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 2.12 (s, 3 H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 1.69 (s, 3 H, $\text{Pd}-\text{NCCH}_3$), 1.29 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.27 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.15 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, $\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz, $\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 0.47 (s, 3 H, $\text{Pd}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) δ = 179.21 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 171.63 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 161.66 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, BAr_4^f : C_{ipso}), 140.00 (Ar, Ar' : C_{ipso}), 137.99 (Ar: C_o), 137.37 (Ar' : C_o), 134.79 (BAr_4^f : C_o), 129.20 (Ar: C_p), 128.87 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$ Hz, BAr_4^f : C_m), 128.34 (Ar' : C_p), 124.60 (Ar: C_m), 124.54 (q, $^1J_{\text{CF}} = 273.0$ Hz, BAr_4^f : CF_3), 124.19 (Ar' : C_m), 121.04 (NCCH_3), 117.45 (BAr_4^f : C_p), 29.14 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.93 ($\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.51 ($\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 23.44 ($\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 23.09 ($\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 22.78 ($\text{C}'\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 21.18 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 19.60 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 7.24 (NCCH_3), 1.65 ($\text{Pd}-\text{CH}_3$).

8.4.3 Darstellung von $\{[\text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{Ar}]\text{PdMe}(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{BAr}_4^f$ (Ar = 2-*t*Bu C_6H_4)

$[\text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{Ar}]$ (Ar = 2-*t*Bu C_6H_4)

In einem 250 ml Rundkolben wurden 3.78 g (44 mmol) 2,3-Butandion (Fluka, 99%) in 70 ml Methanol gelöst und mit 1 ml Eisessig versetzt. Zu dieser Mischung wurden tropfenweise 14.75 ml (95 mmol) 2-*tert*-Butylanilin (Aldrich, 99%) gegeben. Der Ansatz wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend drei Tage bei -20 °C gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und mit 150 ml kaltem Methanol gewaschen. Nach Umkristallisation aus 450 ml eines siedendem Gemisches aus gleichen Teilen Ethanol und Isopropanol, sowie Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 11.96 g (34 mmol, Ausbeute 78% d. Th.) eines gelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) δ = 7.42 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H_{aryl}), 7.19 (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{aryl}), 7.07 (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{aryl}), 6.50 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{aryl}), 2.18 (s, 6H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) δ = 166.80 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 149.31 (Ar: C_{ipso}), 139.38 (Ar: $\text{C}-t\text{Bu}$), 126.40, 126.36, 123.99, und 119.23 (Ar: CH), 35.09 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.48 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 16.38 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$).

{[Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar]PdMe(CH₃CN)}BAR^f₄ (Ar = 2-*t*BuC₆H₄)

In einem 250 ml Schlenkrohr wurden 415 mg (1.564 mmol) (cod)PdMeCl und 1.389 g (1.567 mmol) Na{[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B} eingewogen. Das Schlenkrohr wurde auf -40 °C abgekühlt. Mittels einer Kanüle wurde ein Gemisch aus 50 ml Acetonitril und 50 ml Dichlormethan, ebenfalls gekühlt auf -40°C, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf -20 °C erwärmt. Nachdem sich das gebildete Natriumchlorid abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit Hilfe einer Filtrationskanüle in ein auf -20 °C gekühltes Schlenkrohr überführt, das eine Suspension aus 545 mg (1.564 mmol) [Ar-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-Ar] (Ar = 2-*t*BuC₆H₄) in 45 ml Acetonitril enthielt. Der Ansatz wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 15 h gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde ein oranges Öl erhalten. Dieses wurde in einem Gemisch aus 35 ml Dichlormethan und 35 ml *n*-Hexan gelöst und über Celite filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittel und Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 1.98 g (1.47 mmol, Ausbeute: 94.0% d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten.

Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum wurde die zwei möglichen Isomere des Produktes (*trans*- und *cis*-Stellung der *tert*-Butyl-Gruppen zueinander, Verhältnis ca. 9:1) detektiert. Die Aryl-Multiplett-Signale des *cis*-Produkts wurden durch die des *trans*-Produkts überdeckt.

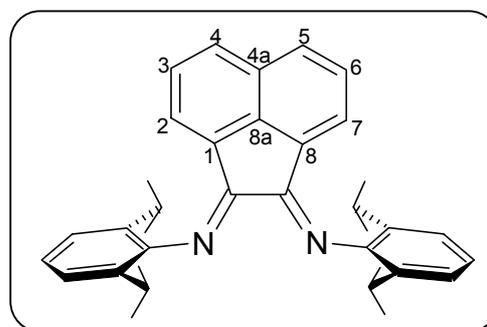
¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 7.68 (s, 8 H, BAR^f₄: H_o), 7.57-7.53 (m, 2 H, H_{aryl}), 7.50 (s, 4 H, BAR^f₄: H_p), 7.32-7.27 (m, 2 H, H_{aryl}), 7.22-7.18 (m, 2 H, H_{aryl}), 6.65-6.57 (m, 2 H, H_{aryl}), 2.20 (*trans*, s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 2.18 (*cis*, s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 2.16 (*trans*, s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 2.14 (*trans*, s, 3 H, N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 1.72 (*cis*, s, 3 H, Pd-NCCH₃), 1.70 (*trans*, s, 3 H, Pd-NCCH₃), 1.44 (*trans*, s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.41 (*trans*, s, 9 H, C'(CH₃)₃), 1.39 (*cis*, s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.39 (*cis*, s, 9 H, C'(CH₃)₃), 0.62 (*cis*, s, 3 H, Pd-CH₃), 0.57 (*trans*, s, 3 H, Pd-CH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 20 °C) (*cis*-Produkt wird nicht aufgeführt) δ = 179.41 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 171.95 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 161.68 (q, ¹J_{BC} = 50.0 Hz, BAR^f₄: C_{ipso}), 144.60 (Ar: C_{ipso}), 143.73 (Ar': C_{ipso}), 139.99 (Ar: C-C(CH₃)₃), 139.48 (Ar': C-C(CH₃)₃), 134.78 (BAR^f₄: C_o), 128.88 (q, ²J_{CF} = 31.4 Hz, BAR^f₄: C_m), 124.55 (q, ¹J_{CF} = 273.0 Hz, BAR^f₄: CF₃), 129.51, 128.42, 128.33, 127.80, 127.63, 127.47, 127.29, 122.31 (Ar, Ar': C-H), 120.64 (NCCH₃), 117.47 (BAR^f₄: C_p), 36.24 (C(CH₃)₃), 35.69 (C'(CH₃)₃), 31.73 (C(CH₃)₃), 30.96 (C'(CH₃)₃), 22.35 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 20.58 (N=C(CH₃)-C(CH₃)=N), 7.52 (NCCH₃), 1.71 (Pd-CH₃).

8.4.4 Darstellung von $\{[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]\text{PdMe}(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{BAr}^f_4$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

$[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 250 ml Rundkolben wurden 8.02 g (44 mmol) Acenaphthenchinon (Fluka, 97%) in 140 ml Eisessig suspendiert. 20 ml (106 mmol) 2,6-Diisopropylanilin (Aldrich, 99%) wurden zugegeben und die Mischung zunächst 60 min bei Raumtemperatur, dann 60 min bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert, zweimal mit 40 ml Eisessig und anschließend viermal mit 80 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Rekristallisation aus 400 ml siedendem Toluol wurden die Kristalle abfiltriert, zweimal mit 50 ml kaltem Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 17.27 g (34.5 mmol, Ausbeute: 78% d. Th.) eines orangen Pulvers erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 7.87 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, An: H₄, H₅), 7.36 (pst, 2 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, An: H₃, H₆), 7.29-7.24 (m, 6 H, Ar: H_m, H_p), 6.64 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.3, An: H₂, H₇), 3.03 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 0.97 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)(CH₃)) ; ¹³C{¹H} (100.62 Hz, CDCl₃, 20 °C) δ = 160.97 (N=C(An)-C(An)=N), 147.49 (Ar: C_{ipso}), 140.80 (An: C_{8a}), 135.42 (Ar: C_o), 131.55 (An: C_{4a}), 129.49 (An: C₁, C₈), 128.88 (An: C₄, C₅), 127.87 (An: C₃, C₆), 124.29 (Ar: C_p), 123.47 (Ar: C_m), 123.34 (An: C₂, C₇), 28.61 (CH(CH₃)₂), 23.43 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.13 (CH(CH₃)(CH₃)).



$[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]\text{PdMeCl}$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 100 ml Schlenkrohr wurden 1.11 g (2.22 mmol) $[\text{Ar-N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N-Ar}]$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) und 0.588 g (2.22 mmol) of (cod)PdMeCl eingewogen und in 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die dunkelrote Reaktionslösung auf 10 ml konzentriert und das Produkt durch Zusatz von 10 ml *n*-Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit 10 ml *n*-Pentane gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 1.24 g (1.89 mmol, Ausbeute: 85.1% d. Th.) eines dunkel orangen Pulvers erhalten.

¹H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ = 8.05 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, An: H₄ oder H₅), 8.01 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, An': H₅ oder H₄), 7.48-7.32 (m, 8 H, An/An': H₃, H₆, Ar/Ar': H_m, H_o), 3.41 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.82 Hz, CH(CH₃)₂), 3.37 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.82 Hz, CH'(CH₃)₂),

1.46 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.38 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 0.95 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 0.90 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 0.85 (s, 3 H, Pd-CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 171.90$ (N=C(An)-C(An)=N), 167.56 (N=C(An)-C(An)=N), 143.79 (An: quartäres C), 142.24 (Ar: C_{ipso}), 141.39 (Ar': C_{ipso}), 139.38 (Ar: C_o), 138.26 (Ar': C_o), 131.28 (An: quartäres C), 131.18 and 130.73 (An: CH), 128.85, 128.69, 128.22, and 127.35 (Ar, Ar': C_p; An: CH), 127.29 and 126.54 (An: quartäres C), 124.84 and 124.65 (An: CH), 124.48 and 123.74 (Ar, Ar': C_m), 29.14 (CH(CH₃)₂), 28.65 (C'H(CH₃)₂), 24.13 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.77 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.57 (C'H(CH₃)(CH₃)), 23.30 (C'H(CH₃)(CH₃)), 3.31 (Pd-CH₃).

{[Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]PdMe(CH₃CN)}BAr^f₄ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

In einem 250 ml Schlenkrohr wurde eine Gemisch aus 994 mg (1.511 mmol) [Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]PdMeCl (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) und 1.339 g (1.511 mmol) Na{[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B} in einer Mischung aus 20 ml Dichlormethan, 20 ml Diethylether und 5 ml Acetonitril gelöst. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelöst. Während dieser Zeit bildete sich eine orange Lösung und ein feiner weißer Niederschlag. Die Lösung wurde über Celite filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst und durch Zusatz von 40 ml *n*-Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 2.09 g (1.37 mmol, Ausbeute: 90.6% d. Th.) eines orangen Feststoffs erhalten.

^1H NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 8.07$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, An: H4 oder H5), 8.05 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.84$ Hz, An': H5 oder H4), 7.67 (s, 8 H, BAr^f₄: H_o), 7.55-7.34 (m, 8 H, An, An': H3, H6; Ar, Ar': H_m, H_p), 7.48 (s, 4 H, BAr^f₄: H_p), 6.88 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, An: H2 oder H7), 6.48 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz, An': H7 oder H2), 3.20 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.15 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, C'H(CH₃)₂), 1.84 (s, 3 H, Pd-NCCCH₃), 1.37 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.35 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.02 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.77$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 0.93 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.83$ Hz, C'H(CH₃)(CH₃)), 0.82 (s, 3 H, Pd-CH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl₃, 20 °C) $\delta = 176.04$ (N=C(An)-C(An)=N), 169.12 (N=C(An)-C(An)=N), 161.62 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.9$ Hz, BAr^f₄: C_{ipso}), 145.67 (An: quartäres C), 140.55 (Ar: C_{ipso}), 139.77 (Ar': C_{ipso}), 137.92 (Ar: C_o), 137.37 (Ar': C_o), 134.77 (BAr^f₄: C_o), 133.27 und 132.61 (An: CH), 131.40 (An: quartäres C), 129.58, 129.23, 129.13, and 128.57 (Ar, Ar': C_p; An: CH), 128.86 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.4$ Hz, BAr^f₄: C_m), 126.24, 126.11, 125.54, 125.24, 125.09, and 124.86 (Ar, Ar': C_m; An: 2 quartäre C; An: 2 CH), 124.51 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.8$ Hz, BAr^f₄: CF₃), 121.01 (NCCCH₃), 117.43 (BAr^f₄: C_p), 29.50

(CH(CH₃)₂), 29.27 (C'H(CH₃)₂), 23.98 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.79 (CH(CH₃)(CH₃)), 23.46 (C'H(CH₃)(CH₃)), 22.96 (C'H(CH₃)(CH₃)), 8.23 (NCCH₃), 1.84 (Pd-CH₃).

8.4.5 Darstellung von [Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]NiBr₂ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

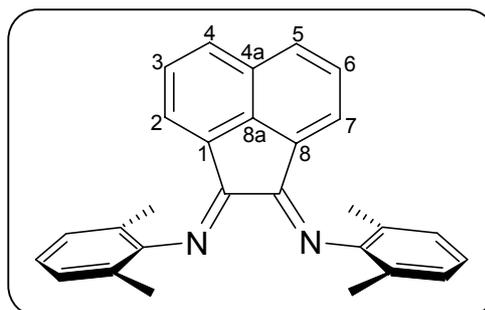
[Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

44 mmol (8.00 g) Acenaphthenchinon (Merck, Reinheit > 97%) und 50 mmol (10.92 g) wasserfreies Nickel(II)-bromid (Merck, Reinheit ≥ 98%) wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in 120 ml Eisessig suspendiert. Anschließend wurden 100 mmol (12.12 g) frisch destilliertes 2,6-Dimethylanilin mit einer Spritze zugetropft. Es wurde 45 min bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gebildete Suspension über eine D4-Fritte filtriert und das Rohprodukt zweimal mit 40 ml Eisessig, sowie viermal mit 80 ml Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Als Produkt wurden 21.43 g (35.30 mmol, Ausbeute: 80.4 %) eines feinpulverigen, rot-braunen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 27.67 (12 H, Ar-CH₃), 24.34 (4 H, Ar: H_m), 23.50 (2 H, An: H), 17.50 (2 H, An: H), 5.74 (2 H, An: H), -17.34 (2 H, Ar: H_p). Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₂₄N₂Br₂Ni: C, 55.40; H, 3.99; N, 4.61. Gefunden: C, 53.43; H, 3.98; N, 4.58.

16.5 mmol (10.00 g) dieses Komplexes wurden in einem 500 ml Rundkolben in 200 ml Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung aus 0.153 mol (7.5 g) Natriumcyanid in 100 ml Wasser gegeben. Es wurde 1 h intensiv bei Raumtemperatur gerührt und die Phasen anschließend getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 15 ml Wasser gewaschen, zweimal über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das Trocknen wurde im Ölpumpenvakuum fortgesetzt. Es wurden 9.41 g (24.2 mmol, Ausbeute: 71.3%) eines orangen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400.15 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.90 (d, 2 H, ³J_{H,H} = 8.34 Hz, An: H4, H5), 7.39 (pst, 2 H, ³J_{H,H} = 7.71 Hz, An: H3, H6), 7.17 (d, 4 H, ³J_{H,H} = 7.58 Hz, Ar: H_m), 7.08 (pst, 2 H, ³J_{H,H} = 7.45 Hz, Ar: H_p), 6.72 (d, 2 H, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, An: H2, H7), 2.14 (s, 12 H, Ar: CH₃) ; ¹³C{¹H}-NMR



(100.62 Hz, CDCl₃, 20°C) δ = 160.87 (N=C(An)-C(An)=N), 149.24 (Ar: *C_{ipso}*), 140.62 (An: C8a), 131.04 (An: C4a), 129.59 (An: C1, C8), 128.94 (An: C4, C5), 128.29 (An: C3, C6; Ar: *C_m*), 124.82 (Ar: *C_o*), 123.68 (An: C2, C7), 122.52 (Ar: *C_p*), 17.79 (Ar-CH₃).

[Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar]NiBr₂ (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)

In einem 200 ml Schlenkrohr wurden in der Glovebox 6.88 mmol (2.673 g) [Ar-N=C(An)-C(An)=N-Ar] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) und 5.98 mmol (1.845 g) Nickel(II)-bromid-Ethylenglykoldimethylether-Komplex [(dme)NiBr₂] vermengt. Anschließend wurden 30 ml Dichlormethan zugegeben. Es wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde über eine D4-Fritte filtriert und der Rückstand viermal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 2.909 g (4.79 mmol, Ausbeute: 80.2 %) eines braun-roten Pulvers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 27.56 (12 H, Ar-CH₃), 24.29 (4 H, Ar: *H_m*), 23.45 (2 H, An: *H*), 17.47 (2 H, An: *H*), 5.72 (2 H, An: *H*), -17.30 (2 H, Ar: *H_p*). Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₂₄N₂Br₂Ni: C, 55.40; H, 3.99; N, 4.61. Gefunden: C, 54.30; H, 4.04; N, 4.62.

8.5 Polymerisationsapparatur

8.5.1 Ethen/Norbornen-Copolymerisationen

Alle Polymerisationsexperimente wurden halbkontinuierlich in einem Büchi BEP 280 Laborrührautoklaven mit einem 1 l Typ I Borosilikatglasuntersatz durchgeführt (Abb. 9.1).

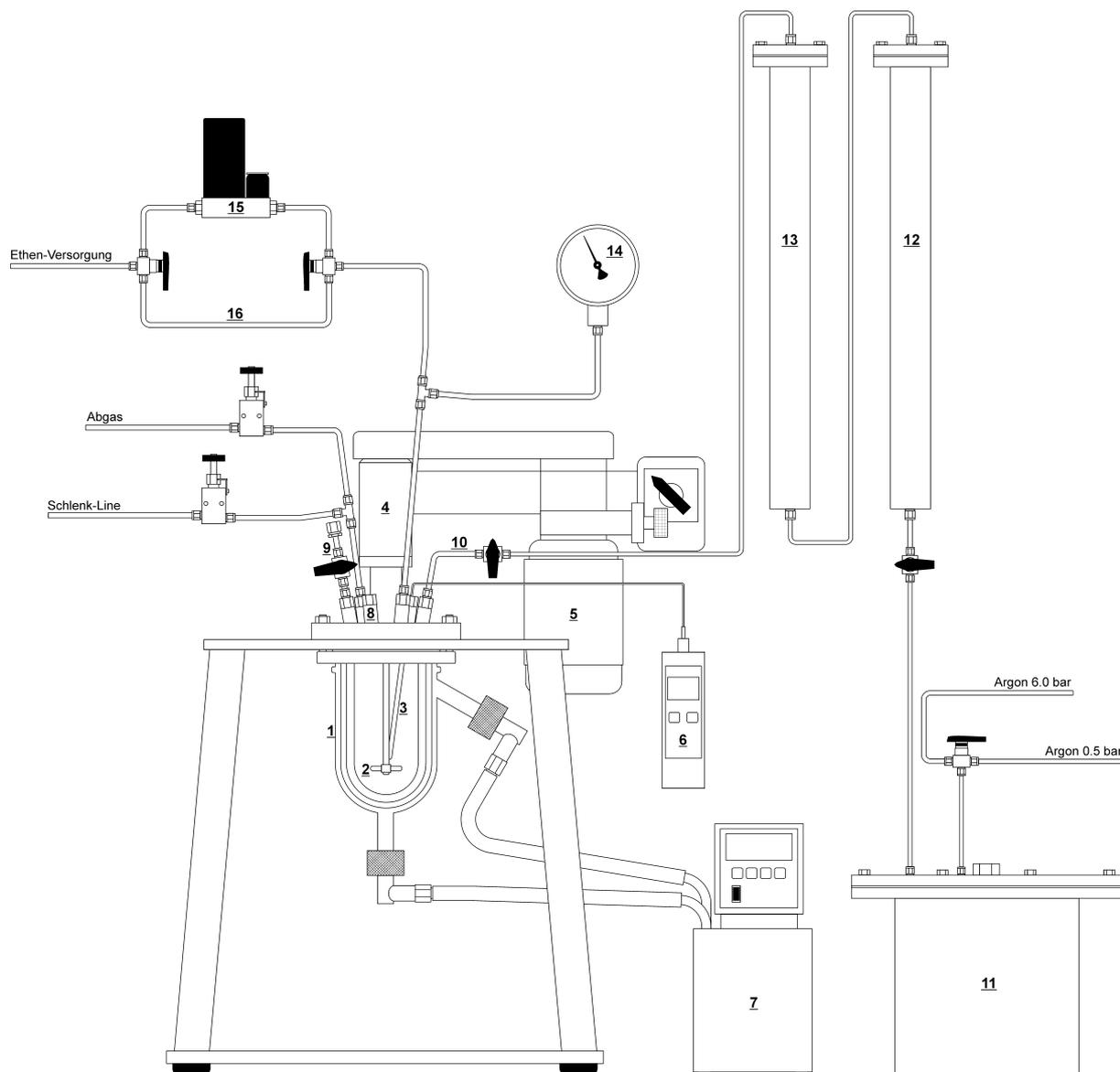


Abbildung 8.1 Büchi-Glasrührautoklav zur Durchführung der Ethen/Norbornen-Copolymerisationen. 1) Glasuntersatz mit Temperiermantel und Thermostat-Anschluss, 2) Impeller-Rührer, 3) Thermometerhülse, 4) Magnetrührkupplung, 5) Rührmotor, 6) Digitalthermometer, 7) Thermostat, 8) Verschlusszapfen, 9) 2-Wege-Ventil mit Septum, 10) Toluol-Einlass, 11) Toluol-Vorratstank, 12) Reinigungssäule mit BASF R3-11 Katalysator, 13) Reinigungssäule mit Molsieb 4 \AA , 14) Manometer, 15) Mass-Flow-Controller, 16) Bypass.

Der Glasuntersatz (1) wurde durch eine Stahlhalterung gasdicht unter die Deckelplatte geschraubt und gestattete Arbeitsdrücke bis 6 bar. Die Durchmischung erfolgte durch einen Impeller-Rührer (2), der über eine Büchi bmd 300 Magnetkupplung (4) indirekt mit 400 U/min angetrieben wurde. Deckelplatte und Reaktoruntersatz wurden mit einem Lauda E 200-Thermostat (7) bei einer Toleranz von $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Die Temperatur des

Reaktorinnenraums wurde durch eine Thermometerhülse (3) mit einem Testo 925-Thermometer (6) gemessen. Die Versorgung mit Ethen und Argon erfolgte durch ein zentrale Hausversorgung. Der Druck ließ sich über Feindruckminderer einstellen. Der Monomerfluss wurde über einen Brooks 5850 TR Mass-Flow-Controller (15, Maximalfluss: $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Westphal WMR 4000 Kontrolleinheit am Rechner verfolgt. Toluol wurde mit Argon aus einem Vorratstank (11) durch zwei Reinigungssäulen mit dem BASF-Katalysator R3-11 (12) und Molsieb 4 \AA (13) gepresst und über ein Einlassventil direkt in den Reaktor gelassen. Die Zugabe von Norbornen-Lösung erfolgte über einen Verschlusszapfen (8). Katalysatorlösungen wurden durch ein mit einem Septum versehenes 2-Wege-Ventil (9) in den Reaktor eingespritzt.

8.5.2 *trans*-2-Buten- und 1-Buten-Homopolymerisation

Die Anlage zur Homopolymerisation von *trans*-2-Buten und 1-Buten wurde bereits in Abschnitt 7.4 vorgestellt.

8.6 Standardisierte Durchführung der Polymerisationen

8.6.1 Ethen/Norbornen-Copolymerisation

Für ein Ethen/Norbornen-Copolymerisationsexperimente wurde der Reaktor für mindestens 1 h bei $92 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen auf die jeweilige Polymerisationstemperatur wurde im Argongegenstrom die gewünschte Menge Norbornen-Lösung eingespritzt und mit Toluol auf 200 bzw. 400 ml aufgefüllt. Anschließend wurde der entsprechende Ethen-Druck aufgepresst. Nach vollständiger Sättigung erfolgte der Start der Polymerisation durch Einspritzen der Katalysatorlösung. Während der Polymerisation wurde der Ethen-Druck über einen Feindruckminderer konstant gehalten. Der Ethen-Verbrauch wurde über den Mass-flow-Controller erfasst und am Rechner aufgezeichnet. Die Polymerisation wurde durch den Zusatz von 5 ml Ethanol beendet. Der Reaktorinhalt wurde in ein Becherglas überführt.

8.6.2 *trans*-2-Buten- und 1-Buten-Homopolymerisation

Für ein *trans*-2-Buten- oder 1-Buten-Polymerisationsexperiment wurde der mit einem Magnetrührstäbchen versehene Reaktoruntersatz bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank aufbewahrt, im heißen Zustand mit der Deckelplatte verschraubt und mindestens 30 min evakuiert.

Während dieser Zeit wurde mehrfach mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktor auf einer Feinwaage austariert. Anschließend wurden über eine Druckburette 100 ml *n*-Hexan in den Reaktor eingelassen und die exakte Menge durch Auswiegen bestimmt. Die benötigte Menge MMAO-Lösung wurde im Argongegenstrom durch das 2-Wege-Ventil eingespritzt. Mittels der zweiten Druckburette wurde die gewünschte Monomermenge in den Reaktor gebracht und erneut die exakte Menge durch Auswiegen bestimmt. Dieser Ansatz wurde für 5 min gerührt. Während dieser Zeit wurde das Septum auf den 2-Wegehahn aufgeschraubt. Der Start der Polymerisation erfolgte durch Einspritzen einer Suspension des Katalysators in Chloroform durch das Septum.

Zum Abbruch der Polymerisation wurde der Monomerüberdruck abgelassen und die aktive Katalysatorspezies durch Zusatz von 10 ml Ethanol zerstört. Der Reaktorinhalt wurde in ein Becherglas überführt.

8.7 Aufarbeitung der Polymere

Bei Ethen/Norbornen-Copolymerisationen wurde der Reaktorinhalt zur Entfernung von Katalysatorresten mit 100 ml 5-10%-iger Salzsäure über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit 100 ml destilliertem Wasser neutral gewaschen und am Rotationsverdampfer auf 50-80 ml eingengt. Die Copolymere wurden durch Gießen in 400 ml Ethanol ausgefällt und über einen Büchner-Trichter abfiltriert. Nicht fällbare Ethen-Homopolymere wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Reaktionslösungen der *trans*-2-Buten- und 1-Buten-Polymerisation wurden über Nacht mit 100 ml eines Gemischs aus gleichen Teilen 5-10%-iger Salzsäure und Ethanol gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Alle Polymere wurden anschließend bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Einige *trans*-2-Buten-Polymere wurden zur Entfernung von Ligandenresten säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde das Polymer in wenig (20-30 ml) Toluol gelöst und auf eine Chromatographiesäule mit 20 cm Kieselgel 60 gebracht. Als Laufmittel wurde Toluol verwendet. Die erhaltenen Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

8.8 Analytische Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren von Katalysatoren und Katalysatorvorstufen wurden mit einem Bruker Avance-Ultrashield-400-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurden folgende Messparameter verwendet:

Messfrequenz: 400.12 MHz

Anzahl der Scans: 16-64

Pulswinkel: 20°

Relaxationszeit: 1 s

Sweep-Weite: 8278 Hz

Für paramagnetische (nickelhaltige) Proben wurde die Relaxationszeit auf 0.1 s verkürzt und die Sweep-Weite auf 71943 Hz vergrößert. Alle luftempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox in ein 5 mm NMR-Röhrchen eingewogen, mit einem Septum verschlossen und in einem Schlenkrohr ausgeschleust. Das absolute Lösungsmittel wurde anschließend im Argongegenstrom mit einer Hamiltonspritze durch das Septum injiziert. Das Röhrchen wurde mit wenig Parafilm umwickelt und sofort vermessen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale der jeweils verwendeten Lösungsmittel bezogen.

¹H-NMR-Spektren von Polymeren wurden unter Verwendung der oben aufgelisteten Messbedingungen bei 100 °C vermessen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Win-NMR der Firma Bruker und SpecView von ACD.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-NMR-Spektren aller Polymere wurden mit einem Bruker Avance-Ultrashield-400-Spektrometer bei 100 °C aufgenommen. Die Messparameter für die verschiedenen Entkopplungsmethoden sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst:

Tabelle 8.1 Messparameter der verschiedenen durchgeführten ^{13}C -NMR-Experimente.

Spektrum	^1H -breitbandenkoppelt	DEPT	IGated
Pulsprogramm	Waltz16	dept135	IGated100
Messfrequenz	100.63 MHz	100.63 MHz	100.63 MHz
Anzahl der Scans	1024-4096	1024	4096
Pulswinkel	60 °	135 °	60 °
Relaxationszeit	5 s	2 s	10 s
Sweep-Weite	25126 Hz	23980 Hz	25126 Hz

Zur Bereitung der Proben wurden 200-250 mg Polymer in ein 10 mm NMR-Röhrchen (Wilmad 513-5-PP-8) eingewogen und in 2.3 ml 1,2,4-Trichlorbenzol und 0.5 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 gelöst. Die chemische Verschiebung wurde auf das Signal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 bei $\delta = 74.24$ ppm bezogen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Katalysatoren und Katalysatorvorstufen wurden bei Raumtemperatur vermessen. Im Unterschied zu den normalen ^1H -breitbandenkoppelten Spektren wurde die Relaxationszeit auf 2 s verringert und die Anzahl der Scans auf 16384 erhöht. Zur Bereitung der ^{13}C -NMR-Proben wurden 20-30 mg der Substanz in der Glovebox in ein 10 mm NMR-Röhrchen eingewogen und in einem Schlenkrohr ausgeschleust. Im Argongegenstrom wurden 2.8 ml Chloroform- d_1 zugegeben, die Probe verschlossen und direkt vermessen.

Die Auswertung aller Spektren erfolgte mit den Programmen Win-NMR von Bruker und SpecView von ACD.

Gelpermeationschromatographie

Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n der molaren Massen der Polymere, sowie deren Polydispersitäten M_w/M_n wurden mit einem Waters Alliance GPCV 2000 Hochtemperatur-gelpermeationschromatographen bestimmt. Es wurden folgende Messparameter verwendet:

Säulen:	Drei HT-Säulen mit den Porengrößen 10^6 , 10^4 und 10^3 Å.
Mobile Phase:	1,2,4-Trichlorbenzol
Messtemperatur:	140 °C
Flussrate:	1 ml·min $^{-1}$
Injektionsvolumen:	0.1 – 0.15 ml
Probenkonzentration:	ca. 0.2 gew-%

Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit engverteilten Polystyrol-, Polyethen- und Polypropenstandards der Firma PSS. Das Gerät arbeitete mit zwei kombinierten Brechungsindex- und Viskositätsdetektoren. Dies gestattete die Berechnung passender Mark-Houwink-Konstanten K und α für jedes einzelne Polymer. Für die Messungen wurden etwa 8-9 mg Polymer in ein Glasvial eingewogen und bei 100 °C in 10 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Dem Lösungsmittel wurde zur Stabilisierung 1% 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol zugesetzt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Waters Millennium32 Version 3.20.

Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Glasübergangstemperaturen, sowie Schmelz- und Kristallisationspunkte wurden mit einem Differentialkalorimeter DSC 821° der Firma Mettler Toledo ausgestattet mit einem TSO 801 RO Sampleroboter bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit *n*-Heptan ($T_m = -90.6$ °C), Quecksilber ($T_m = -38.8$ °C), Gallium ($T_m = 29.8$ °C), Indium ($T_m = 156.6$ °C) und Zink ($T_m = 419.5$ °C).

Zur Messung wurden 8-10 mg Polymer in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 20 K·min⁻¹ zwischen -120 °C und 50°C vermessen. Glasübergangspunkte stellen sich als Stufen, Schmelz- und Kristallisationspunkte als Peaks im Thermogramm dar. Für die Auswertung wurden ausschließlich Ergebnisse der zweiten Aufheizkurve herangezogen. Die Auswertung erfolgte mit der Software STARe 8.01 der Firma Mettler Toledo.

Gaschromatographie

Die Zusammensetzungen der Monomer- und Gasraumproben wurden mit einem Chrompack CP 9002 Chromatographen untersucht. Das Gerät war mit einer Trennsäule des Typs Chrompack CP-Al₂O₃/KCl-Plot ausgestattet. Die Länge der Säule betrug 50 m bei einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 5 µm. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem Vordruck von 100 kPa. Damit ergaben sich Flussraten zwischen 3.90 und 4.05 ml·min⁻¹. Das Probenvolumen betrug 100 µl. Die Signalerfassung erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor mit einem angeschlossenen PE Nelson 900 Interface. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Turbochrom Navigator 4.1.

Zur Probennahme wurde eine evakuierbare Gasmaus (Volumen 5 ml) über eine Edelstahlleitung an den 2-Wege-Hahn des Reaktors angeschlossen. Die befüllte Gasmaus

wurde über ein Kupplungssystem direkt mit der Trennsäule verbunden. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten mit Daten, die von Donner erhalten wurden.²⁵² Um die Massenanteile der Gaskomponenten zu berechnen, wurden die Peakflächen mit den für die jeweilige Verbindung zugehörigen Responsefaktor multipliziert. Die Responsefaktoren wurden ebenfalls von Donner bestimmt.²⁵² Für die Auswertung wurde davon ausgegangen, dass alle in Probe vorhandenen Komponenten durch den Detektor erfasst werden. Aus diesem Grund wurde die Fläche aller Peaks auf 100% normiert.

8.9 Entsorgung

Die Entsorgung und der Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen erfolgte nach den gesetzlichen Bestimmungen des Chemikaliengesetzes (ChemG)^{253,254} und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)^{255,256}.

Halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel wurden getrennt gesammelt und in dafür vorgesehenen Sicherheitsbehältern der fachgerechten Entsorgung zugebracht. Kontaminierte Betriebsmittel, kontaminierter Glasbruch und Filtermassen wurden nach dem Trocknen getrennt in dafür vorgesehenen Behältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugebracht. Wässrige, saure Schwermetalllösungen wurden ebenfalls in einem dafür vorgesehenen Behälter gesammelt. Cyanidhaltige wässrige Lösungen wurden mit 5%-iger Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und in einem dafür vorgesehenen Kunststoffbehälter gesammelt. Lösungen von Aluminiumalkylen wurden unter Argonatmosphäre mit Toluol verdünnt und zunächst mit 2-Propanol, anschließend mit Ethanol, Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt. Organische und wässrige Phase wurden voneinander getrennt und separat der Entsorgung zugeführt.

8.10 Sicherheitsdaten

In Tabelle 8.2. sind die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien aufgeführt.²⁵⁷

Tabelle 8.2. **Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.**

Substanzname	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Acenaphthenchinon	Xi	37/38	-
Aceton	F	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
Benzol-d ₆	F, T	45-11-48/23/24/25	53-45
Benzophenon	-	-	24/25
3,5-Bis-(trifluormethyl)- brombenzol	Xi	36/37/38	26-37/39
2,3-Butandion	F, Xn	11-22	9-16-33
1-Buten	F+	12	9-16-33
<i>trans</i> -2-Buten	F	11	16-38
2- <i>tert</i> -Butylanilin	Xn	20/21/22-36/37/38	26-36/37/39
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Chloroform	Xn	22-38-40-48/22/20	36/37
Chloroform-d	Xn	22-38-40-48/22/20	36/37
1,5-Cyclooctadien	Xn, N	10-22-50/53	16-60-61
(1,5-Cyclooctadien)palla- diumdichlorid	Xi	36/37/38	26-37/39
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Dichlormethan-d ₂	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
2,6-Diisopropylanilin	Xi	36/37/38	26-37/39
(Dimethoxyethan)nickel(II)- bromid	F, Xn, Xi	11-20/21/22-36/37/38	16-22-26-45-36/37/39
2,6-Dimethylanilin	Xn, N	20/21/22-37/38-40-51/53	23.2-25-36/37-61
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl- phenol	N	50/53	61
Essigsäure (100%)	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethen	F+	12	9-16-23
Glyoxal (40 gew-% in H ₂ O)	Xn	20-36/38-40-43	36/37
<i>n</i> -Heptan	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60-61-62
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	11-38-48/20-51/53-62- 65-67	9-16-29-33-36/37- 61-62

Tabelle 8.3. Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung).

Substanzname	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
modif. Methylaluminoxan in <i>n</i> -Heptan (7% Al)	C, F, N	11-14/15-34-50/53-65-67	6b-16-24/25-36/37/ 38-43b-45-61
Magnesium	F	11-15	7/8-43A
Methanol	F, T	11-23-24-25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Natrium	F, C	11-14/15-34	8-16-26-36-43-45
Natriumcarbonat	Xi	36	22-26
Natriumcyanid	T+, N	26/27/28-32-50/53	7-28.1-29-45-60-61
Natriumsulfat	Xi	36	26-39
Natriumtetrafluoroborat	C	34	25-36/37/39-45
Nickel(II)-bromid	Xn, Xi	45-20/21/22-36/37/38- 42/43	26-45-36/37/39
Norbornen	F	11	9-16-33
<i>n</i> -Pentan	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24-26
Salzsäure >25%	C	34-37	26-36/37/39-45
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂	T+, N	26/27-51/53	38-45-61
Tetramethylzinn	F, T	11-23/24/25	13-16.2-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol	Xn, N	22-36/38-50/53	61
Triisobutylaluminium	F, C	11-14-17-34-48/20-14	16-26-36/37/39-43-45
Wasserstoff	F+	12	9-16-33

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545-553.
- [2] Natta, G. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553-566.
- [3] Beginn, U.; Keul, H.; Klee, D.; Möller, M.; Mourran, A.; Peter, K.; Weichold, O.; Dreier, T. *Nachr. Chem.* **2004**, *52*, 324-331.
- [4] Wirtschaftsdaten und Graphiken zu Kunststoffen, **2004** (Hrsg.: Verband Kunststoffherstellende Industrie e. V., Frankfurt/Main); Download unter <http://www.vke.de/de/infomaterial/download>.
- [5] Kindler, H.; Nikles, A. *Kunststoffe*, **1980**, *70*, 802-807.
- [6] Fawcett, E. W.; Gibson, R. U.; Perrin, M. W.; Paton, J. G.; Williams, E. G. (ICI) GB-Patent 471590, **1936** [*Chem. Abstr.* **1938**, *32*, 1362].
- [7] Whiteley, K. S. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, 5.* Auflage (Eds.: Gerhartz, W.; Elvers, B.), VCH, Weinheim, **1992**, 488-517.
- [8] Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323-329.
- [9] Ziegler, K.; Krupp, F.; Zosel, K. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 425-426.
- [10] Ziegler, K.; Gellert, H.-G.; Holzkamp, E.; Wilke, G. *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321-325.
- [11] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. DE 973626, **1953** [*Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 14794].
- [12] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.
- [13] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- [14] Justius, C. Vortrag der Basell beim Verein deutscher Ingenieure, 25. 04. **2002**.
- [15] Hogan, J. P.; Banks, R. L. (Phillips Petroleum Co.) US-Patent 2825721, **1958** [*Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 8621].
- [16] Zletz, A. (Standard Oil Co.) US-Patent 2692257; **1954** [*Chem. Abstr.* **1955**, *49*, 2777].
- [17] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [18] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Longi, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 528-548.
- [19] Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393-403.
- [20] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Longi, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 549-569.
- [21] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Longi, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 570-585.
- [22] Natta, G.; Corradini, P. *J. Polymer Sci.* **1956**, *20*, 251-266.
- [23] Huggins, M. L.; Natta, G.; Desreux, V.; Mark, H. *J. Polymer Sci.* **1962**, *56*, 153-161.
- [24] Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488-1490.

- [25] Kaminsky, W. in *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, 1. Auflage (Hrsg. Kricheldorf, H. R.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong-Kong, **1992**, 1-76.
- [26] Pino, P.; Mülhaupt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869-887.
- [27] Böhm, L. L. *Chem. Ing. Tech.*, **1984**, *58*, 674-684.
- [28] Hermans, J. P.; Henriouille, P. (Solvay & Cie.) DE-Patent 2264560, **1971** [*Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 106340].
- [29] Takahashi, Y.; Tomiyasu, S.; Takitani, M. (Toyo Stauffer Chemical Co.) DE-Patent 2838013, **1979** [*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 187626].
- [30] Hewett, W. A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Letters* **1965**, *3*, 855-857.
- [31] Kashiwa, N. (Mitsui Petrochemical Industries) US-Patent 3647772, **1972** [*Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 67051].
- [32] Giannini, U.; Cassata, A.; Longi, P.; Mazzocchi, R. (Montedison SPA) DE-Patent 2643143, **1976** [*Chem. Abstr.* **1973**, *87*, 68893].
- [33] Kioka, M.; Kitani, H.; Kashiwa, N. (Mitsui Petrochemicals) DE-Patent 3022738, **1980** [*Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 122303].
- [34] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [35] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Lanzo, R. *Chim. Ind.* **1957**, *39*, 1032-1033.
- [36] Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5073-5074.
- [37] Breslow, D. S. (Hercules Powder Co.) US-Patent 2827446, **1958** [*Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 9854].
- [38] Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81-86.
- [39] Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163-176.
- [40] Long, W. P.; Breslow, D. S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463-469.
- [41] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 39.
- [42] Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 679-680; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630-632.
- [43] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. (Universität Hamburg, BASF AG) DE-Patent 3007725, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 187927].
- [44] Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [45] Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971-4984.
- [46] Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27-52.

- [47] Sinn, H.; Schimmel, I.; Ott, M.; von Thienen, N.; Harder, A.; Hagerdorf, W.; Heitmann, B.; Haupt, E. in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations* (Hrsg.: Kaminsky, W.) Springer-Verlag: Berlin, **1999**, 105-122.
- [48] Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. S.; Peel, J. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1941-1945.
- [49] Eilertsen, J. L. *Dissertation*, Technisch-Naturwissenschaftliche Universität Trondheim, **2000**.
- [50] Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J.; Ott, M.; Rytter, E.; Støvneng, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106-3127.
- [51] Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1967**, *16*, 2333-2339.
- [52] Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [53] Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willet, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410-7411.
- [54] Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
- [55] Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112-1114.
- [56] Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109-119.
- [57] Kaminsky, W.; Steiger, R. *Polyhedron*, **1988**, *22*, 2375-2381.
- [58] Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715-1718.
- [59] Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [60] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- [61] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [62] Ewen, J. A.; Elder, M. J. (Fina Technology) EU-Patent 0426638, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136987].
- [63] Wild, F. R.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [64] Kaminsky, W.; Kuelper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508.
- [65] Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364.
- [66] Spaleck, W.; Aulbach, M.; Bachmann, B.; Kueber, F.; Winter, A. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 237-247.
- [67] Spaleck, W.; Kueber, F.; Winter, A.; Rohrman, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 954-963.

- [68] Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *100*, 6255-6256.
- [69] Hopf, A.; Kaminsky, W. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 459-464.
- [70] Scheirs, J.; Kaminsky, W. (Hrsg.), *Metallocene Based Polyolefins*, John Wiley & Sons, Chicester, New York, Weinheim, **1999**.
- [71] Coates, G. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467-475.
- [72] Cossee, P. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 12-16.
- [73] Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88.
- [74] Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- [75] Arlman, E. J. *J. Catal.* **1966**, *5*, 178-189.
- [76] Cossee, P. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *8*, 1151-1160.
- [77] Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Vereecke, D.; Daw, K. D.; Atwood, J. L.; Thewald, U. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 345-367.
- [78] Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91-104.
- [79] Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604-606.
- [80] Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [81] Meier, R. J.; van Doremaele, G. H. J.; Iarlori, S.; Buda, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7274-7281.
- [82] Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [83] Mecking, S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-556; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 534-540.
- [84] Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- [85] Glockner, P. W.; Keim, W.; Mason, R. F.; Bauer, R. S. (Shell Internationale Research Maatschappij) DE-Patent 2053758, **1971** [*Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 88072].
- [86] Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466-467.
- [87] Peuckert, M.; Keim, W. *Organometallics* **1983**, *2*, 594-597.
- [88] O'Donnell, A. E.; Gum, C. R. (Shell Oil), US-Patent 4260844, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 61445].
- [89] Klabunde, U.; Ittel, S. D. *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123-134.
- [90] Klabunde, U.; Mülhaupt, R.; Herskovitch, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1989-2003.

- [91] Soula, R.; Broyer, J. P.; Llauro, M. F.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2438-2442.
- [92] Hirose, K.; Keim, W. *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 271-276.
- [93] Johnson, L. K.; Bennett, A. M. A.; Ittel, S. D.; Wang, L.; Parthasarathy, A.; Hauptmann, E.; Simpson, R. D.; Feldman, J.; Coughlin E. B. (E. I. Du Pont de Nemours), WO-Patent 9830609, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 149362].
- [94] Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149-3151.
- [95] Held, A.; Mecking, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4623-4629.
- [96] Bauers, F. M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165-1171.
- [97] Bauers, F. M.; Mecking, S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3112-3115; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3020-3022.
- [98] Mecking, S.; Held, A.; Bauers, F. M. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 564-582; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 544-561.
- [99] Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2022-2026.
- [100] Soula, R.; Saillard, B.; Spitz, R.; Claverie, J.; Llauro, M. F.; Monnet, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1513-1523.
- [101] tom Dieck, H.; Svoboda, M.; Kopf, J. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 1381-1385.
- [102] Svoboda, M.; tom Dieck, H. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 321-328.
- [103] tom Dieck, H.; Svoboda, M.; Grieser, T. *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 823-832.
- [104] van Koten, G.; Vrieze, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151-239.
- [105] van Asselt, R.; Elsevier, C. J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Benedix, R. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88-98.
- [106] van Asselt, R.; Gielens, E. E. C. G.; Ruelke, R.; Vrieze, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977-985.
- [107] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6141-6142.
- [108] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Arthur, S. D.; Feldman, J.; McCord, E. F.; McLain, S. J.; Kreutzer, K. A.; Bennett, M. A.; Coughlin, E. B.; Ittel, S. D.; Parthasarathy, A.; Tempel, D. J.; Brookhart M. S. (University of North Carolina-Chapel Hill/E. I. DuPont de Nemours), WO-Patent 9623010, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 222773t].
- [109] Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [110] Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.

- [111] Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899.
- [112] Kaminsky, W.; Arndt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143-187.
- [113] Sugimura, K.; Yoroazu, K.; Suzuki, Y.; Hayashi, T. (Mitsui Petrochemical Industries) JP-Patent 09278821, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *128*, 13522].
- [114] Vaughan, G. A.; Canich, J. A. M.; Matsunaga, P. T.; Gindelberger, D. E.; Squire, K. R. (Exxon Chemical Patents) WO-Patent 9748736, **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 89235].
- [115] Mackenzie, P. B.; Moody, L. S.; Killian, C. M.; Lavoie, G. G. (Eastman Chemical Company) WO-Patent 9962968, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *132*, 36184].
- [116] Preishuber-Pflugl, P.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6074-6076.
- [117] Guan, Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J. *Science* **1999**, *283*, 2059-2062.
- [118] Arthur, S. D.; Brookhart, M. S.; Cotts, P. M.; Guan, Z.; Johnson, L. K.; Killian, C. M.; McLain, S. J. (University of North Carolina/Chapel Hill, E. I. Du Pont De Nemours) WO-Patent 9947572, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 229172].
- [119] Geprags, M.; Mülhaupt, R.; Heinemann, J. (BASF) WO-Patent 9947569, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 258066].
- [120] Sugimura, K.; Ban, K.; Suzuki, Y.; Hayashi, T. (Mitsui Petrochemical Industries) JP-Patent 09302018, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *128*, 75812].
- [121] Suzuki, Y.; Hayashi, T. (Mitsui Chemicals) JP-Patent 11292918, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 299826].
- [122] Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- [123] Bennett A. M. A. (E. I. Du Pont de Nemours), WO-Patent 9827124, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 122973].
- [124] Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [125] Britovsek, G. J. P.; Dorer, B. A.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Solan, G. A. (BP Chemicals) WO-Patent 9912981, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 252793].
- [126] Britovsek, G. J. P.; Bruce, M. I.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTravish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740.
- [127] Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144.

- [128] Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221-2231.
- [129] Bennett, A. M. A.; Coughlin, E. B.; Citron, J. D.; Wang, L. (E. I. Du Pont de Nemours) WO-Patent, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 272334].
- [130] Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2411-2417.
- [131] Griffith, E. A. H.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Gould, I. R. *Chem. Commun.* **1999**, 1333-1334.
- [132] Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479-6487.
- [133] Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207-211.
- [134] Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120-2130.
- [135] Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Huff, R. L.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686-6700.
- [136] Shultz, L. H.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3975-3982.
- [137] Shultz, L. H.; Tempel, D. J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11539-11555.
- [138] Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068-3081.
- [139] Tempel, D. J.; Brookhart, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2290-2296.
- [140] Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634-10635.
- [141] Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177-6186.
- [142] Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094-1100.
- [143] Anderson, A. W.; Merckling, N. G. (E. I. du Pont de Nemours) US-Patent 2721189, **1955** [*Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 14596].
- [144] Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montagne, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.
- [145] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Pasquon, I.; Valvassori, A.; Zambelli, A. *Makromol. Chemie* **1962**, *54*, 95-101.
- [146] Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, I. W.; Corradini, P.; Ganis, P. *Makromol. Chemie* **1962**, *58*, 242-243.

- [147] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Pasquon, I.; Valvassori, A.; Zambelli, A. (Montecatini) BE-Patent 619877, **1962** [*Chem. Abstr.* **1963**, 58, 53817].
- [148] Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A.; Giustiniani, P. A. (Montecatini) BE-Patent 616851, **1962** [*Chem. Abstr.* **1963**, 58, 15167].
- [149] Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Natta, G.; Porri, L. *Makromol. Chemie* **1962**, 56, 224-227.
- [150] Natta, G. *Experientia* **1963**, 19, 609-618.
- [151] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 765-772; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 723-729.
- [152] Boor, J.; Youngman, E. A.; Dimbat, M. *Makromol. Chem.* **1966**, 90, 26-37.
- [153] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I. *Makromol. Chem.* **1966**, 91, 87-106.
- [154] Makovetsky, K. L. *Polym. Sci., Ser. A* **1994**, 36, 1433-1448.
- [155] Schultz, R. G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Letters* **1966**, 4, 541-546.
- [156] Koinzer, J.-P.; Langbein, U.; Taeger, E. (VEB Leuna-Werke) DE-Patent 2421838, **1975** [*Chem. Abstr.* **1976**, 84, 60227].
- [157] Lindner, R.; Wurbs, A.; Koinzer, J.-P.; Geyer, W.; Grahlert, W.; Langbein, U.; Bühler, K. (VEB Leuna-Werke) DD-Patent 222317, **1985** [*Chem. Abstr.* **1985**, 103, 215969].
- [158] Kaminsky, W.; Bark, A.; Spiehl, R.; Möller-Lindenhoff, N.; Niedoba, S. in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Kaminsky, W.; Sinn, H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **1988**, 291-301.
- [159] Kaminsky, W.; Arndt, M.; Bark, A. *Polym. Prepr.* **1991**, 32(1), 467-468.
- [160] Collins, S.; Kelly, W. M. *Macromolecules* **1992**, 25, 233-237.
- [161] Kelly, W. M.; Taylor, N. J.; Collins, S. *Macromolecules* **1994**, 27, 4477-4485.
- [162] Kaminsky, W.; Spiehl, R. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 515-526.
- [163] Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83-93.
- [164] Kaminsky, W.; Arndt, M.; Bark, A. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* **1991**, 32, 467-468.
- [165] Kaminsky, W.; Noll, A. *Polym. Bull.* **1993**, 31, 175-182.
- [166] Sparenberg, B. *Kunststoffe* **2004**, 94(10), 134-137.
- [167] Harrington, B. A.; Crowther, D. J. *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1998**, 128, 79-84.
- [168] Tran, P. D. *Dissertation*, Universität Hamburg, **2003**.
- [169] TOPAS[®] (COC) Produktbroschüre, Ticona GmbH, Frankfurt, Deutschland, **2000**.
- [170] Gaylord, N. G.; Deshpande, A. B.; Mandal, B. M.; Martan, M. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1977**, 11, 1053-1070.

- [171] Tanielian, C.; Kiennemann, A.; Osparpucu, T. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2022-2027.
- [172] Sen, A.; Lai, T.-W. *Organometallics* **1982**, *1*, 415-417.
- [173] Mehler, C.; Risse, W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4226-4228.
- [174] McLain, S. J.; Feldman, J.; McCord, E. F.; Gardner, K. H.; Teasley, M. F.; Coughlin, E. B.; Sweetman, K. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6705-6707.
- [175] Makovetsky, K. L.; Finkelshtein, E. S.; Bykov, V. I.; Bagdasaryan, A. K.; Goodall, B. L.; Rhodes, L. F. (The B.F. Goodrich Company) WO-Patent 9856837, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 66910].
- [176] Goodall, B. L.; McIntosh, L. H., III. (The B.F. Goodrich Company) WO-Patent 9856839, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 66911].
- [177] Benedikt, G. M.; Elce, E.; Goodall, B. L.; Kalamaridis, H. A.; McIntosh, L. H., III.; Rhodes, L. F.; Selvy, K. T.; Andes, C.; Oyler, K.; Sen, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8978-8988.
- [178] Kiesewetter, J.; Kaminsky, W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1750-1758.
- [179] Rülke, R. E.; Ernsting, J. M.; Spek, A. L.; Elsevier, C. L.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5778.
- [180] Cherdron, H.; Brekner, M.-J.; Osan, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121-133.
- [181] Fribolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**.
- [182] Beulich, I. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**.
- [183] Arndt, M. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1993**.
- [184] Arndt, M.; Beulich, I. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1221-1232.
- [185] Arndt-Rosenau, M.; Beulich, I. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7335-7343.
- [186] Bergström, C. H.; Sperlich, B. R.; Ruotoistenmäki, J.; Seppälä, J. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1633-1638.
- [187] Lasarov, H.; Pakkanen, T. T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 356-360.
- [188] Wendt, R. A.; Mynott, R.; Hauschild, K.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1340-1350.
- [189] Wendt, R. A.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3490-3501.
- [190] Wendt, R. A.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 101-111.
- [191] Provasoli, A.; Ferro, D. R.; Tritto, I.; Boggioni, L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6697-6706.

- [192] Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Zetta, L.; Provasoli, A.; Ferro, D. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8931-8944.
- [193] Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Sacchi, M. C.; Brintzinger, H.-H., Ferro, D. R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5770-5777.
- [194] Tritto, I.; Boggioni, L.; Jansen, J. C.; Thorshaug, K.; Sacchi, M. C.; Ferro, D. R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 616-623.
- [195] Carman, C. J.; Wilkes, C. E. *Rubber Chem. Technol.* **1971**, *44*, 781-804.
- [196] Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620-1625.
- [197] Usami, T.; Takayama, S. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1756-1761.
- [198] Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [199] Ruchatz D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684-4686.
- [200] Gottfried, A. C.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1140-1142.
- [201] Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
- [202] Rische, T.; Waddon, A. J.; Dickinson, L. C.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1871-1874.
- [203] Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4681-4683.
- [204] Mäder, D.; Heinemann, J.; Walter, P.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1254-1261.
- [205] Bergström, C. H.; Sperlich, B. R.; Ruotoistenmäki, J.; Seppälä, J. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1633-1638.
- [206] Bergström, C. H.; Väänänen, T. J. L.; Seppälä, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1071.
- [207] Forsyth, J.; Pereña, J. M.; Benavente, R.; Perez, E.; Tritto, I.; Boggioni, L.; Brintzinger, H.-H. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 614-620.
- [208] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Pasquon, I.; Valvasori, A.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3344-3345.
- [209] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Ciampelli, F. *Kolloid-Z.* **1962**, *182*, 50-60.
- [210] Jezl, J. L. (Sun Oil Company), US Patent 2956989, **1960** [*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 35511.]
- [211] Friedlander, H. Z. *Chem. Eng. News* **1964**, Feb. 10, 42.
- [212] Symcox, R. O. *J. Polym. Sci.* **1964**, *2B*, 947-949.

- [213] Shimizu, A.; Otsu, T.; Imoto, M. *J. Polym. Sci.* **1965**, *3B*, 449-453.
- [214] Shimizu, A.; Otsu, T.; Imoto, M. *J. Polym. Sci.* **1965**, *3B*, 1031-1036.
- [215] Iwamoto, M.; Yuguchi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 159-162.
- [216] Otsu, T.; Shimizu, A.; Itakura, K.; Imoto, M. *Makromol. Chem.* **1969**, *123*, 289-292.
- [217] Otsu, T.; Shimizu, A.; Imoto, M. *J. Polym. Sci.* **1969**, *7A*, 3111-3117.
- [218] Kennedy, J. P.; Otsu, T. *Adv. Polym. Sci.* **1970**, *7*, 369-385.
- [219] Otsu, T.; Nagahama, H.; Endo, K. *J. Polym. Sci.* **1972**, *10B*, 601-604.
- [220] Endo, K.; Otsu, T. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1991**, *29*, 843-847.
- [221] Endo, K.; Ueda, R.; Otsu, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6849-6852.
- [222] Endo, K.; Ueda, R.; Otsu, T. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2623-2629.
- [223] Guerra, G.; Longo, P.; Corradini, P.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8651-8652.
- [224] Ahn, C.-H.; Tahara, M.; Uozumi, T.; Jin, J.; Tsubaki, S.; Sano, T.; Soga, K. *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, *21*, 385-389.
- [225] Longo, P.; Grisi, F.; Guerra, G.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4647-4659.
- [226] Leatherman, M. D.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2748-2750.
- [227] Cherian, A. E.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Chem. Commun.* **2003**, 2566-2567.
- [228] Möhring, V. M.; Fink, G. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982-984; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1001-1003.
- [229] Schubbe, R.; Angermund, K.; Fink, G.; Goddard, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 467-478.
- [230] Milano, G.; Mazzeo, M.; Guerra, G.; Pellecchia, C.; Cavallo, L. Posterpräsentation European Polymer Conference on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers, 8.-12. Juni **2003**, Mailand, Italien.
- [231] Conejo, M. *Post-Doc-Arbeit*, Universität Hamburg, **2001**.
- [232] Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 773-778.
- [233] Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 855-867.
- [234] Forlini, F.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C.; Piemontesi, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 401-408.
- [235] Linderman, L. P.; Adams, N. O. *Anal. Chem.* **1971**, *43*(10), 1245-1252.
- [236] Axelson, D. E.; Levy, G. C.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1979**, *12*, 41-52.
- [237] Cheng, H. N. *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 445-452.
- [238] Heuer, B. *Dissertation*, Universität Hamburg, **2004**.

- [239] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1976**, *IV. Band: Technik*, 4. Teil: Wärmetechnik, Bandteil C1, 120-121.
- [240] Asakura, T.; Nakayama, N.; Demura, M.; Asano, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4876-4881.
- [241] Zambelli, A.; Bajo, G.; Rigamonti, E. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1249-1259.
- [242] Zambelli, A.; Locatelli, P.; Rigamonti, E. *Macromolecules* **1979**, *12*, 156-159.
- [243] Grassi, A.; Zambelli, A.; Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 617-622.
- [244] Asakura, T.; Demura, M.; Nishiyama, Y. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2334-2340.
- [245] Asanuma, T.; Nishimori, Y.; Ito, M.; Uchikawa, N.; Shiomura, T. *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 567-570.
- [246] Henschke, O.; Knorr, J.; Arnold, M. *J. Macromol. Sci.; Pure Appl. Chem.* **1998**, *A35(3)*, 473-481.
- [247] Vathauer, M.; Kaminsky, W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1955-1959.
- [248] Pellecchia, C.; Zambelli, A. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1996**, *17*, 333-338.
- [249] Pellecchia, C.; Zambelli, A.; Olivia, L.; Pappalardo, D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6990-6993.
- [250] McCord, E. F.; McLain, S. J.; Nelson, L. T. J.; Arthur, S. D.; Coughlin, E. B.; Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Tempel, D.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 362-371.
- [251] Busico, V.; Cipullo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329-9330.
- [252] Donner, M. unveröffentliche Daten, Universität Hamburg, **2004**.
- [253] *BGBl. I*, **25. 07. 1994**, 1703.
- [254] *BGBl. I*, **14. 05. 1997**, 1060.
- [255] *BGBl. I*, **26. 10. 1993**, 1782, 2049.
- [256] *BGBl. I*, **15. 04. 1997**, 782.
- [257] Merck ChemDat, Version 2.9.3, Katalog-Datenbank, **2004**.

ANHANG A: TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ETHEN/NORBORNEN-COPOLYMERISATIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN MONOMERVERHÄLTNISSEN IM ANSATZ

Tabelle A.1 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator **1**.

Vers. N ^o	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk121	0.000	200	5.90	0.702	0.140	-	-	0.702	1.676	8.38	1.0
jk133	0.050	400	6.02	0.717	0.143	0.038	0.152	0.755	0.419	2.10	1.0
jk131/134	0.100	400	6.02	0.717	0.143	0.079	0.317	0.796	0.419	2.10	1.0
jk123/130	0.198	200	4.80	0.566	0.113	0.140	0.280	0.706	0.419	2.10	1.0
jk120/132	0.339	200	3.98	0.467	0.093	0.239	0.478	0.706	0.380	4.19	1.0
jk124	0.399	200	3.60	0.422	0.084	0.280	0.561	0.702	1.676	8.38	1.0
jk125	0.497	200	3.03	0.354	0.071	0.350	0.699	0.704	1.676	8.38	1.0
jk126	0.591	200	2.44	0.285	0.057	0.412	0.824	0.697	1.676	8.38	1.0
jk127	0.800	200	1.20	0.140	0.028	0.561	1.121	0.701	1.676	8.38	2.0
jk128	0.902	200	0.59	0.069	0.014	0.635	1.270	0.704	3.354	16.76	2.0
jk129	1.000	150	-	-	-	0.879	1.319	0.897	3.354	16.76	72.0

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle A.2 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator **1**.

Vers. N ^o	x _N ^a	m _{Pol}	Aktivität	TOF ^b	X _N ^c	W _N ^d	T _g ^e	M _n ^f	M _w ^g	P _w ^h	M _w /M _n ⁱ	U _N ^j
		[g]	[kg _{Pol} ·mol _{pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	[h ⁻¹]			[°C]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]			[%]
jk121	0.000	0.606	36.1	1288	0.000	0.000	-75.0	1000	1500	55	1.39	-
jk133	0.050	0.675	161.0	2807	0.443	0.728	97.8	14000	24000	426	1.76	34.3
jk131/134	0.099	1.016	242.6	4048	0.482	0.757	125.7	20000	39000	658	2.01	25.8
jk123/130	0.198	0.504	120.3	1878	0.545	0.801	146.5	32000	59000	916	1.81	15.3
jk120/132	0.339	0.558	66.5	995	0.587	0.827	168.9	37000	66000	989	1.81	10.2
jk124	0.399	0.960	57.3	847	0.599	0.834	176.8	33000	60000	889	1.83	15.2
jk125	0.497	0.833	49.7	717	0.624	0.848	189.1	32000	62000	887	1.90	10.7
jk126	0.591	0.572	34.1	436	0.616	0.844	216.5	34000	54000	781	1.60	6.2
jk127	0.800	0.384	11.5	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	24000 ^m	40000 ^m	<i>k</i>	1.71	<i>k</i>
jk128	0.902	0.693	10.3	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	6800 ^m	20000 ^m	<i>k</i>	2.85	<i>k</i>
jk129	1.000	0.924	0.4	4	1.000	1.000	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	7.4

^a Molanteil Norbornen im Ansatz. ^b Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $\{(m_{\text{pol}} \cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{\text{pol}} \cdot (1 - W_N) \cdot M_E^{-1}] \cdot (n_{\text{pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}\}$. ^c Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^d Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N) / [X_N \cdot M_N + (1 - X_N) \cdot M_E]$. ^e Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^f Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^h Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_N \cdot X_N) + [M_E \cdot (1 - X_N)]\}^{-1}$. ⁱ Polydispersität, bestimmt über GPC. ^j Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{pol}} \cdot W_N \cdot x_N^{-1} \cdot M_N^{-1}$. ^k Nicht auswertbar. ^l Zersetzung. ^m Polymer partiell unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol. ⁿ Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.3 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 2.

Vers. N ^o	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁶ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{pol} [h]
jk97/104	0.000	200	5.80	0.689	0.138	-	-	0.689	7.770	3.885	1.0
jk96/103	0.100	200	5.31	0.629	0.126	0.070	0.14	0.699	7.770	3.885	1.0
jk92/102	0.201	200	4.73	0.557	0.111	0.140	0.28	0.697	7.770	3.885	1.0
jk91/101	0.338	200	4.00	0.469	0.094	0.239	0.48	0.708	7.770	3.885	1.0
jk94/105	0.401	200	3.57	0.418	0.084	0.280	0.56	0.698	7.770	3.885	1.0
jk93/106	0.496	200	3.05	0.356	0.071	0.350	0.70	0.706	7.823	3.912	1.0
jk95/107	0.597	200	2.43	0.283	0.057	0.420	0.84	0.703	7.823	3.912	1.0
jk98/118	0.806	200	1.45	0.169	0.034	0.701	1.40	0.870	7.823	3.912	2.0
jk99/135	0.900	200	1.45	0.169	0.034	1.517	3.03	1.686	26.22	13.11	2.0
jk100/110	1.000	188	-	-	-	0.745	1.40	0.745	15.65	8.237	72.0

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle A.4 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 2.

Vers. N ^o	x _N ^a	m _{Pol}	Aktivität	TOF ^b	X _N ^c	W _N ^d	T _g ^e	M _n ^f	M _w ^g	P _w ^h	M _w /M _n ⁱ	U _N ^j
		[g]	[kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	[h ⁻¹]			[°C]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]			[%]
jk97/104	0.000	1.440	185.3	6606	0.000	0.000	-66.6	71000	142000	5049	1.99	-
jk96/103	0.100	0.579	74.5	2206	0.087	0.241	-28.1	72000	134000	3966	1.86	10.6
jk92/102	0.201	0.489	62.9	1620	0.163	0.396	9.7	69000	123000	3178	1.78	7.3
jk91/101	0.338	0.410	52.8	1170	0.258	0.539	48.0	61000	106000	2358	1.73	4.9
jk94/105	0.401	0.440	56.6	1196	0.292	0.581	63.0	55000	101000	2126	1.83	4.8
jk93/103	0.496	0.372	47.6	946	0.336	0.629	82.3	55000	82000	1632	1.49	3.6
jk95/107	0.597	0.287	36.7	674	0.399	0.690	96.6	28000	49000	907	1.78	2.5
jk98/118	0.806	0.131	8.4	154	0.400	0.691	120.2	8700	17000	304	1.91	0.7
jk99/135	0.900	0.205	3.9	81	0.305	0.595	^k	9600 ^l	19000 ^l	403 ^l	2.02 ^l	0.4
jk100/110	1.000	0.049	<0.1	<1	1.000	1.000	^k	^m	^m	^m	^m	0.4

^a Molanteil Norbornen im Ansatz. ^b Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $\{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}] \cdot (t_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{Po}})^{-1}\}$. ^c Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^d Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^e Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^f Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^h Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ⁱ Polydispersität, bestimmt über GPC. ^j Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot x_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$. ^k Zersetzung. ^l Polymer partiell unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol. ^m Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.5 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 3.

Vers. N ^o	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{pol} [h]
jk137/152	0.000	400	6.00	0.714	0.286	-	-	0.714	3.347	8.368	1.0
jk138/148	0.051	400	5.98	0.711	0.284	0.038	0.15	0.749	2.776	6.939	1.0
jk139/147	0.100	400	6.00	0.714	0.286	0.079	0.32	0.793	2.688	6.719	1.0
jk140/149	0.200	400	6.00	0.714	0.286	0.178	0.71	0.892	2.688	6.719	1.0
jk141/151	0.248	400	6.00	0.714	0.286	0.236	0.94	0.950	1.339	3.347	1.0
jk142/349	0.299	400	6.00	0.714	0.286	0.305	1.22	1.019	2.669	6.673	1.0
jk136/146	0.337	400	6.00	0.714	0.286	0.363	1.45	1.077	2.669	6.673	1.0
jk143/350	0.401	400	6.00	0.714	0.286	0.478	1.91	1.192	2.669	6.673	1.0
jk348/353	0.500	400	5.00	0.590	0.236	0.590	2.36	1.180	1.994	4.985	1.0
jk144/352	0.597	400	4.00	0.468	0.187	0.692	2.77	1.160	2.669	6.673	1.0
jk145/352	0.800	400	1.77	0.206	0.082	0.824	3.30	1.030	3.336	8.341	1.0
jk150/159	1.000	100	-	-	-	2.373	2.37	2.373	3.347	3.347	1.5

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle A.6 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 3.

Vers. N ^o	x _N ^a	m _{Pol}	Aktivität	TOF ^b	X _N ^c	W _N ^d	T _g ^e	M _n ^f	M _w ^g	P _w ^h	M _w /M _n ⁱ	U _N ^j
		[g]	[kg _{Pol} ·mol _{PD} ⁻¹ ·h ⁻¹]	[h ⁻¹]			[°C]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]			[%]
jk137/152	0.000	0.720	21.4	767	0.000	0.000	-42.8	4500	7400	264	1.67	-
jk138/148	0.051	0.755	27.2	720	0.147	0.366	-0.6	12000	21000	555	1.76	19.3
jk139/147	0.100	0.965	36.0	829	0.231	0.502	43.9	28000	51000	1168	1.80	16.2
jk140/149	0.200	1.473	54.5	1097	0.331	0.624	83.2	57000	111000	2216	1.94	13.7
jk141/151	0.248	1.118	83.5	1610	0.360	0.654	91.0	84000	140000	2705	1.67	8.2
jk142/349	0.299	1.871	70.1	1314	0.383	0.675	103.8	125000	167000	3128	1.34	11.0
jk136/146	0.337	2.219	83.1	1533	0.396	0.687	108.2	92000	162000	2985	1.76	11.2
jk143/350	0.401	2.225	83.4	1495	0.419	0.708	123.2	90000	161000	2878	1.78	8.8
jk348/353	0.500	1.565	78.5	1418	0.413	0.703	124.8	91000	168000	3039	1.84	5.0
jk144/351	0.597	1.903	71.3	1256	0.434	0.720	135.6	118000	191000	3368	1.62	5.3
jk145/352	0.800	0.856	25.7	493	0.364	0.657	151.3	56000 ^k	94000 ^k	1794 ^k	1.67 ^k	1.8
jk150/159	1.000	1.809	36.0	383	1.000	1.000	^l	^m	^m	^m	^m	8.1

^a Molanteil Norbornen im Ansatz. ^b Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $\{(\text{mpol} \cdot \text{W}_N \cdot \text{M}_N^{-1}) + [\text{mpol} \cdot (1 - \text{W}_N) \cdot \text{M}_E^{-1}] \cdot (\text{npd} \cdot \text{t}_{\text{pol}})^{-1}\}$. ^c Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^d Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $\text{W}_N = (\text{X}_N \cdot \text{M}_N) / [\text{X}_N \cdot \text{M}_N + (1 - \text{X}_N) \cdot \text{M}_E]$. ^e Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^f Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^h Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $\text{P}_w = \text{M}_w \cdot \{(\text{M}_N \cdot \text{X}_N) + [\text{M}_E \cdot (1 - \text{X}_N)]\}^{-1}$. ⁱ Polydispersität, bestimmt über GPC. ^j Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $\text{mpol} \cdot \text{W}_N \cdot \text{X}_N^{-1} \cdot \text{M}_N^{-1}$. ^k Polymer partiell unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol. ^l Zersetzung. ^m Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Tabelle A.7 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 4.

Vers. N ^o	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{pol} [h]
jk165/178	0.000	400	6.09	0.725	0.290	-	-	0.725	2.314	5.785	2.0
jk167/177	0.049	400	6.07	0.723	0.289	0.037	0.15	0.760	1.201	3.003	1.0
jk162/176	0.103	400	6.08	0.724	0.290	0.083	0.33	0.807	2.403	6.006	1.0
jk161/175	0.204	400	5.99	0.713	0.285	0.183	0.73	0.896	2.403	6.006	1.0
jk169/174	0.248	400	6.03	0.718	0.287	0.237	0.95	0.955	2.361	5.903	1.0
jk170/173	0.301	400	6.03	0.718	0.287	0.309	1.24	1.027	2.361	5.903	1.0
jk163/172	0.345	400	5.95	0.708	0.283	0.373	1.49	1.081	2.444	6.110	1.0
jk164/171	0.400	400	5.99	0.713	0.285	0.475	1.90	1.188	2.403	6.006	1.0
jk168/179	0.500	400	5.03	0.594	0.237	0.593	2.37	1.187	2.314	5.785	1.0
jk166	0.592	400	4.07	0.478	0.191	0.695	2.78	1.173	2.444	6.110	1.0
jk180	0.800	400	1.45	0.169	0.068	0.678	2.71	0.847	2.184	5.461	1.0
jk181	1.000	100	-	-	-	2.373	2.37	2.373	2.730	2.730	120

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle A.8 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz mit Katalysator 4.

Vers. N ^o	x _N ^a	m _{Pol}	Aktivität	TOF ^b	X _N ^c	W _N ^d	T _g ^e	M _n ^f	M _w ^g	P _w ^h	M _w /M _n ⁱ	U _N ^j
		[g]	[kg _{Pol} ·mol _{PD} ⁻¹ ·h ⁻¹]	[h ⁻¹]			[°C]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]			[%]
jk165/178	0.000	1.843	39.8	1420	0.000	0.000	-64.0	9400	17000	619	1.84	-
jk167/177	0.049	0.687	57.1	1686	0.089	0.246	-29.1	16000	27000	807	1.76	12.0
jk162/176	0.103	1.371	57.1	1476	0.160	0.391	10.3	30000	52000	1336	1.70	17.1
jk161/175	0.204	1.566	65.1	1453	0.254	0.533	52.7	33000	66000	1474	2.00	12.1
jk169/174	0.248	1.739	73.6	1550	0.294	0.583	64.9	59000	87000	1829	1.47	11.4
jk170/173	0.301	1.610	68.2	1361	0.333	0.626	80.7	65000	93000	1854	1.43	8.7
jk163/172	0.345	1.617	66.2	1289	0.352	0.646	87.9	67000	109000	2130	1.64	7.5
jk164/171	0.400	1.492	62.0	1170	0.378	0.671	97.8	138000	159000	2991	1.15	5.6
jk168/179	0.500	1.308	56.4	1020	0.412	0.702	100.26	69000	145000	2627	2.11	4.1
jk166	0.592	0.873	35.7	637	0.424	0.712	104.0	42000	71000	1268	1.70	2.4
jk180	0.800	0.162	7.4	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>k</i>
jk181	1.000	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

^a Molanteil Norbornen im Ansatz. ^b Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $\{(m_{\text{pol}} \cdot W_N \cdot M_N^{-1}) + [m_{\text{pol}} \cdot (1 - W_N) \cdot M_E^{-1}] \cdot (n_{\text{pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}\}$. ^c Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^d Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_N = (X_N \cdot M_N) / [X_N \cdot M_N + (1 - X_N) \cdot M_E]$. ^e Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^f Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^h Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_N \cdot X_N) + [M_E \cdot (1 - X_N)]\}^{-1}$. ⁱ Polydispersität, bestimmt über GPC. ^j Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{pol}} \cdot W_N \cdot X_N^{-1} \cdot M_N^{-1}$. ^k Nicht auswertbar. ^l Zersetzung. ^m Polymer unlöslich in 1,2,4-Trichlorbenzol. ⁿ Katalysator unter diesen Bedingungen inaktiv.

**ANHANG B: TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ETHEN/NORBORNEN-EXPERIMENTE BEI
UNTERSCHIEDLICHEN POLYMERISATIONSTEMPERATUREN**

Tabelle B.1 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **1**, $x_N = 0.10$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	η _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	η _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	η _{Pd} [·10 ⁻⁶ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk217/223	-20	0.100	400	5.99	1.957	0.783	0.216	0.865	2.173	9.767	2.442	5.00
jk214/222	-10	0.101	400	5.97	1.536	0.614	0.172	0.687	1.707	4.872	1.218	3.75
jk212/221	0	0.098	400	5.97	1.235	0.494	0.138	0.538	1.373	4.872	1.218	2.50
jk211/219	10	0.104	400	5.79	1.001	0.400	0.116	0.465	1.117	3.906	0.977	0.75
jk213/218	15	0.098	400	6.12	0.951	0.380	0.103	0.412	1.054	4.872	1.218	0.75
jk209/215	20	0.100	400	6.00	0.849	0.340	0.095	0.379	0.944	4.872	1.218	0.75
jk131/134	30	0.100	400	6.02	0.717	0.287	0.079	0.317	0.796	4.190	1.048	1.00
jk208/216	45	0.099	400	5.99	0.573	0.229	0.063	0.253	0.636	4.872	1.218	0.75
jk210/220	60	0.100	400	6.02	0.491	0.196	0.055	0.219	0.546	4.872	1.218	0.75

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle B.2 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **1**, $x_N = 0.10$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	X _N ^b	W _N ^c	T _g ^d [°C]	M _n ^e [g·mol ⁻¹]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	P _w ^g	M _w /M _n ^h	U _N ⁱ [%]
jk217/223	-20	0.792	16.2	278	0.460	0.741	134.4	81000	91000	1560	1.12	4.3
jk214/222	-10	0.522	28.6	470	0.496	0.767	135.9	97000	123000	2024	1.27	6.2
jk212/221	0	0.794	65.2	1047	0.517	0.782	134.9	81000	127000	2036	1.56	12.4
jk211/219	10	0.383	130.6	2167	0.488	0.761	134.9	58000	98000	1628	1.69	15.7
jk213/218	15	0.761	208.2	3397	0.503	0.772	132.3	44000	79000	1280	1.77	15.2
jk209/215	20	0.873	239.0	3907	0.501	0.771	129.1	39000	67000	1088	1.71	18.9
jk131/134	30	1.016	242.6	4048	0.482	0.757	125.7	20000	39000	658	2.01	25.8
jk208/216	45	0.306	83.8	1426	0.464	0.744	112.3	11000	21000	364	1.92	9.6
jk210/220	60	0.143	39.1	738	0.379	0.670	99.9	9800	18000	341	1.85	4.6

^a Turnover-Frequenz, berechnet über $\text{TOF} = \{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}] \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}\} \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^d Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^e Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$.

Tabelle B.3 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **1**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁶ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk258/270	-20	0.333	400	2.97	0.833	0.333	0.419	0.168	1.252	7.732	1.933	4.0
jk259/266	-10	0.332	400	3.02	0.700	0.280	0.349	0.140	1.049	4.291	1.073	3.0
jk261/265	0	0.334	400	4.00	0.783	0.313	0.391	0.157	1.174	4.291	1.073	3.0
jk226/263	10	0.333	400	4.25	0.710	0.284	0.355	0.142	1.065	3.907	0.977	2.0
jk255/264	15	0.334	400	5.02	0.764	0.306	0.380	0.152	1.144	4.291	1.073	1.0
jk225/256	20	0.333	400	5.99	0.848	0.339	0.425	0.170	1.273	3.907	0.977	1.0
jk120/132	30	0.339	200	3.98	0.467	0.093	0.239	0.048	0.706	8.380	4.190	1.0
jk260/269	45	0.333	400	6.10	0.584	0.234	0.287	0.115	0.871	3.866	0.967	0.5
jk262/267	60	0.333	400	6.02	0.491	0.196	0.245	0.098	0.736	4.291	1.073	0.5

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle B.4 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **1**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	X _N ^b	W _N ^c	T _g ^d [°C]	M _n ^e [g·mol ⁻¹]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	P _w ^g	M _w /M _n ^h	U _N ⁱ [%]
jk258/270	-20	0.409	13.2	229	0.447	0.731	154.7	57000	65000	1128	1.15	1.9
jk259/266	-10	0.439	34.1	552	0.511	0.778	154.9	96000	113000	1828	1.18	2.6
jk261/265	0	1.196	92.9	1437	0.553	0.806	166.0	141000	213000	3293	1.51	6.5
jk226/263	10	1.236	158.2	2457	0.550	0.804	168.2	99000	173000	2692	1.75	7.5
jk255/264	15	1.122	261.5	4038	0.555	0.807	167.3	99000	175000	2705	1.77	6.3
jk225/256	20	0.892	228.3	3431	0.582	0.824	172.2	75000	151000	2273	2.01	4.6
jk120/132	30	0.558	66.5	995	0.587	0.827	168.9	37000	66000	989	1.81	10.2
jk260/269	45	0.118	61.0	1001	0.498	0.769	152.7	20000	38000	626	1.91	0.8
jk262/267	60	0.057	26.7	496	0.390	0.682	140.1	15000	19000	348	1.62	0.4

^a Turnover-Frequenz, berechnet über $\text{TOF} = \{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}] \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}\} \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^d Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^e Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$.

Tabelle B.5 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **2**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁶ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk116/245	-20	0.333	200	3.00	0.842	0.168	0.420	0.840	1.262	15.55	7.775	4.0
jk247/253	-10	0.331	200	4.02	0.953	0.191	0.471	0.942	1.424	15.55	7.775	3.0
jk117/249	0	0.335	200	5.02	1.008	0.202	0.507	1.014	1.515	7.746	3.873	3.0
jk244/251	10	0.336	200	5.98	1.039	0.208	0.525	1.051	1.564	7.746	3.873	1.0
jk113/250	15	0.332	200	4.60	0.702	0.140	0.351	0.703	1.053	7.785	3.892	1.0
jk243/252	20	0.333	200	6.02	0.853	0.171	0.426	0.851	1.278	7.746	3.873	1.0
jk91/101	30	0.338	200	4.00	0.469	0.094	0.239	0.478	0.708	7.770	3.885	1.0
jk114/246	45	0.333	200	6.07	0.581	0.116	0.290	0.580	0.871	7.746	3.873	1.0
jk111/248	60	0.331	200	6.10	0.498	0.100	0.246	0.493	0.744	7.746	3.873	0.5

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle B.6 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **2**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	X _N ^b	W _N ^c	T _g ^d [°C]	M _n ^e [g·mol ⁻¹]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	P _w ^g	M _w /M _n ^h	U _N ⁱ [%]
jk116/245	-20	0.293	4.7	97	0.307	0.598	96.5	29000	52000	450	1.82	2.2
jk247/253	-10	0.340	7.3	153	0.297	0.587	79.1	24000	25000	530	1.07	2.2
jk117/249	0	0.477	20.5	425	0.306	0.596	72.0	58000	69000	1425	1.19	3.0
jk244/251	10	0.529	68.3	1458	0.284	0.571	67.2	105000	128000	2730	1.20	3.1
jk113/250	15	0.611	78.6	1686	0.280	0.566	60.5	89000	110000	2343	1.23	5.2
jk243/252	20	0.822	106.1	2256	0.287	0.575	57.7	87000	131000	2785	1.50	5.9
jk91/101	30	0.410	52.8	1170	0.258	0.539	48.0	61000	106000	2358	1.73	4.9
jk114/246	45	0.218	28.2	627	0.256	0.536	44.5	35000	63000	1402	1.81	2.2
jk111/248	60	0.093	23.9	555	0.227	0.496	33.8	22000	36000	831	1.60	1.0

^a Turnover-Frequenz, berechnet über $\text{TOF} = \{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}] \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}\} \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^d Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^e Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$.

Tabelle B.7 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **3**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk236/271	-20	0.336	400	3.00	0.842	0.337	0.425	1.701	1.267	1.659	4.148	5.0
jk157/235	-10	0.328	400	2.80	0.647	0.259	0.317	1.266	0.964	1.754	4.384	3.0
jk156/234	0	0.331	400	3.02	0.580	0.232	0.289	1.150	0.869	2.678	6.695	2.0
jk233/273	10	0.335	400	4.52	0.759	0.304	0.382	1.530	1.141	0.618	1.545	2.0
jk155/231	15	0.330	400	4.90	0.584	0.234	0.289	1.150	0.873	2.678	6.695	1.0
jk229/272	20	0.322	400	4.05	0.560	0.224	0.266	1.063	0.826	0.830	2.074	1.0
jk136/146	30	0.337	400	6.00	0.714	0.286	0.363	1.450	1.077	2.669	6.673	1.0
jk153/230	45	0.332	400	6.00	0.574	0.230	0.286	1.142	0.860	1.754	4.384	1.0
jk151/232	60	0.335	400	6.00	0.490	0.196	0.247	0.989	0.737	2.678	6.695	1.0

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle B.8 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **3**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	X _N ^b	W _N ^c	T _g ^d [°C]	M _n ^e [g·mol ⁻¹]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	P _w ^g	M _w /M _n ^h	U _N ⁱ [%]
jk236/271	-20	0.408	4.9	102	0.308	0.600	103.8	28000	39000	795	1.40	1.5
jk157/235	-10	0.458	8.7	175	0.329	0.622	115.0	30000	40000	793	1.34	2.4
jk156/234	0	0.737	13.8	262	0.371	0.665	113.9	42000	62000	1173	1.47	4.5
jk233/273	10	0.468	37.9	680	0.418	0.707	119.1	69000	100000	1792	1.46	2.3
jk155/231	15	1.311	49.0	903	0.396	0.688	107.0	67000	101000	1869	1.53	8.3
jk229/272	20	0.504	60.7	1091	0.418	0.707	110.3	62000	106000	1898	1.71	3.6
jk136/146	30	2.219	83.1	1533	0.396	0.687	108.2	92000	162000	2985	1.76	11.2
jk153/230	45	0.491	28.0	509	0.407	0.698	105.1	55000	103000	1880	1.96	3.2
jk151/232	60	0.325	12.2	228	0.381	0.673	103.2	30000	46000	857	1.54	2.4

^a Turnover-Frequenz, berechnet über $\text{TOF} = \{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}]\} \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^d Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^e Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$.

Tabelle B.9 Versuchsbedingungen der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator 4, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	x _N ^a	V _{gesamt} [ml]	p _E [·10 ⁵ Pa]	c _E [mol·l ⁻¹]	n _E [mol]	c _N [mol·l ⁻¹]	n _N [·10 ⁻¹ mol]	c _{ges.} [mol·l ⁻¹]	n _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Pd} [·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk190/199	-20	0.330	400	3.61	1.082	0.411	0.507	2.028	1.535	3.311	8.278	5.0
jk189/198	-10	0.330	400	3.61	0.846	0.338	0.416	1.662	1.261	3.311	8.278	4.0
jk188/197	0	0.330	400	3.49	0.675	0.270	0.333	1.330	1.008	2.311	5.778	2.1
jk185/196	10	0.329	400	3.50	0.576	0.230	0.283	1.130	0.858	2.249	5.622	1.0
jk187/195	15	0.330	400	3.83	0.573	0.229	0.283	1.130	0.856	2.249	5.622	1.0
jk186/194	20	0.329	400	4.17	0.577	0.231	0.283	1.130	0.859	2.249	5.622	1.0
jk163/172	30	0.345	400	5.95	0.708	0.283	0.373	1.490	1.081	2.444	6.110	1.0
jk183/192	45	0.330	400	6.00	0.574	0.229	0.283	1.131	0.856	2.248	5.619	1.0
jk184/193	60	0.326	400	5.90	0.482	0.193	0.233	0.933	0.715	2.185	5.463	1.0

^a Molanteil Norbornen im Ansatz

Tabelle B.10 Versuchsergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen mit Katalysator **4**, $x_N = 0.33$.

Vers. N ^o	T _{Pol} [°C]	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Pd} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	X _N ^b	W _N ^c	T _g ^d [°C]	M _n ^e [g·mol ⁻¹]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	P _w	M _w /M _n ^g	U _N ^h [%]
jk190/199	-20	0.498	3.0	53	0.431	0.718	117.6	20000	26000	452	1.25	1.9
jk189/198	-10	0.697	5.3	94	0.427	0.715	112.3	30000	41000	720	1.35	3.2
jk188/197	0	0.762	15.9	286	0.414	0.703	104.4	37000	56000	1003	1.49	4.3
jk185/196	10	0.819	36.4	677	0.390	0.682	100.5	67000	83000	1543	1.24	5.3
jk187/195	15	1.079	48.0	928	0.358	0.651	93.8	66000	92000	1780	1.39	6.6
jk186/194	20	1.333	59.3	1148	0.357	0.651	90.2	71000	74000	1423	1.31	8.2
jk163/172	30	1.617	66.2	1289	0.352	0.646	87.9	67000	110000	2130	1.64	7.5
jk183/192	45	0.642	28.6	579	0.323	0.615	76.6	29000	47000	955	1.65	3.7
jk184/193	60	0.262	12.0	263	0.266	0.548	62.1	16000	24000	526	1.49	1.6

^a Turnover-Frequenz, berechnet über $\text{TOF} = \{(m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}^{-1}) + [m_{\text{Pol}} \cdot (1 - W_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}^{-1}]\} \cdot (n_{\text{Pd}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Molanteil Norbornen im Polymer, bestimmt über ¹³C-NMR-Spektroskopie. ^c Massenanteil Norbornen im Polymer berechnet über $W_{\text{N}} = (X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}}) / [X_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} + (1 - X_{\text{N}}) \cdot M_{\text{E}}]$. ^d Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC. ^e Zahlenmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Über das Gewichtsmittel der molaren Massen berechneter Polymerisationsgrad $P_w = M_w \cdot \{(M_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}) + [M_{\text{E}} \cdot (1 - X_{\text{N}})]\}^{-1}$. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Umsatz des Norbornens bezogen auf die eingesetzte Menge, berechnet über: $m_{\text{Pol}} \cdot W_{\text{N}} \cdot X_{\text{N}}^{-1} \cdot M_{\text{N}}^{-1}$.

**ANHANG C. TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ZEIT/UMSATZ-EXPERIMENTE MIT
TRANS-2-BUTEN**

Tabelle C.1 Versuchsbedingungen der Zeit/Umsatz-Experimente mit *trans*-2-Buten unter Verwendung von Katalysator **5**.

Vers. N ^o	m _{Hexan} [g]	V _{Hexan} [ml]	V _{gesamt} [ml]	n _{Al} [·10 ⁻² mol]	c _{Al} [·10 ⁻¹ mol·l ⁻¹]	n _{Ni} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Ni} [·10 ⁻⁴ mol·l ⁻¹]	Al/Ni	m _{2-Buten} [g]	n _{2-Buten} [mol]	c _{2-Buten} [mol·l ⁻¹]	t _{Pol} [h]
jk291	66.51	100.93	112.43	1.261	1.122	5.045	4.487	250.0	9.75	0.174	1.545	1.0
jk292	66.30	100.61	112.11	1.261	1.125	5.045	4.500	250.0	10.15	0.181	1.614	2.0
jk293	65.02	98.66	110.16	1.261	1.145	5.045	4.580	250.0	9.75	0.174	1.577	8.0
jk294	67.60	102.58	114.08	1.261	1.106	5.045	4.420	250.0	9.99	0.178	1.561	6.0
jk295	66.14	100.36	111.86	1.261	1.128	5.045	4.510	250.0	9.90	0.176	1.577	4.0
jk296	66.10	100.30	111.80	1.261	1.128	5.045	4.512	250.0	10.20	0.181	1.626	0.5
jk297	66.91	101.53	113.03	1.261	1.116	5.045	4.463	250.0	10.11	0.180	1.594	2.0
jk298	66.72	101.24	112.74	1.261	1.119	5.045	4.475	250.0	9.76	0.174	1.543	1.0
jk299	66.26	100.55	112.05	1.261	1.126	5.045	4.503	250.0	9.79	0.175	1.557	4.0
jk300	66.39	100.74	112.07	1.228	1.096	4.912	4.383	250.1	9.95	0.177	1.582	0.5
jk301	65.61	99.56	110.89	1.228	1.108	4.912	4.430	250.1	9.99	0.178	1.606	8.0
jk302	66.14	100.36	111.69	1.228	1.100	4.912	4.398	250.1	10.26	0.183	1.637	6.0

Tabelle C.2 Versuchsergebnisse der Zeit/Umsatz-Experimente mit *trans*-2-Buten unter Verwendung von Katalysator 5.

Vers. N ^o	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Ni} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	U _{2-Buten} [%]	CH ₃ /1000 C ^b	CH/1000 C ^c	Et.-Verzw. ^d [%]	[mm] ^e	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n ^g	T _g ^h [°C]
jk291	2.021	40.07	714	20.7	245.5	250.0	14.7	0.305	68000	1.64	-55.1
jk292	3.762	37.28	664	37.1	247.0	252.1	14.5	0.311	108000	1.80	-54.2
jk293	7.209	17.86	318	73.9	247.4	254.7	14.4	0.313	184000	2.11	-53.6
jk294	6.478	21.40	381	64.8	248.2	251.7	14.5	0.317	180000	2.05	-53.3
jk295	5.698	28.24	503	57.6	247.4	251.1	14.4	0.306	150000	1.91	-53.9
jk296	1.111	44.02	785	10.9	245.1	248.1	14.5	0.295	44000	1.48	-55.4
jk297	4.015	39.79	709	39.7	245.9	252.0	14.8	0.304	111000	1.72	-53.6
jk298	2.273	45.06	803	23.3	244.7	248.5	14.6	0.305	65000	1.67	-53.8
jk299	5.710	28.29	504	10.4	246.2	252.0	14.3	0.308	146000	1.99	-53.8
jk300	1.037	42.22	753	79.1	243.5	246.5	14.5	0.299	44000	1.54	-55.5
jk301	6.607	16.81	300	66.1	246.0	251.8	13.9	0.308	186000	1.97	-53.2
jk302	7.346	24.92	444	71.6	246.5	254.4	14.2	0.308	186000	2.12	-54.5

^a Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $m_{\text{Pol}} \cdot (n_{\text{Ni}} \cdot t_{\text{pol}})^{-1}$. ^b Verzweigungsichte berechnet über das Integral der ¹³C-NMR-Signale von Methylgruppen. ^c Verzweigungsichte berechnet über das Integral der ¹³C-NMR-Signale von Methingruppen. ^d Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsichte. ^e Anteil der [mm]-Triade am Gesamtsignal der Methylverzweigungen. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Polydispersität, bestimmt über GPC. ^h Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC.

ANHANG D. TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER KONZENTRATIONS- EXPERIMENTE MIT 1-BUTEN

Tabelle D.1 Versuchsbedingungen der Konzentrationsexperimente mit 1-Buten unter Verwendung von Katalysator 5.

Vers. N ^o	m _{Hexan} [g]	V _{Hexan} [ml]	V _{gesamt} [ml]	n _{Al} [·10 ⁻³ mol]	c _{Al} [·10 ⁻² mol·l ⁻¹]	n _{Ni} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Ni} [·10 ⁻⁴ mol·l ⁻¹]	Al/Ni	m _{1-Buten} [g]	n _{1-Buten} [mol]	c _{1-Buten} [mol·l ⁻¹]
jk371	65.86	99.94	105.64	6.210	5.878	2.479	2.346	250.6	10.07	0.180	1.699
jk372	65.54	99.45	105.15	6.210	5.906	2.479	2.357	250.6	5.15	0.092	0.873
jk373	65.47	99.35	105.05	6.210	5.912	2.479	2.359	250.6	2.27	0.041	0.385
jk374	65.67	99.65	105.35	6.210	5.895	2.479	2.353	250.6	1.15	0.021	0.195
jk375	65.44	99.30	105.00	6.210	5.914	2.479	2.360	250.6	20.20	0.360	3.429
jk376	65.10	98.79	104.49	6.210	5.943	2.479	2.372	250.6	0.64	0.011	0.109
jk377	65.49	99.38	105.08	6.210	5.910	2.479	2.359	250.6	2.16	0.039	0.366
jk378	65.23	98.98	104.68	6.210	5.932	2.479	2.368	250.6	1.03	0.018	0.175
jk379	66.36	100.70	106.40	6.210	5.836	2.479	2.329	250.6	0.53	0.009	0.089
jk380	66.31	100.62	106.32	6.210	5.836	2.479	2.331	250.6	4.98	0.089	0.835
jk381	66.49	100.90	106.60	6.210	5.826	2.479	2.325	250.6	10.26	0.183	1.716
jk382	65.32	99.12	104.82	6.210	5.924	2.479	2.365	250.6	19.68	0.351	3.346

Tabelle D.2 Versuchsergebnisse der Konzentrationsexperimente mit 1-Buten unter Verwendung von Katalysator 5.

Vers. N ^o	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Ni} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	U _{1-Buten} [%]	CH ₃ /1000 C ^b	Int. Me ^c	Int. Et ^d	Int. Pr ^e	Int. C ₄ + ^f	M _w ^g [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n ^h	T _g ⁱ [°C]
jk371	5.226	52.71	940	51.9	175.3	82.9	76.7	2.0	13.7	92000	2.02	-53.5
jk372	3.257	32.85	585	63.2	159.2	89.2	52.8	1.2	16.0	82000	1.95	-59.4
jk373	1.814	18.30	326	80.0	155.2	98.1	40.7	0.8	15.6	54000	1.87	-61.9
jk374	0.722	7.28	130	62.8	151.1	106.3	31.8	0.3	12.8	29000	1.75	-63.9
jk375	4.417	44.55	794	21.9	193.2	83.1	96.0	1.5	12.6	79000	1.99	-48.9
jk376	0.406	4.10	73	63.5	150.1	111.3	25.4	<0.1	13.4	22000	1.67	-64.9
jk377	1.587	16.01	285	73.5	153.3	100.8	38.0	0.8	13.8	46000	1.93	-62.2
jk378	0.722	7.28	130	70.1	147.8	104.5	29.0	0.4	13.9	31000	1.81	-64.0
jk379	0.379	3.82	68	71.4	150.2	111.2	27.0	<0.1	12.0	19000	1.70	-65.7
jk380	3.938	39.72	708	79.1	159.7	92.4	51.5	1.0	14.9	71000	1.98	-59.3
jk381	5.716	57.66	1028	55.7	174.7	80.4	74.0	1.9	18.4	91000	2.07	-56.0
jk382	4.538	45.77	816	23.0	189.7	82.2	94.3	1.7	11.6	80000	2.03	-51.2

^a Turnover-Frequenz = (Stoffmenge verbrauchtes Monomer)/(Stoffmenge Katalysator)⁻¹·(Zeiteinheit)⁻¹. ^b Verzweigungsdichte berechnet über das Integral der ¹³C-NMR-Signale aller Methylgruppen. ^c Integral der Methylverzweigungen im ¹³C-NMR-Spektrum pro 1000 C-Atome. ^d Integral der Methylgruppen aus Ethylverzweigungen im ¹³C-NMR-Spektrum pro 1000 C-Atome. ^e Integral der Methylgruppen aus Propylverzweigungen im ¹³C-NMR-Spektrum pro 1000 C-Atome. ^f Integral der Methylgruppen aus Verzweigungen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen im ¹³C-NMR-Spektrum pro 1000 C-Atome. ^g Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^h Polydispersität, bestimmt über GPC. ⁱ Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC.

**ANHANG E. TABELLARISCHE ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER KONZENTRATIONS-
EXPERIMENTE MIT TRANS-2-BUTEN**

Tabelle E.1 Versuchsbedingungen der Konzentrationsexperimente mit *trans*-2-Buten unter Verwendung von Katalysator 5.

Vers. N ^o	m _{Hexan} [g]	V _{Hexan} [ml]	V _{gesamt} [ml]	n _{Al} [·10 ⁻³ mol]	c _{Al} [·10 ⁻² mol·l ⁻¹]	n _{Ni} [·10 ⁻⁵ mol]	c _{Ni} [·10 ⁻⁴ mol·l ⁻¹]	Al/Ni	m _{2-Buten} [g]	n _{2-Buten} [·10 ⁻² mol]	c _{2-Buten} [mol·l ⁻¹]
jk354	66.89	101.50	107.30	6.404	5.968	2.533	2.360	252.9	10.18	18.14	1.691
jk355	65.58	99.51	105.31	6.404	6.081	2.533	2.405	252.9	5.09	9.072	0.861
jk356	66.58	101.03	106.93	6.404	5.994	2.533	2.371	252.9	4.92	8.769	0.821
jk359	65.93	100.05	105.85	6.404	6.050	2.533	2.393	252.9	2.17	3.868	0.365
jk360	66.87	101.47	107.27	6.404	5.970	2.533	2.361	252.9	1.07	1.907	0.178
jk361	66.20	100.46	106.26	6.404	6.027	2.533	2.383	252.9	10.10	18.00	1.694
jk362	65.34	99.15	104.95	6.404	6.102	2.533	2.413	252.9	1.06	1.889	0.180
jk363	65.69	99.68	105.48	6.404	6.071	2.533	2.401	252.9	2.19	3.903	0.370
jk364	66.30	100.61	106.41	6.404	6.018	2.533	2.380	252.9	19.69	35.09	3.298
jk365	65.40	99.24	105.04	6.404	6.097	2.533	2.411	252.9	0.99	1.764	0.168
jk366	65.58	99.51	105.31	6.404	6.081	2.533	2.405	252.9	0.55	0.980	0.093
jk376	65.66	99.64	105.44	6.404	6.074	2.533	2.402	252.9	19.89	35.45	3.362
jk368	68.49	103.93	109.73	6.404	5.836	2.533	2.308	252.9	0.59	1.052	0.096
jk369	67.62	102.61	108.41	6.404	5.907	2.533	2.336	252.9	10.08	17.96	1.657
jk370	65.22	98.97	104.77	6.404	6.113	2.533	2.417	252.9	25.89	46.14	4.404

Tabelle E.2 Versuchsergebnisse der Konzentrationsexperimente mit *trans*-2-Buten unter Verwendung von Katalysator 5.

Vers. N ^o	m _{Pol} [g]	Aktivität [kg _{Pol} ·mol _{Ni} ⁻¹ ·h ⁻¹]	TOF ^a [h ⁻¹]	U _{2-Buten} [%]	CH ₃ /1000 C ^b	CH/1000 C ^c	Et.-Verzw. ^d [%]	M _w ^f [g·mol ⁻¹]	M _w /M _n ^g	T _g ^h [°C]
jk354	3.413	33.69	600	33.5	247.2	250.4	15.1	164000	2.16	-54.0
jk355	2.021	19.95	356	39.7	246.8	250.6	14.5	94000	1.92	-55.5
jk356	1.895	18.71	333	38.5	250.6	249.7	14.8	91000	1.87	-56.4
jk359	0.841	8.31	148	38.8	250.0	250.0	15.2	46000	1.71	-57.3
jk360	0.370	3.65	65	34.5	247.2	253.1	15.3	26000	1.59	-58.4
jk361	3.725	36.77	655	36.9	247.1	250.3	14.4	157000	2.09	-54.6
jk362	0.462	4.56	81	43.6	245.3	251.5	14.8	30000	1.73	-58.7
jk363	0.837	8.27	147	38.2	248.2	251.7	14.4	46000	1.71	-57.4
jk364	5.284	52.16	930	26.8	247.8	251.5	14.1	232000	2.24	-52.5
jk365	0.405	4.00	71	40.9	247.6	250.6	15.0	28000	1.64	-58.5
jk366	0.179	1.76	31	32.5	245.2	247.8	15.1	14000	1.58	-
jk367	5.363	52.94	944	27.0	248.8	253.4	15.5	242000	2.36	-51.9
jk368	0.198	1.96	35	33.6	247.5	250.7	15.1	16000	1.68	-60.8
jk369	3.886	38.36	684	38.5	248.8	252.1	14.8	154000	2.07	-54.2
jk370	6.754	66.67	1188	26.1	248.8	252.3	15.7	314000	2.24	-51.9

^a Turnover-Frequenz, berechnet über TOF = $m_{\text{Pol}} / (n_{\text{Ni}} \cdot t_{\text{pol}})$. ^b Verzweigungsichte berechnet über das Integral der ¹³C-NMR-Signale von Methylgruppen. ^c Verzweigungsichte berechnet über das Integral der ¹³C-NMR-Signale von Methingruppen. ^d Anteil der Ethyl-Verzweigungen an der Gesamtverzweigungsichte. ^e Anteil der [mm]-Triade am Gesamtsignal der Methylverzweigungen. ^f Gewichtsmittel der molaren Massen, bestimmt über GPC. ^g Polydispersität, bestimmt über GPC. ^h Glasübergangstemperatur, bestimmt über DSC.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, alle in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse selbstständig erarbeitet und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln zum Verfassen verwendet zu haben.

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

Hamburg, im Januar 2005

Veröffentlichungen

- J. Kiesewetter, W. Kaminsky „Ethene/Norbornene copolymerization with palladium(II) α -diimine catalysts: From ligand screening to discrete catalyst species“ *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1750-1758.
- J. Kiesewetter, B. Arikian, W. Kaminsky „Copolymerization of ethene with norbornene using palladium(II) α -diimine catalysts: Influence of feed composition, polymerization temperature, and ligand structure on copolymer properties and microstructure“ in Vorbereitung.

Poster

- J. Kiesewetter, P.-D. Tran, W. Kaminsky“ Vergleichende Untersuchungen zur Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit *single-site*-Katalysatoren“, XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 20.-22. März 2002.
- P.-D. Tran, J. Kiesewetter, W. Kaminsky „Copolymerisation von Ethen und Norbornen mit Zirconocen- und Palladium-Katalysatoren“, Freiburger Makromolekulares Kolloquium 2003, 27. Februar – 01. März 2003.
- J. Kiesewetter, W. Kaminsky „Ethen/Norbornen-Copolymerisation mit α -Diimin-Komplexen des Palladiums“, Hamburger Makromolekulares Symposium 2003, 08.-09. September 2003.

Vorträge

- J. Kiesewetter „Liganden-Screening von Übergangsmetallkatalysatoren für die Copolymerisation von Ethen und Norbornen“, 43. Sitzung des DECHEMA-Arbeitsausschusses Polyreaktionen, Frankfurt/Main, 15. Januar 2002.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jens Kieseewetter
Geburtsdatum: 25. Februar 1975
Geburtsort: Hamburg
Familienstand: ledig

Schulbildung

1981 - 1985 Grundschule Röthmoorweg in Hamburg
1985 - 1994 Julius-Leber-Gesamtschule in Hamburg
Juni 1994 Abschluss: Abitur

Zivildienst

Aug. 1994 – Okt. 1995 Zivildienst im Altenzentrum Elim in Hamburg

Hochschulausbildung

Okt. 1995 – Sept. 1997 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
Sept. 1997 Zuerkennung des Vordiploms
Sept. 1997 – Jun. 2001 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
Schwerpunkt Technische und Makromolekulare Chemie
Jan. 1999 – März 1999 Auslandsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Dr. V. Guerchais
an der Universität Rennes, Frankreich
Sept. 2000 – Juni 2001 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Kaminsky
an der Universität Hamburg, Thema: „Ethen/Norbornen-
Copolymerisation mit Diimin-Komplexen des Palladiums -
Durchführung und Optimierung eines Liganden-Screenings“
Juni 2001 Zuerkennung des Diploms
Seit Sept. 2001 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Walter Kaminsky
an der Universität Hamburg, Thema: „Homo- und
Copolymerisation von Olefinen mit Katalysatoren auf Basis
später Übergangsmetalle“

Beruflicher Werdegang

Dez. 2000 – Mai 2001 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Seit Sept. 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Seit Juli 2003 Mitarbeiter im Rahmen des Forschungsprojektes „Synthese
neuartiger Elastomere durch Homo- und Copolymerisation von
Olefinen mit innenständiger Doppelbindung“ der Bayer AG