

Polymerisation von Methylmethacrylat mit  
Zirconocenen

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

*Michael Ferez*

(geb. am 22. Juli 1972 in Gelsenkirchen)

FACHBEREICH CHEMIE DER UNIVERSITÄT ESSEN

Oktober 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis September 2001 im Institut für Technische Chemie, Abteilung Polymerisationstechnik der Universität Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Bander mann durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 2001

Vorsitzender : Prof. Dr. P. Rademacher  
Erster Gutachter : Prof. Dr. F. Bander mann  
Zweiter Gutachter : Prof. Dr. R. Sustmann

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Michael Ferenz

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Bandermann für die Bereitstellung des Themas und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,

Herrn Dipl.-Ing. H. Bandmann und Herrn Dr. Schaller für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn Dipl.-Ing. D. Jacobi für die Aufnahme der GPC-Spektren,

Alex

und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mich nach Kräften unterstützt haben.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein kinetisches Modell für die mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**1**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) entwickelt. Mit diesem ist es möglich die Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Zeit zu erklären sowie die Molekularmassen und die Dispersionsindices der sich bildenden Polymere zu berechnen. Zudem beschreibt die Theorie den Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Monomerumsatz zutreffend. Der Mechanismus, der dem Modell zugrunde liegt, sieht vor, daß sich zunächst ein neutrales Zirconocenolat bildet, welches dann zusammen mit einem Zirconocenkation für das Kettenwachstum verantwortlich ist.

Als nächstes wurde die Polymerisation von MMA mit dem Zirconocenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) untersucht. Es zeigte sich, daß dieses alleine nicht polymerisationsaktiv ist, in Gegenwart von Methylzirconocenkationen des Typs  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  aber eine sehr schnelle Umsetzung von MMA erfolgt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen bildete sich Poly(methylmethacrylat) (PMMA) mit einer mittleren Molmasse von über 100 000 g/mol und einer sehr engen Molmassenverteilung ( $M_w/M_n < 1.05$ ). Der Polymerisationsgrad ist eine Funktion der Enolat-Konzentration und läßt sich gezielt einstellen. Auch dieses System läßt sich einwandfrei mit dem zuvor hergeleiteten Modell beschreiben.

Ferner wurde die Polymerisation von MMA mit den neutralen Chlorzirconocenolaten  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**),  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) und  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**15**) untersucht. Keine dieser Verbindungen ist in der Lage MMA alleine umzusetzen. Sie lassen sich aber durch den Zusatz von  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  aktivieren. Die Modellierung der Systeme sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß auch hier der bimetallische Mechanismus für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Dabei hängt die Aktivität dieser Systeme von der Struktur des Ligandensystems ab. Die beiden Zirconocene mit verbrückten Cyclopentadienylliganden, **14** und **15**, setzen MMA deutlich langsamer um als das mit unsubstituierten Liganden **10**.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung . . . . .	1
1.2 Stand des Wissens vor der Arbeit . . . . .	2
1.3 Neuere Entwicklungen . . . . .	8
<b>2 Problemstellung</b>	<b>13</b>
2.1 Einführung . . . . .	13
2.2 Ziel dieser Arbeit . . . . .	15
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
3.1 Kinetische Modellierung der mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ initiierten Polymerisation von MMA . . . . .	17
3.2 Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	33
3.3 Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	47
3.4 Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	66
3.5 Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	77
<b>4 Ergebnisdiskussion</b>	<b>84</b>
<b>5 Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>6 Experimentelles</b>	<b>93</b>
6.1 Allgemeines . . . . .	93
6.2 Analytik . . . . .	93
6.2.1 NMR-Chromatographie . . . . .	93
6.2.2 Gelpermeationschromatographie . . . . .	94

---

6.3	Darstellung der Initiatoren . . . . .	94
6.3.1	Darstellung von Triphenylmethyl-tetrakis(penta- fluorphenyl)borat . . . . .	94
6.3.2	Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)dimethyl- zirconium . . . . .	97
6.3.3	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	98
6.3.4	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	100
6.3.5	Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	102
6.3.6	Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . . . . .	105
6.4	Polymerisationen . . . . .	109
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>
	<b>A Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>115</b>
	<b>B Wertetabellen</b>	<b>116</b>

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Einleitung

Seit dem Anfang der achtziger Jahre haben sich Zirconocene der IV. Nebengruppe von einem Modellsystem für Ziegler/Natta-Katalysatoren zu einer Initiator-Klasse entwickelt, die für die Industrie von großem Interesse ist.<sup>1-3</sup> Ihnen wird eine breite Anwendung bei der Herstellung von Homo- und Copolymerisaten unpolarer  $\alpha$ -Olefine vorhergesagt. Ein Grund dafür ist zum einen, daß Systeme mit hohen Polymerisationsaktivitäten gefunden wurden, und zum anderen, daß mittlerweile die Zusammenhänge zwischen der Struktur der eingesetzten Metallocenkomplexe und den Eigenschaften der entstehenden Polymere als verstanden gelten. Die zahlreichen *ansa*-Zirconocen-Systeme von Brininger et al. sind Beispiele hierfür.<sup>4-8</sup>

In den frühen Arbeiten wurden zur Initiierung der Polymerisation stets Gemische aus Zirconocendichloriden und Alkylaluminium-Aktivatoren wie Methylaluminiumoxan eingesetzt.<sup>9,10</sup> Aufgrund der zunächst ungeklärten Rolle der Aluminiumkomponente wurde lange Zeit über die Natur des wachstumsaktiven Teilchens spekuliert.<sup>11-14</sup> Mittlerweile wird allgemein angenommen, daß es sich dabei um Zirconocen-kationen handelt, deren Gegenionen nur verhältnismäßig schwach koordiniert sind.<sup>15-17</sup> So lassen sich durch basenfreie Ionenpaare des Typs  $[\text{Cp}'_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  neben Ethen auch höhere Olefine in Abwesenheit weiterer Aluminium-Aktivatoren effektiv polymerisieren.<sup>18</sup>

Insbesondere die Propenpolymerisation wurde intensiv untersucht. Dies führte dazu, daß eine Reihe von Metallocenkomplexen gefunden wurden, bei denen

über die geometrischen und elektronischen Eigenschaften ihrer Liganden unter anderem die Aktivität der Initiatoren sowie die Molmasse und die Mikrostruktur der sich bildenden Polymere beeinflusst werden kann.<sup>19–21</sup> Auf diesem Weg lassen sich durch die Wahl des Initiators die mechanischen Eigenschaften der Produkte gezielt einstellen.

Im Vergleich dazu bereitet die Steuerung der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA), also einem relativ polaren Monomer, noch immer gewisse Probleme. Daher ist es nicht verwunderlich, daß Versuche unternommen wurden, Zirconocene auch zur Darstellung von Poly(methylmethacrylat) (PMMA) einzusetzen.

Zwar ist sowohl hochgradig iso- als auch syndiotaktisches PMMA mit definierter mittlerer Molmasse auf der Basis der anionischen Polymerisation zugänglich, doch werden hierfür sehr niedrige Temperaturen benötigt. In der Regel wird bei  $-78\text{ °C}$  gearbeitet.<sup>22–25</sup> Bei höheren Temperaturen führt der nucleophile Angriff der wachstumsaktiven Anionen auf die Carbonylkohlenstoffatome der Monomerteilchen oder der Kettenglieder zum Abbruch der Polymerisation.<sup>26,27</sup>

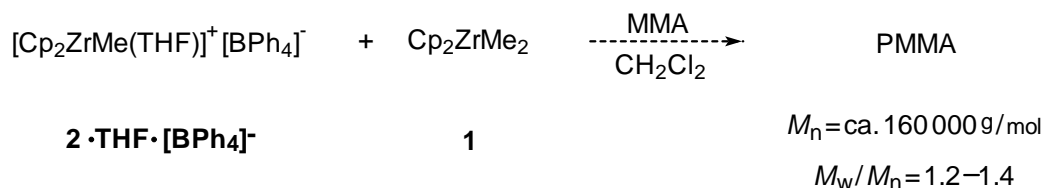
Auch die Gruppenübertragungspolymerisation (GTP) von DuPont ist nur bedingt zur Steuerung der MMA-Polymerisation geeignet.<sup>28,29</sup> Als Initiatoren kommen hierbei Silylketenacetale zum Einsatz. Zwar können mit derartigen Systemen Polymere mit definierter mittlerer Molmasse und einer engen Molmassenverteilung bei Raumtemperatur hergestellt werden, jedoch verläuft die Reaktion dann nicht mehr hochgradig stereoselektiv.

## 1.2 Stand des Wissens vor der Arbeit

### Polymerisation von MMA mit Zirconocenen nach Collins

Collins und Ward waren die ersten, die Ergebnisse veröffentlichten, die zeigten, daß Zirconocene auch zur effektiven Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt werden können. In ihrer 1992 erschienenen Publikation beschreiben sie, daß sich in Gegenwart von Zirconocen-kationen MMA in PMMA umwandelt.<sup>30</sup> Zur Initiierung der Reaktion wird jedoch im Gegensatz zur Olefinpolymerisation zusätzlich ein Coinitiator benötigt. Collins und Ward fanden heraus, daß es erst



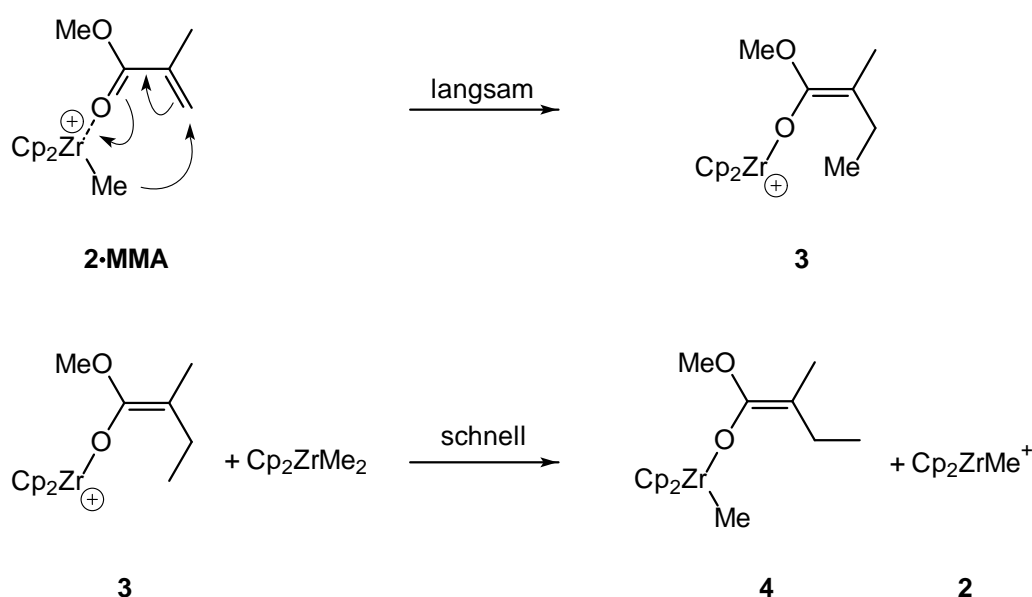


**Abbildung 1.1:** Reaktionsschema zur Polymerisation von MMA nach Collins und Ward.

beim Zusatz von Dimethylzirconocen (**1**) zur Bildung von Polymer kommt (Abbildung 1.1).

Beim Einsatz von Zirconocenen mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden bildet sich PMMA mit einer relativ hohen mittleren Molmasse ( $M_n > 100\,000 \text{ g/mol}$ ) und einer engen Molmassenverteilung ( $M_w/M_n = 1.2 - 1.4$ ). Dieses ist überwiegend syndiotaktisch aufgebaut und besitzt eine Mikrostruktur, die auf einen Wachstumsmechanismus hinweist, bei dem lediglich die Orientierung der letzten Monomereinheit in der Polymerkette die Stereochemie des Wachstumsschrittes beeinflusst. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer kettenend-kontrollierten Polymerisation.<sup>31</sup> Der Anteil der *rr*-Triaden betrug 62%. Demgegenüber bildet sich beim Einsatz von *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>]ZrMe<sup>+</sup> hochgradig isotaktisches Polymer.<sup>32</sup>

Collins und Mitarbeitern gelang es später aufgrund einer Reihe von Beobachtungen, einen plausiblen Reaktionsmechanismus zu formulieren, der die Rolle des Cointiators erklärt.<sup>33</sup> So ist die Polymerisation durch eine Induktionsperiode charakterisiert, auf die ein schneller Verbrauch an Monomer folgt. Sowohl deren Länge als auch die anschließend gemessene Reaktionsgeschwindigkeit sind nur von der Konzentration der Zirconocenkationen (**2**) und *nicht* vom Gehalt an Dimethylzirconocen abhängig. Gleiches gilt für den Polymerisationsgrad. Da aber ohne den Cointiator keine Reaktion beobachtet wurde, formulierte Collins einen zweistufigen Mechanismus für die Initiierung der Reaktion, bei dem der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist und an dem *nur* das Kation teilnimmt. Er beinhaltet den Transfer einer Methylgruppe von **2** auf das  $\beta$ -Kohlenstoffatom eines koordinierten Monomerteilchens. Das Produkt dieser Reaktion ist ein *kat*-

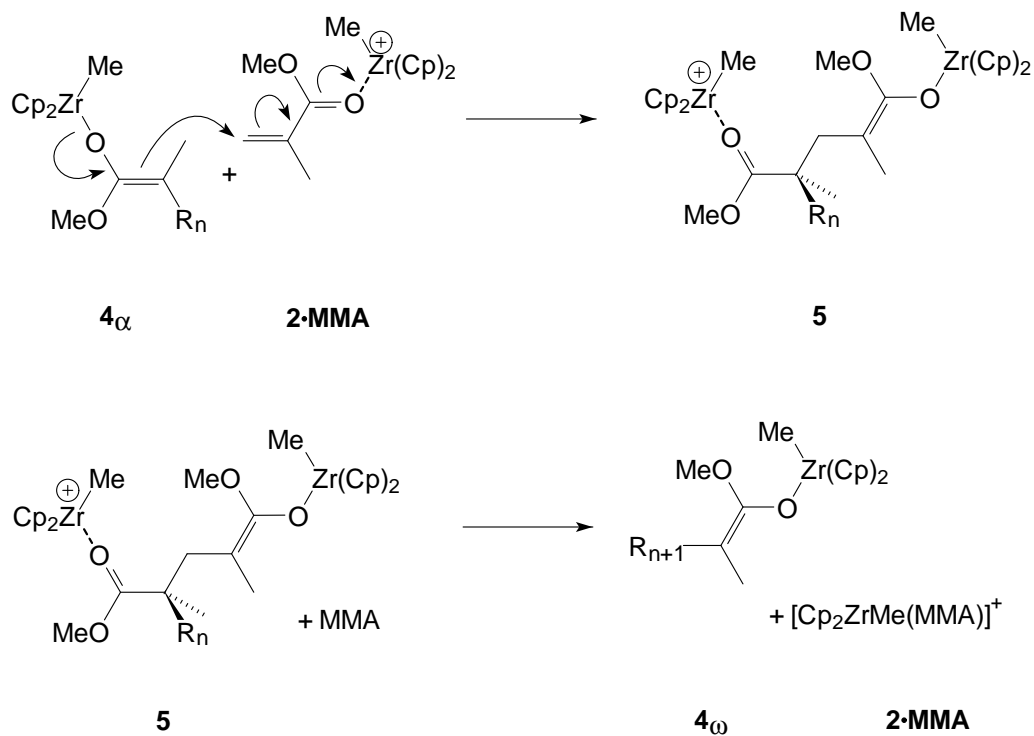


**Abbildung 1.2:** Mechanismus für die Initiierung der Polymerisation von MMA nach Collins.

*ionischer* Enolat-Komplex (**3**), welcher anschließend schnell mit dem Cointiator unter Bildung eines *neutralen* Enolats (**4**) reagieren soll (Abbildung 1.2).

In einer späteren Veröffentlichung präsentierten Collins et al. Ergebnisse, die diese These untermauerten.<sup>32</sup> Sie synthetisierten das kationische Zirconocenenoat  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2)]^+[\text{BPh}_4]^-$  und zeigten, daß es sich dabei um einen uneffektiven Initiator für die MMA-Polymerisation handelt. Weiterhin wurde beschrieben, daß sich diese Verbindung in Gegenwart von Dimethylzirconocen, wie oben dargestellt, in ein neutrales Enolat umwandelt.

Collins und Mitarbeiter zeigten ferner, daß das neutrale Methylzirconocenenoat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  MMA alleine nur sehr langsam polymerisiert, wohingegen in Gegenwart von Zirconocenkationen eine schnelle Reaktion erfaßt wurde. Als Mechanismus für das Kettenwachstum, der mit diesen Beobachtungen vereinbar ist, schlugen Collins und Mitarbeiter den in Abbildung 1.3 dargestellten vor. Auch dieser umfaßt zwei Schritte. Der erste beinhaltet die Addition des Enolatrestes und eines Zirconocenkations an ein Monomerteilchen und führt zur Bildung eines bimetalischen Intermediates (**5**). Dabei tauschen formal die beiden

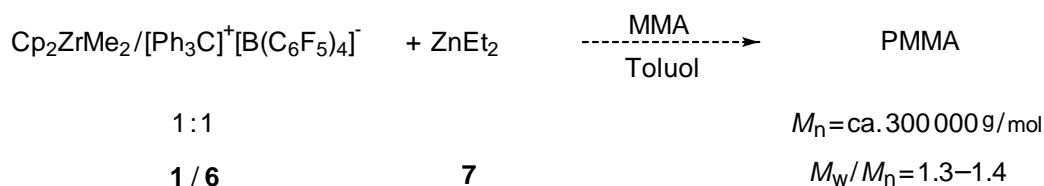


**Abbildung 1.3:** Mechanismus des Kettenwachstums nach Collins et al.  $R_n$  stellt hierbei die Polymerkette mit den Polymerisationsgrad  $n$  dar.

Metallatome ihre Ladung untereinander aus. Komplettiert wird das Kettenwachstum durch die Abspaltung des kationischen Zirconocenrestes von der Polymerkette durch ein Monermolekül. Collins und Mitarbeiter regten in ihrem Artikel an, diese Art der Polymerisation als „Polymer-Transfer-Polymerisation“ zu bezeichnen, da die Kette während des Wachstumsschrittes zwischen zwei Metallatomen transferiert wird.

### Polymerisation von MMA mit Zirconocenen nach Soga

Soga et al. stellten 1994 ein weiteres Verfahren vor, bei dem Zirconocenkationen zur Polymerisation von MMA eingesetzt werden.<sup>34</sup> Sie erzeugten diese in situ durch Umsetzung von Dimethylzirconocen mit einer stöchiometrischen Menge einer starken Lewis-Säure, wie Tris-(pentafluorphenyl)boran oder Triphenylmethyl-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat (**6**, Tritylborat). Auch sie benötigten darüber

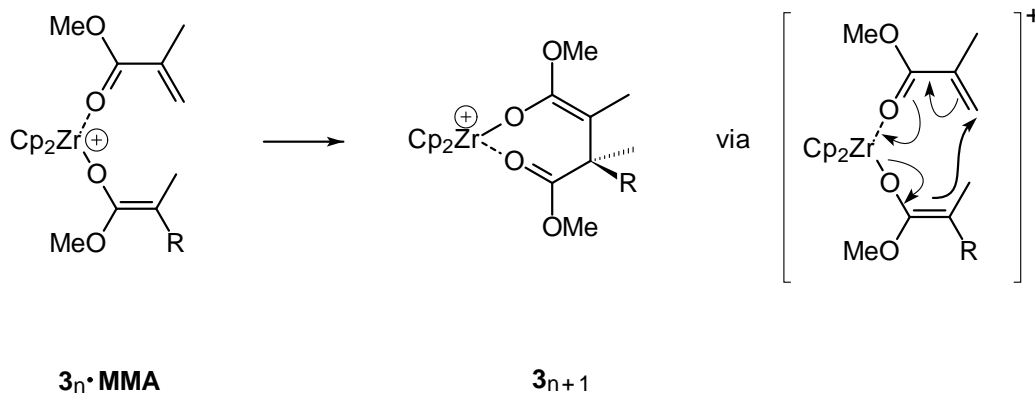


**Abbildung 1.4:** Reaktionsschema zur Polymerisation von MMA nach Soga et al.

hinaus noch einen Cointiator, um die Polymerisation zu initiieren. So setzten Soga und Mitarbeiter dem Reaktionsgemisch Diethylzink (**7**) zu (Abbildung 1.4). Diese Komponente mußte im hohen Überschuß in Bezug auf das eingesetzte Zirconocen vorliegen, damit es zur Bildung von PMMA kam. Der Zusatz von Dimethylzink oder Di-*n*-butylzink fördert die Polymerisation nicht.<sup>35</sup>

Die Versuche wurden in Toluol durchgeführt, wohingegen in Methylenchlorid kein Umsatz erzeugt werden konnte. Dies unterscheidet Sogas System von dem von Collins und Mitarbeitern. Jedoch ist hierbei zu bedenken, daß Soga mit verhältnismäßig kleinen Initiatorkonzentrationen im Bereich von 1 mM arbeitete, wogegen Collins für seine Versuche Zirconocengehalte von über 5 mM wählte. Letzterer schreibt, daß dies aufgrund der Empfindlichkeit des Systems bezüglich der Deaktivierung durch Restfeuchtigkeit notwendig sei. Auch Hadjichristidis und Mitarbeiter weisen darauf hin, daß bei niedrigen Initiatorkonzentrationen nur bei einer äußerst konsequenten Reinigung der Edukte eine Polymerisation von MMA mit dem System von Soga möglich ist.<sup>36</sup> Toluol läßt sich effektiver trocknen als Methylenchlorid.

Beim Einsatz von Zirconocenen mit unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden wie  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ,  $\text{CpFluZrMe}_2$  oder  $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$  entsteht stets syndiotaktisches Polymer mit einer hohen mittleren Molmasse ( $M_n > 100\,000 \text{ g/mol}$ ) und einer engen Molmassenverteilung ( $M_w/M_n < 1.4$ ).<sup>37</sup> Die Pentadenverteilung des gebildeten PMMA lässt sich mit der Bernoulli-Statistik beschreiben, was auf einen kettenend-kontrollierten Wachstumsmechanismus hindeutet. Im Gegensatz dazu liefern chirale Zirconocene mit verbrückten Cyclopentadienylliganden wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrMe}_2$  oder  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$  stets hochgradig isotaktisches Material.<sup>38,39</sup> Die Pentadenverteilung der dabei entstehenden Polymere

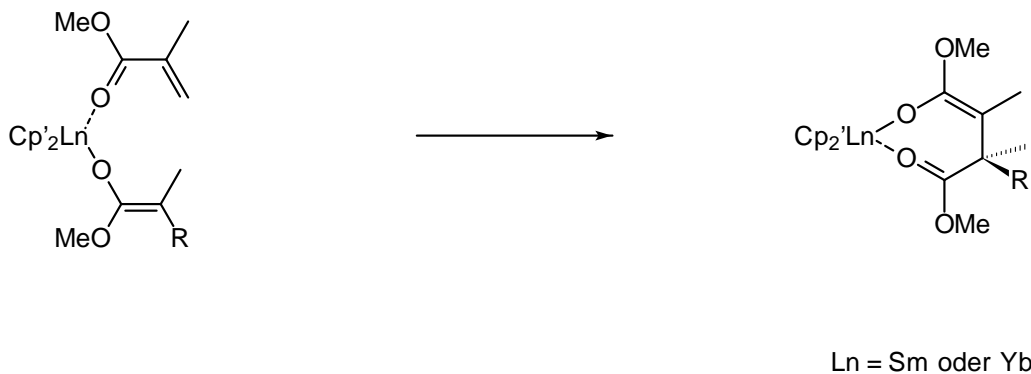


**Abbildung 1.5:** Mechanismus des Kettenwachstums nach Soga et al.

zeigt, daß die lokale Chiralität des Katalysators einen Einfluß auf die Stereochemie des Wachstumsschrittes besitzt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer enantiomorphen Zentren-Kontrolle.<sup>40,41</sup>

Kinetische Studien zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an gebildeten Zirconocenkationen und der Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>42</sup> Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen von Collins et al., nach denen die Polymerisationsrate in erster Ordnung von der Konzentration der eingesetzten Kationen abhängt.

Im System von Soga ist die Geschwindigkeit der Reaktion auch eine Funktion der Diethylzink-Konzentration. Bei niedrigen Gehalten steigt sie zunächst linear an, erreicht dann aber bei hohen Konzentrationen einen konstanten Wert. Da die Anzahl der Polymerketten das gleiche Verhalten zeigt, gehen die Autoren davon aus, daß **7** an der Initiierung beteiligt ist. Angaben über einen möglichen Mechanismus für die Startreaktion wurden jedoch nicht gemacht. Da die Molmasse des gebildeten Polymers *nicht* durch die Konzentration an Diethylzink beeinflußt wird, wurde dessen Beteiligung am Wachstumsschritt dagegen ausgeschlossen. Soga und Mitarbeiter vermuteten vielmehr, daß das wachstumsaktive Teilchen der isotaktischen Polymerisation ein kationisches Zirconocenenolat ist, und formulierten den Einbau einer Monomereinheit in die Kette als intermolekulare Michael-Addition (Abbildung 1.5).<sup>38</sup>



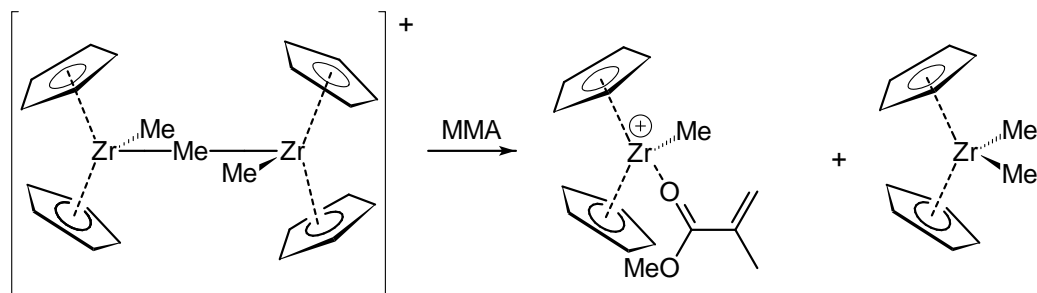
**Abbildung 1.6:** Polymerisation von MMA mit Organolanthanid(III)-Komplexen.

### Polymerisation von MMA mit Organolanthaniden

Yasuda und Mitarbeiter fanden heraus, daß sich Acrylate mit Metallocenen der Lanthanoide Samarium und Yttrium polymerisieren lassen.<sup>43–47</sup> In den eingesetzten Komplexen des Typs  $(Cp'_2LnR)_2$  liegt das Metall in der Oxidationsstufe III vor, so daß sie isoelektronisch zu den Zirconocen-kationen sind. Die untersuchten Systeme besitzen im Vergleich zu denen von Collins und Soga eine hohe Aktivität. Das erzeugte PMMA weist eine hohe Molmasse ( $M_n > 100\,000\text{ g/mol}$ ) bei einem sehr niedrigen Dispersionsindex auf ( $M_w/M_n < 1.1$ ). Yasuda et al. konnten überzeugend demonstrieren, daß derartige Systeme einen lebenden Charakter besitzen. Auf der Basis einer Röntgenstrukturanalyse des Adduktes von MMA an  $Cp_2^*SmH$  und von Deuterierungsexperimenten wurde von Yasuda ein Mechanismus vorgeschlagen, in dem ein neutrales Enolat die wachstumsaktive Spezies darstellt. Das Kettenwachstum erfolgt auch hier über eine Michael-Addition des Enolats an ein Monomerteilchen (Abbildung 1.6).

## 1.3 Neuere Entwicklungen

Unterstützung bekam die Hypothese hinsichtlich des Reaktionsmechanismus von Collins durch Arbeiten von Marks und Mitarbeitern, deren Ergebnisse 1998, parallel zur Erstellung dieser Arbeit, veröffentlicht wurden.<sup>48</sup> Sie synthetisierten bimetallische kationische Komplexe, bei denen die beiden Metallzentren über

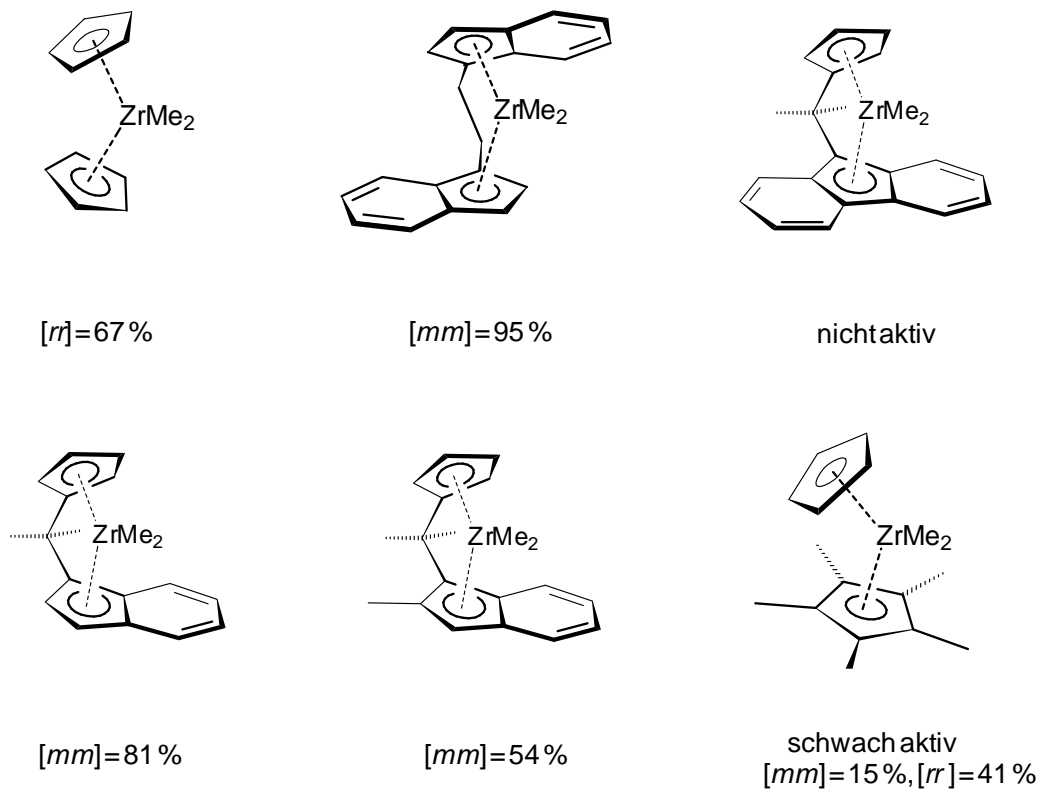


**Abbildung 1.7:** Zirconocensysteme von Marks et al. zur Polymerisation von MMA.

eine Methylgruppe miteinander verbrückt sind (Abbildung 1.7). Derartige Dimere wurden bereits von Bochmann und Lancaster ausführlich studiert.<sup>49</sup> Deren Untersuchungen zeigten, daß sie je nach Natur der Cyclopentadienylliganden eine bemerkenswerte Stabilität besitzen. So wird  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]_2\text{Me}^+$  bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  durch Triphenylcarbeniumionen in zwei Kationen aufgespalten, wohingegen  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]_2\text{Me}^+$  unterhalb von  $20^\circ\text{C}$  nicht angegriffen wird.

Marks und seine Mitarbeiter fanden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Soga heraus, daß Zirconocen-kationen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  alleine nicht polymerisationsaktiv sind, im Gegensatz zu den in seiner Arbeitsgruppe synthetisierten bimetalischen Komplexen. Diese zerfallen in Gegenwart von MMA in das entsprechende Kation und Dimethylzirconocen, so daß ein System erhalten wird, welches analog zu dem von Collins und Mitarbeitern ist. Wie entscheidend der Einfluß des Ligandengerüsts auf die Aktivität der Initiatoren ist, zeigte sich in dieser Arbeit darin, daß der Komplex  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrMe}]_2\text{Me}^+\text{MePPB}^-$  die Polymerisation von MMA nicht fördert,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]_2\text{Me}^+\text{MePPB}^-$  aber sehr wohl in der Lage ist, die Reaktion zu initiieren.

Gibson und seine Mitarbeiter veröffentlichten im Jahre 2000 Ergebnisse, die denen von Collins, Marks und Soga teilweise widersprechen.<sup>50</sup> Sie erzeugten Zirconocen-kationen in situ durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und beobachteten einen nahezu vollständigen Umsatz an MMA, ohne daß ein Cointiator zugegen war. Sie begründeten diese Unstimmigkeit mit den bisherigen Befunden wie folgt: Im System von Collins sei zum einen

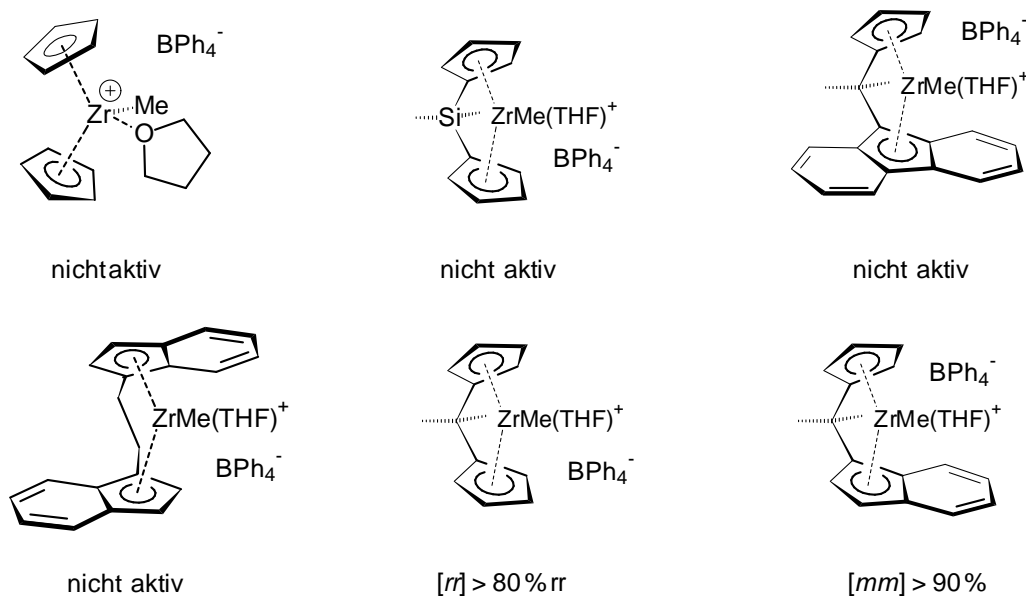


**Abbildung 1.8:** Zirconocensysteme von Gibson et al. zur Polymerisation von MMA.

das Tetraphenylborat-Gegenion stärker am Metallzentrum koordiniert, als das bei ihren Experimenten gebildete Methyl-tri(perfluorphenyl)borat, und zum anderen sei die freie Koordinationsstelle von dem THF-Molekül blockiert. Soga und Mitarbeiter würden dagegen den Fehler begehen, die Kationen in Gegenwart von MMA zu erzeugen, so daß das Tri(perfluorphenyl)boran größtenteils mit dem Monomer wechselwirkt, statt zur Bildung der Kationen zu führen. Die Ergebnisse von Marks wurden von den Autoren nicht diskutiert. Erwähnenswert ist, daß Gibson und Mitarbeiter bei wesentlich höheren Initiatorkonzentrationen und, in Gegensatz zu den anderen Arbeitsgruppen, bei nicht isothermen Bedingungen arbeiteten.

Sie untersuchten weiterhin eine Reihe kationischer Systeme mit unterschiedlichen Ligandengerüsten (Abbildung 1.8). Übereinstimmend mit den bisherigen Ergebnissen zeigte sich dabei, daß die Struktur der Cyclopentadienylgruppen die





**Abbildung 1.9:** Von Höcker und Mitarbeitern untersuchte Systeme.

Aktivität der Initiatoren sowie die Mikrotaktizität im gebildeten Polymer bedeutend beeinflusst.

In allen Experimenten bildete sich PMMA, dessen mittlere Molmasse etwa doppelt so hoch war, wie die, die erwartet worden wäre, wenn das eingesetzte Monomer gleichmäßig auf die Initiatorpartikel aufgeteilt wird. Daher gehen Gibson und Mitarbeiter davon aus, daß auch hier ein bimetallischer Mechanismus für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Sie nehmen an, daß an der Polymerisation neben Zirconocen-kationen *kationische* Zirconocenenolate beteiligt sind.

Analoge Systeme dazu untersuchte auch die Arbeitsgruppe Höcker der Technischen Hochschule Aachen.<sup>51,52</sup> Sie synthetisierte THF-stabilisierte Zirconocen-kationen, bei denen  $\text{BPh}_4^-$  als Gegenion fungiert (Abbildung 1.9). Hier ist das unsubstituierte  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$ -System nicht polymerisationsaktiv. Gleiches gilt für das ethylenverbrückte Bisindenyl-System  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}^+$ . Gibsons Kationen mit derartigen Ligandengerüsten bildeten PMMA. Dagegen zeigten die Zirconocene mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})$ -Resten in beiden Verfahren Aktivität, wobei sich jeweils hochgradig isotaktisches Polymer mit einer ähnlichen Triadenverteilung bildete ( $[mm]$  größer 80 %).

Obwohl Höcker und Mitarbeiter mit ähnlichen Systemen wie Gibson arbeiteten, haben sie eine andere Auffassung hinsichtlich des Wachstumsmechanismus. Sie gehen davon aus, daß er monometallischer Natur ist.

# Kapitel 2

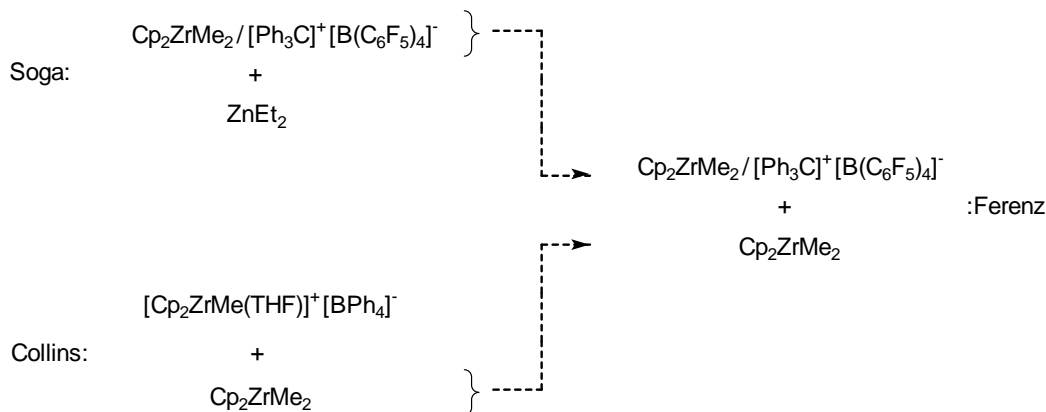
## Problemstellung

### 2.1 Einführung

Die Verfahren zur Polymerisation von MMA mit Zirconocenen von Collins und von Soga waren die Grundlage für eine Reihe von Untersuchungen, die vom Autor dieser Arbeit im Vorfeld durchgeführt wurden.<sup>53</sup> Denn trotz einer gemeinsamen Basis unterscheiden sich die beiden Systeme in wesentlichen Punkten, was wiederum einige Fragen aufwarf.

Sie gleichen sich dadurch, daß stets Zirconocen-kationen eine entscheidende Rolle im Reaktionsgeschehen spielen. Doch während Soga sie *in situ* durch Umsetzung von Dimethylzirconocen und Tritylborat erzeugte, setzte Collins sie in Form eines Boratsalzes ein. Bei beiden Verfahren kommt weiterhin ein Cointiator zum Einsatz, ohne den es nicht zur Polymerisation kommt. Dabei handelt es sich zum einen um Diethylzink und zum anderen um Dimethylzirconocen. Ferner unterscheiden sich die beiden Systeme durch das verwendete Lösemittel. Das Initiatorsystem von Soga ist in Toluol polymerisationsaktiv, jedoch nicht in Methylchlorid, wohingegen Collins und Mitarbeiter das zuletzt genannte Lösemittel bei ihren Polymerisationsversuchen verwendeten.

Die beiden Autoren kommen aufgrund ihrer Beobachtungen zu unterschiedlichen Ansichten hinsichtlich der Natur des wachstumsaktiven Teilchens. Während Collins davon ausgeht, daß ein neutrales Zirconocenenolat zusammen mit einem Zirconocen-kation für das Kettenwachstum verantwortlich ist, weist Soga diese Rolle einem kationischen Zirconocenenolat zu.



**Abbildung 2.1:** Vergleich der verschiedenen Systeme zur Polymerisation von MMA.

Vom Autor dieser Arbeit wurde dagegen die These aufgestellt, daß beiden Verfahren der selbe Reaktionsmechanismus zugrunde liegt und daß das Diethylzink im System von Soga die gleiche Aufgabe besitzt wie das Dimethylzirconocen in dem von Collins. Auf der Grundlage dieser Überlegungen wurde daher vom Autor dieser Arbeit ein Verfahren zur Polymerisation von MMA untersucht, welches gewissermaßen eine „Kreuzung“ der beiden Literatursysteme darstellt. So wurde mit einem Initiatorgemisch gearbeitet, bei dem die Zirconocen kationen wie bei Soga in situ erzeugt wurden, doch bei dem statt Diethylzink Dimethylzirconocen als Coinitiator zum Einsatz kam (Abbildung 2.1). Diese Zusammensetzung sollte einen Brückenschlag zwischen den Literatursystemen darstellen, um Gemeinsamkeiten zwischen ihnen aufzuzeigen.

Die Untersuchungen zeigten, daß das untersuchte System in der Lage ist, MMA schnell und quantitativ zu polymerisieren. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen bildete sich syndiotaktisch-reiches PMMA, welches eine mittlere Molmasse von ca. 215 000 g/mol und einen Dispersionsindex von 1.3 bis 1.6 aufwies. Sowohl in Toluol als auch in Methylenchlorid konnte die Polymerisation initiiert werden.

Eine Reihe von Ergebnissen deutet darauf hin, daß das untersuchte System mit dem von Soga vergleichbar ist. So ist der einzige Unterschied die Wahl des Coinitiators, und trotzdem bildete sich ein Polymer mit genau der gleichen Pentadenverteilung, die Soga für sein PMMA beobachtete. Weiterhin hängt die Geschwindigkeit der Reaktion in beiden Fällen linear vom Gehalt an gebildeten

Zirconocen-kationen ab und steigt des weiteren bei niedrigen Konzentrationen des Cointiators zunächst konsequent mit dessen Gehalt an, strebt dann aber einem konstanten Wert entgegen.

Aufgrund dessen wurde davon ausgegangen, daß in beiden Fällen ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus vorliegt und die wachstumsaktiven Teilchen sich ähnlich sein sollten.

Durch die Übertragung der Reaktion auf das Lösemittel Methylenchlorid konnte weiterhin die Verwandtschaft zwischen dem untersuchten System und dem von Collins nachgewiesen werden.

## 2.2 Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen der im Vorfeld dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei denen der Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit studiert wurde. Zur Beschreibung der aufgenommenen Zusammenhänge konnte ein Modell entwickelt werden, welches diese zwar ansatzweise, jedoch nur unzureichend beschreibt. Daher war es zunächst Ziel dieser Arbeit, ein konsistentes Reaktionsschema herzuleiten, welches in der Lage ist, die experimentell ermittelten Funktionen hinreichend genau zu erklären. Die aus der Modellierung gewonnenen Erkenntnisse sollten zu einem vertieften Verständnis des Reaktionsgeschehens führen. Darauf aufbauend sollten neue Initiatorsysteme entwickelt werden, wobei im Vordergrund des Interesses insbesondere die Steuerung der Stereoselektivität der Polymerisation stand.

### Weitere Ziele

Neben den beschriebenen experimentellen Vorarbeiten wurden parallel dazu von Sustmann et al. theoretische Studien durchgeführt, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen sollten.<sup>54</sup> Mit Hilfe von ab-initio- (RHF/3-21G) und Dichtefunktions-Theorie-Rechnungen (B3LYP/3-21G) sowie single-point-Kalkulationen (B3LYP/6-31G\*-ECP(S)//3-21G) wurden drei zur Diskussion stehende Möglichkeiten für den Prozeß des Kettenwachstums untersucht. Das Energieprofil entlang der Reaktionskoordinate wurde für die Fälle bestimmt, daß

entweder ein kationisches oder ein neutrales Zirconocenenolat alleine als wachstumsaktives Teilchen agiert bzw. daß am Kettenwachstum sowohl ein neutrales Enolat als auch ein Zirconocenokation beteiligt sind.

Die Ergebnisse der Rechnungen deuten darauf hin, daß der bimetallische Mechanismus für Systeme, bei denen die Cyclopentadienylliganden unsubstituiert vorliegen, am wahrscheinlichsten ist. Der Wert der berechneten Aktivierungsenergie für den Prozeß der Bindungsknüpfung liegt hier deutlich unter den Werten, die für die monometallischen Reaktionswege bestimmt wurden.

Die Energieinhalte der Übergangszustände sollten jedoch durch eine Modifikation des Ligandengerüsts am Zentralatom beeinflußt werden können. So weisen die Rechnungen darauf hin, daß sowohl die Einführung einer verbrückenden Gruppe zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden als auch die Substitution der Methylgruppe am Metall durch einen Chlorliganden zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei den *monometallischen* Mechanismen führen sollte.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, zu prüfen, inwieweit sich die Richtigkeit der theoretischen Ansätze durch experimentelle Befunde bestätigen läßt.

# Kapitel 3

## Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Kinetische Modellierung der mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ und $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ initiierten Polymerisation von MMA

Wie bereits in der Problemstellung beschrieben, war das erste Teilziel dieser Arbeit die Formulierung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der mit Dimethylzirconocen und Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat initiierten Polymerisation von MMA. Die Simulation sollte in der Lage sein, die experimentell bestimmten Zusammenhänge zwischen dem Monomerumsatz und der Reaktionszeit erklären zu können. Die Daten der Versuchsreihen sind im Anhang aufgeführt.

Neben der Beschreibung der Konzentrations/Zeit-Funktionen sollte die Simulation auch die Berechnung der mittleren Molmassen und der Dispersionsindices der gebildeten Polymere ermöglichen sowie die Spektren der Gelpermeationschromatographie richtig wiedergeben. Schließlich wird eine Polymerisationsreaktion durch die Molmassenverteilung maßgeblich charakterisiert.

Zur Modellierung des Reaktionsgeschehens kam die Integralmethode zur Anwendung, was bedeutet, daß zunächst ein plausibler Reaktionsmechanismus angenommen wurde. Es folgte die Ableitung der entsprechenden Geschwindigkeitsausdrücke für die verschiedenen Reaktionsteilnehmer und deren numerische Integration. Anschließend wurden die erhaltenen theoretischen Funktionen an

die experimentellen Ergebnisse mittels Parameteroptimierungsroutinen angepaßt. Parameter waren die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarschritte.

Die numerischen Integrationen sowie die Anpassungen der theoretischen Ausdrücke an die experimentell aufgenommenen Daten erfolgten mit der Hilfe des Softwarepaketes PREDICI. Dieses Programm bietet den Vorteil, selbständig die mittleren Kettenlängen und Kettenlängenverteilungen der makromolekularen Reaktionsteilnehmer zu bestimmen.

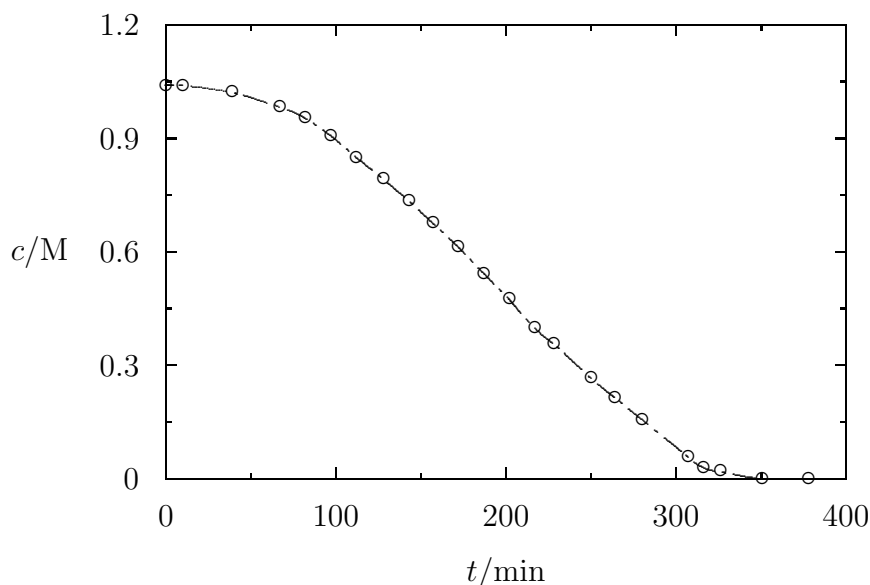
### **Grundlegende Annahmen**

Zur Modellierung der Polymerisation wurden zunächst einige Annahmen gemacht. So wurde von einer vollständigen, idealen Durchmischung der Reaktionsmasse ausgegangen. Dies bedeutet, daß das gesamte System als homogen betrachtet wurde und es weder Konzentrations- noch Temperaturgradienten innerhalb der Lösung geben sollte. Des weiteren wurde vernachlässigt, daß sich das Volumen des Reaktionsgemisches mit fortschreitendem Monomerumsatz verringerte, wodurch die Konzentration der Reaktanden beeinflußt wurde. Bei der vollständigen Umwandlung vom MMA in PMMA betrug die Volumenkontraktion jedoch lediglich zwei Prozent des Anfangsvolumens. Die sich dadurch ergebenden Abweichungen liegen im Bereich des experimentellen Meßfehlers, so daß die Vernachlässigung dieses Effektes berechtigt ist.

### **Entwicklung des Modells**

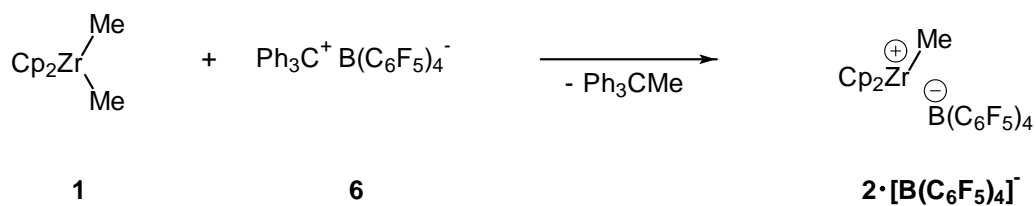
Abbildung 3.1 zeigt einen exemplarischen Graphen für die zu beschreibenden Konzentrations-/Zeit-Funktionen. Diese lassen sich in drei Bereiche einteilen. Zunächst ist die Reaktion durch eine Induktionsperiode charakterisiert, auf die ein schneller Verbrauch an MMA folgt. Ab Monomerumsätzen von 90% wird die Polymerisation deutlich langsamer. Wie bereits in der Problemstellung beschrieben, ist die Länge der Induktionsperiode sowie die anschließend gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Anfangskonzentration des Borats abhängig und nicht von der des Dimethylzirconocens. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß das Zirconocen im Überschuß in Bezug auf das Borat vorliegt.





**Abbildung 3.1:** Typische Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Zeit für die Polymerisation von MMA mit Dimethylzirconocen und Tritylborat. Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{MMA}]_0 = 1.04\text{ M}$ ,  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]_0 = 3.25\text{ mM}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_0 = 0.25\text{ mM}$ .

Zur Beschreibung dieser Abhängigkeiten wurde zunächst davon ausgegangen, daß das eingesetzte Tritylborat quantitativ mit dem Dimethylzirconocen abreagiert (Abbildung 3.2).

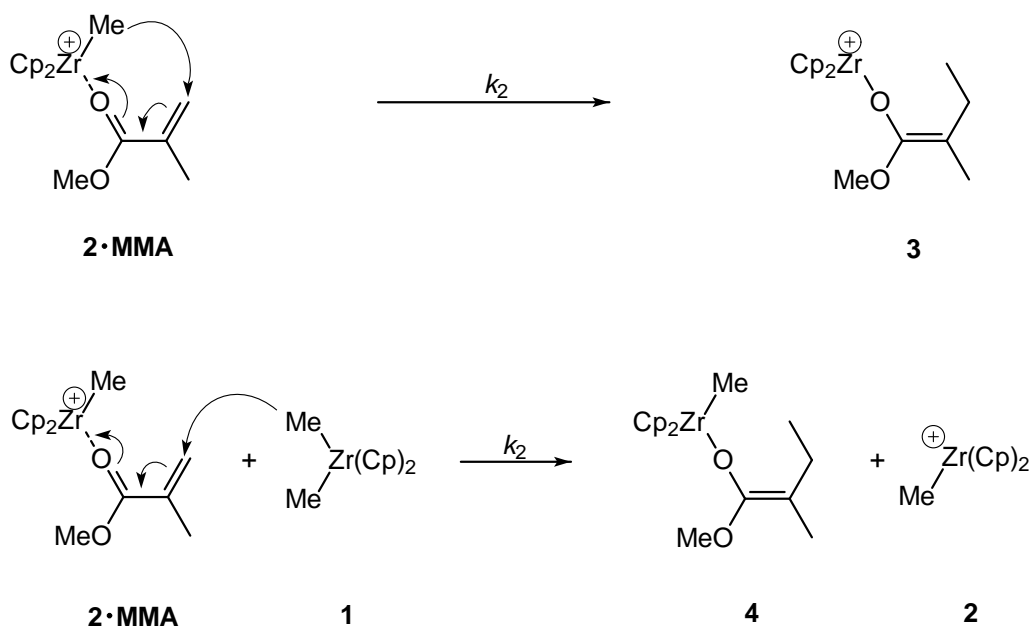


**Abbildung 3.2:** Bildung der Zirconocenkationen.

Diese Reaktion wurde bereits detailliert in der Literatur beschrieben.<sup>50</sup> So konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, daß die Umsetzung unter Bildung von Zirconocenkationen bereits bei einer äquimolaren Mischung der beiden Initiatorbestandteile innerhalb kürzester Zeit vollständig abgeschlossen ist.



An dieser Stelle wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen. Zum einen, daß sich **2·MMA** in einer unimolekularen Reaktion in ein *kationisches* Zirconocenolat umwandelt, und zum anderen, daß sich unter Beteiligung von Dimethylzirconocen ein *neutrales* Zirconocenolat bildet. Bei dem zuerst genannten Schritt entstünde die Spezies, die Soga als polymerisationsaktiv einstuft, während beim zuletzt genannten Prozeß ein Teilchen gebildet wird, welches nach Collins am Kettenwachstum beteiligt ist (Abbildung 3.4).

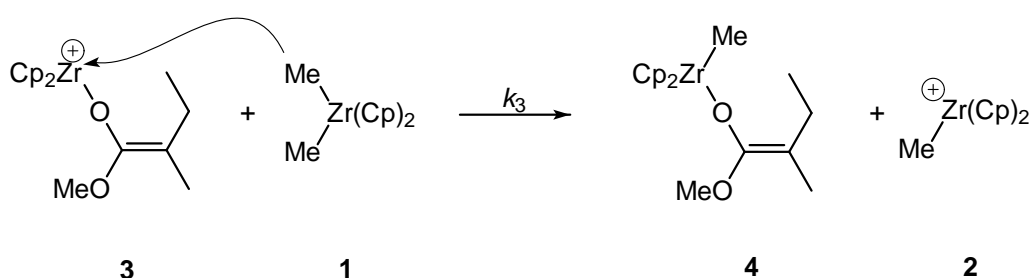


**Abbildung 3.4:** Zwei diskutierte Möglichkeiten der Initiierung.

Keiner dieser beiden Wege läßt es jedoch zu, die Polymerisation von MMA zu modellieren. Die bimolekulare Initiierung ist nicht mit der Feststellung vereinbar, daß die Höhe des Überschusses an Dimethylzirconocen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Würde dagegen dem kationischen Zirconocenolat die Rolle zukommen, das MMA umzusetzen, ließe sich nicht die Beobachtung erklären, daß weiteres Dimethylzirconocen im Reaktionsgemisch vorliegen muß, damit eine Polymerisation beobachtet wird. Da die Untersuchungen im Rahmen der Vorarbeiten zeigten, daß weder der Polymerisationsgrad noch die Molmassenverteilung des gebildeten Polymers von der Konzentration des Cointiators

abhängt, ist die polymerisationsfördernde Wirkung des Coinitiators jedoch im Rahmen der Initiierung zu suchen.

Erklärbar sind diese Beobachtungen, wenn davon ausgegangen wird, daß sich an die unimolekulare Bildung des kationischen Enolats ein weiterer Schritt anschließt, welcher zum einen wesentlich schneller als der zuerst genannte ist und an dem zum anderen das Dimethylzirconocen teilnimmt. Collins beobachtete eine solche Reaktion, bei der sich ein kationisches Zirconocenenolat in Gegenwart von Dimethylzirconocen in ein neutrales Enolat umwandelt (Abbildung 3.5).<sup>32</sup>

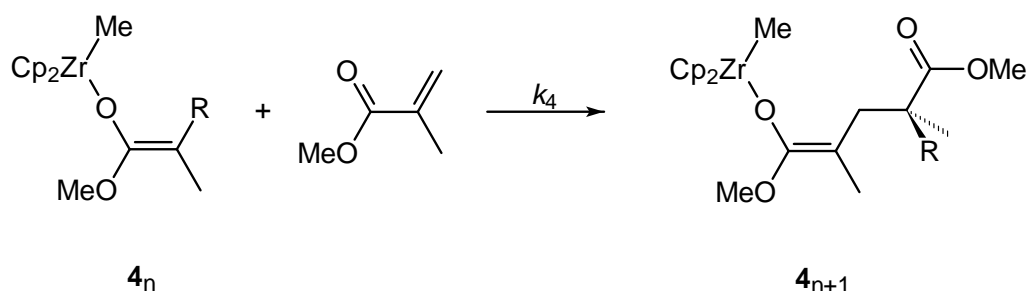


**Abbildung 3.5:** Erweiterung der unimolekularen Initiierung.

Dieser Mechanismus ist weiterhin in der Lage zu erklären, warum bei einigen Versuchen die Anzahl der Polymerketten größer war als die der anfänglich gebildeten Zirconocenkationen. Dies wurde bei den Vorarbeiten beobachtet, wenn mit relativ kleinen Initiatorkonzentrationen gearbeitet wurde. Schließlich kann das am Ende der Reaktionsfolge frei werdende Kation einen neuen Initiierungszyclus starten.

Die nächste Frage, die sich stellte, war, ob die Spezies, die am Ende der Reaktionsfolge gebildet wird, in der Lage ist, als wachstumsaktives Teilchen zu agieren (Abbildung 3.6).

Die Abhängigkeit des Monomerumsatzes konnte jedoch mit diesem Modell nicht befriedigend beschrieben werden. Zwar ließ sich die Initiierungsphase sehr gut erklären, doch ab einem Umsatz von etwa fünfzig Prozent war der Mechanismus nicht mehr in der Lage, das Reaktionsgeschehen wiederzugeben. Auf der Grundlage dieses Modells sollte die mit fortschreitender Reaktion sinkende Monomerkonzentration bereits sehr viel früher zu einer Verringerung der Polymeri-

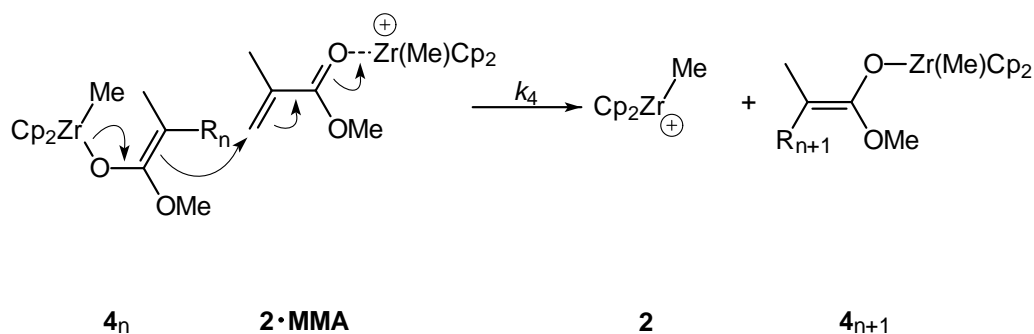


**Abbildung 3.6:** Diskutierte Möglichkeit des Kettenwachstums.

sationsgeschwindigkeit führen, so daß ein vollständiger Umsatz von MMA erst nach verhältnismäßig langen Reaktionszeiten zu erwarten wäre.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erfahrungen von Collins und Mitarbeitern. Sie zeigten, daß neutrale Enolate alleine nur uneffektive Initiatoren für die Polymerisation von MMA sind.<sup>32</sup> Ihre Untersuchungen belegten weiterhin, daß in Gegenwart von Zirconocenkationen eine schnelle Umwandlung des Monomers stattfindet, so daß davon auszugehen ist, daß diese am Wachstumsschritt beteiligt sind.

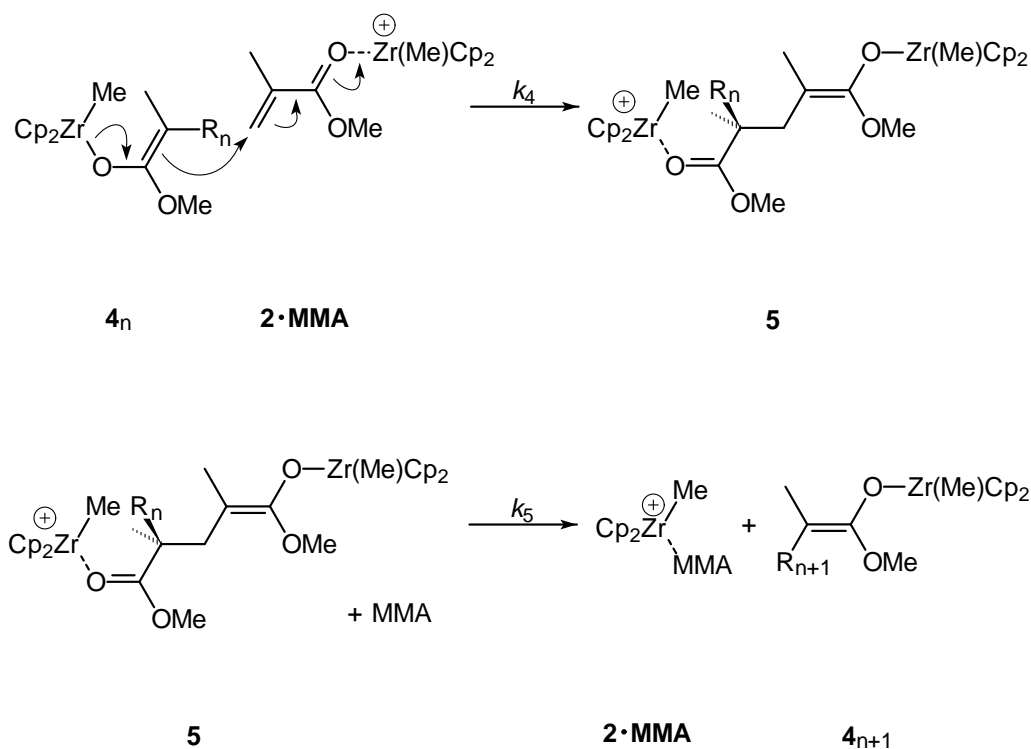
Die Simulation des Reaktionsgeschehens auf der Grundlage eines einstufigen Kettenwachstums unter Beteiligung eines Zirconocenkations, wie es in Abbildung 3.7 dargestellt ist, ermöglichte es jedoch nicht, zu einer guten Anpassung der theoretischen Funktionen an die experimentellen Ergebnisse zu gelangen.



**Abbildung 3.7:** Diskutierter Wachstumsschritt unter Beteiligung eines neutralen Enolats und eines Zirconocenkations.

Nach diesem Modell sollte eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit erst bei Umsätzen von über 98 % stattfinden. Auch die Einführung einer mono- oder einer bimolekularen Abbruchreaktion führte nicht zu einer wesentlich besseren Anpassung.

Collins und Mitarbeiter formulierten das Kettenwachstum unter Einbeziehung eines Zirconocenkations nicht als ein-, sondern als zweistufigen Prozeß. Zunächst sollte sich ein bimetallicher Komplex aus Zirconocenkation und dem neutralen Enolat bilden, welcher anschließend durch ein MMA-Molekül wieder aufgelöst wird (Abbildung 3.8).

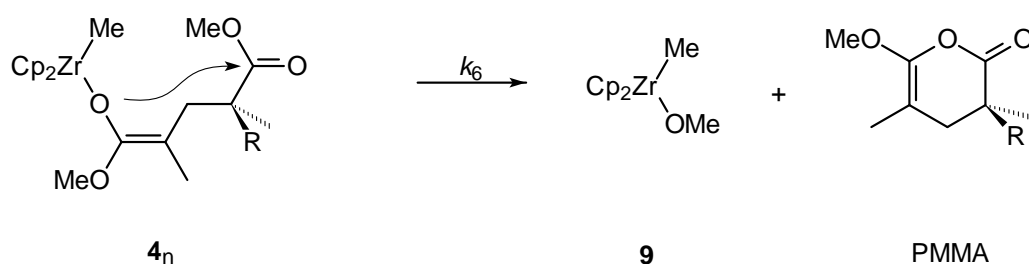


**Abbildung 3.8:** Zweistufiger Wachstumsmechanismus nach Collins.

Die Modellierung zeigte, daß es erst dieser zweite Schritt ist, der es ermöglicht, das aufgenommene Reaktionsgeschehen vollständig zu beschreiben. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsätzen von etwa 85 % läßt sich nun befriedigend wiedergeben und erklärt sich wie folgt. Zu Beginn der Polymerisation ist die Bruttogeschwindigkeit des ersten Wachstumsschrittes niedriger als die

des zweiten, da die Konzentrationen des Enolats und des Kations verhältnismäßig gering sind. Mit fortschreitendem Monomerverbrauch sinkt der MMA-Gehalt, so daß schließlich der zweite Schritt das Tempo der Polymerisation bestimmt, da zur Ablösung des kationischen Zirconocenrestes ein Monomerteilchen benötigt wird, und nun dessen Konzentration einen Einfluß auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit hat.

Mit Hilfe eines Reaktionsmodells, welches aus der Komplexierung der MMA-Teilchen durch Zirconocen-kationen, der zweistufigen Initiierung unter Bildung eines neutralen Enolats und dem zweistufigen Kettenwachstum besteht, konnten die experimentell bestimmten Beziehungen zwischen dem Monomerumsatz und der Reaktionszeit sehr gut beschrieben werden. Ferner führte die Einführung einer unimolekularen Abbruchreaktion zu einer weiteren Verbesserung der Anpassung (Abbildung 3.9). Dies gilt insbesondere für den Vergleich der berechneten mittleren Molmassen und Dispersionsindices der Polymere mit den mittels GPC bestimmten Daten.



**Abbildung 3.9:** Unimolekulare Abbruchreaktion.

Abbildung 3.10 soll noch einmal das Gesamtsystem veranschaulichen, welches schließlich für die Simulation der Polymerisation verwendet wurde. Während die linke Seite die Initiierung und den Abbruch der Polymerisation darstellt, beschreibt die rechte das Kettenwachstum.

Deutlich ist zu erkennen, welche zentrale Rolle die Spezies **2·MMA** im Rahmen dieses Modells einnimmt. Sie ist sowohl an der Bildung des wachstumsaktiven Teilchens als auch am Kettenwachstum beteiligt und wird am Ende der Reaktionsfolgen stets neu gebildet. Im Gegensatz dazu wird das Dimethylzirconocen fortlaufend verbraucht.





$$\frac{d[\text{PMMA}]}{dt} = k_6[\mathbf{4}] \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}]}{dt} = & k_1[\mathbf{2}][\text{MMA}] - k_2[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] - k_4[\mathbf{4}][\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] \\ & + k_5[\mathbf{5}][\text{MMA}] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Zahlenwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die durch die Anpassung der theoretischen Funktionen an die experimentellen Werte erhalten wurden, lauten:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.00 \cdot 10^4 \text{ L/mol min}, & k_2 &= 6.30 \cdot 10^{-3} \text{ 1/min}, & k_3 &= 1.00 \cdot 10^4 \text{ L/mol min}, \\ k_4 &= 8.89 \cdot 10^4 \text{ L/mol min}, & k_5 &= 3.03 \cdot 10^2 \text{ L/mol min}, & k_6 &= 2.64 \cdot 10^{-3} \text{ 1/min} \end{aligned}$$

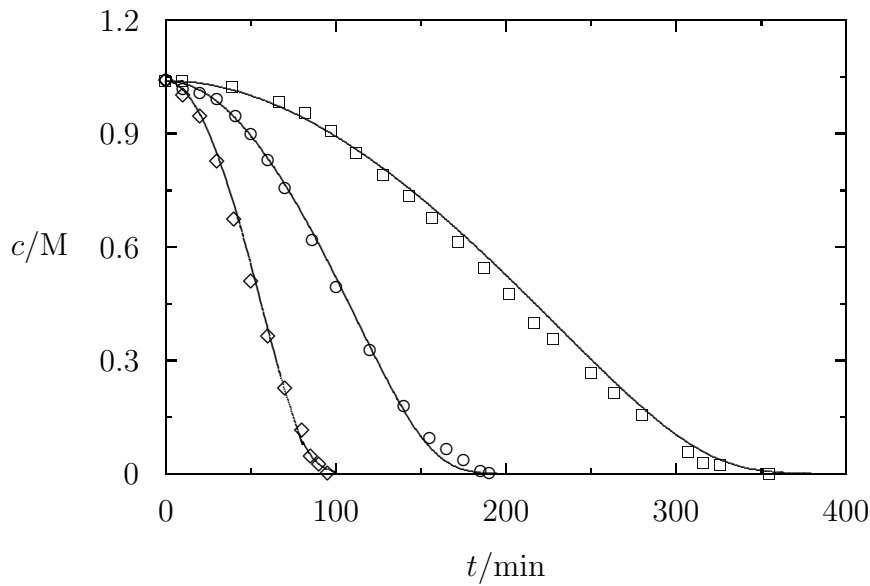
Dabei ist zu beachten, daß die Werte für  $k_1$  und  $k_3$  so gewählt wurden, daß die dazugehörigen Reaktionen relativ schnell im Vergleich zu den restlichen sind. Das Modell und die zur Verfügung stehenden Daten ließen es nicht zu, sie näher zu bestimmen. Es handelt sich daher lediglich um Daten, die im Rahmen des Modells anwendbar sind, den Elementarschritt an sich aber nicht einwandfrei beschreiben.

### Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Funktionen

Auf der folgenden Seite werden in den Abbildungen 3.11 und 3.12 die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Zeit den theoretischen Funktionen gegenüber gestellt. Letztere wurden durch die numerische Integration des oben aufgeführten Differentialgleichungssystems erhalten.

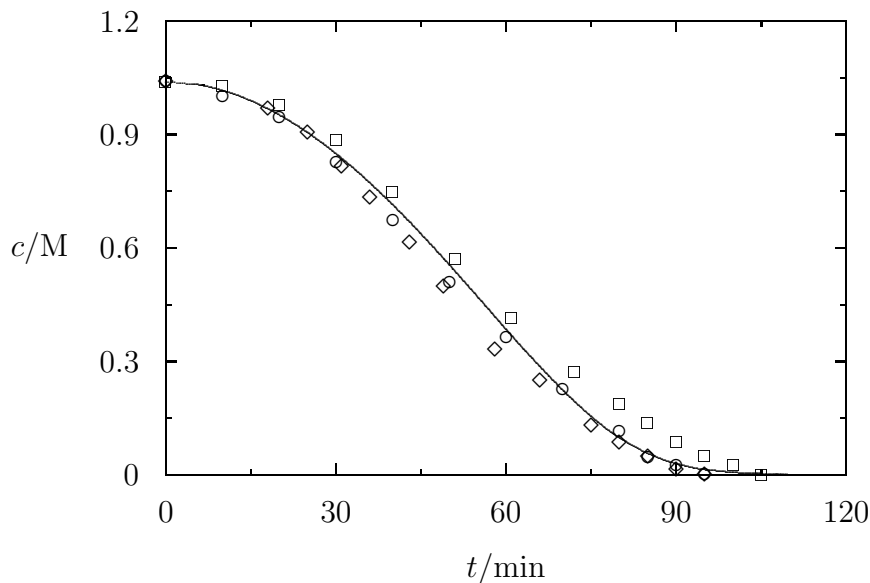
Im Rahmen der in Abbildung 3.11 gezeigten Versuchsreihe wurde die Anfangskonzentration an Tritylborat variiert und der Überschuß an Dimethylzirconocen konstant gehalten. Es zeigt sich, daß das Modell sehr gut in der Lage ist, die Beschleunigung der Reaktion durch die Erhöhung des Boratgehaltes zu erklären.

In Abbildung 3.12 sind die entsprechenden Funktionen der Versuche aufgeführt, bei denen der Gehalt an Borat nicht geändert, der an Dimethylzirconocen aber stufenweise erhöht wurde. Wie bereits zuvor beschrieben, zeigten die experimentellen Daten, daß eine Anhebung der Anfangskonzentration des Cointiators keine Beschleunigung der Polymerisation zur Folge hat. Auch dies beschreibt das verwendete Simulationsmodell sehr gut. Die drei theoretischen Funktionen liegen alle aufeinander, so daß sie hier nicht voneinander zu unterscheiden sind.



**Abbildung 3.11:** Vergleich der experimentell bestimmten Abhängigkeit der MMA-Konzentration von der Zeit für die Polymerisation von MMA mit **1** und **6** mit den theoretischen Funktionen. Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 3.1,  $[1]_0 - [6]_0 = 3.00 \text{ mM}$ .

$\diamond$  :  $[6]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[6]_0 = 0.50 \text{ mM}$ ,  $\square$  :  $[6]_0 = 0.25 \text{ mM}$ .



**Abbildung 3.12:** Vergleich der experimentell bestimmten Abhängigkeit der MMA-Konzentration von der Zeit für die Polymerisation von MMA mit **1** und **6** mit den theoretischen Funktionen. Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 3.1,  $[6]_0 = 1.00 \text{ mM}$ .

$\diamond$  :  $[1]_0 = 6.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[1]_0 = 4.00 \text{ mM}$ ,  $\square$  :  $[1]_0 = 2.00 \text{ mM}$ .

**Tabelle 3.1:** Vergleich der experimentell ermittelten Molmassen  $M_{n,\text{exp}}$  und Dispersionsindizes  $D_{\text{exp}}$  für die Polymerisation von MMA mit **1** und **6** <sup>a</sup> mit den berechneten Werten ( $M_{n,\text{theo}}$  und  $D_{\text{theo}}$ )<sup>b</sup>.

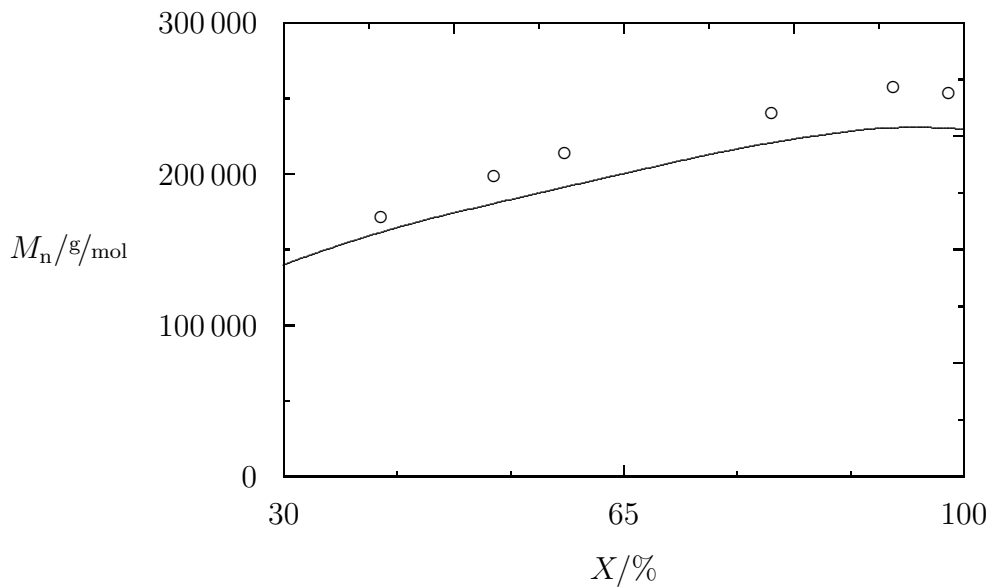
Versuch	[ <b>1</b> ]/mM	[ <b>6</b> ]/mM	$M_{n,\text{exp}}/\text{g/mol}$	$D_{\text{exp}}$	$M_{n,\text{theo}}/\text{g/mol}$	$D_{\text{theo}}$
1	6.00	1.00	216 000	1.54	185 000	1.60
2	4.00	1.00	186 000	1.69	185 000	1.60
3	2.00	1.00	206 000	1.62	185 000	1.60
4	1.60	1.00	213 000	1.61	185 000	1.60
5	3.50	0.50	232 000	1.46	210 000	1.58
6	3.40	0.40	229 000	1.50	215 000	1.56
7	3.25	0.25	228 000	1.52	220 000	1.55

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup>Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe des Simulationsmodells aus Abbildung 3.10 unter Verwendung der im Text aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

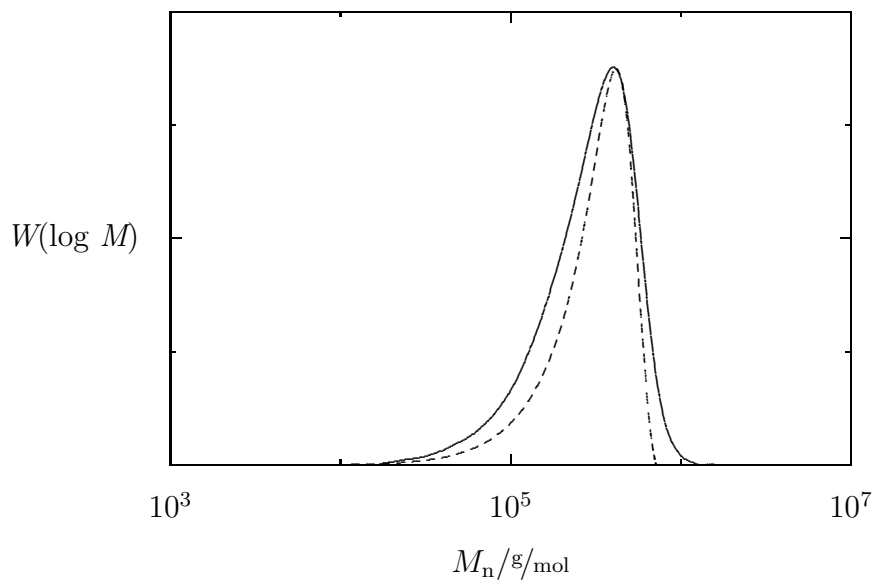
Weiterhin sind in Tabelle 3.1 die berechneten Molmassen und Dispersionsindizes den experimentellen ermittelten Werten gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit den experimentellen Ergebnissen. Das Modell beschreibt die Tatsache, daß sowohl der Polymerisationsgrad als auch die Molmassenverteilung weitestgehend von der Konzentration der Initiatorbestandteile unabhängig ist.

Mit diesem Modell wurde des weiteren geprüft, ob es auch in der Lage ist, den aufgenommenen Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und dem Monomerumsatz zu beschreiben, und ob es die Molmassenverteilungen der Polymere richtig wiedergeben kann (Abbildung 3.13 und 3.14).

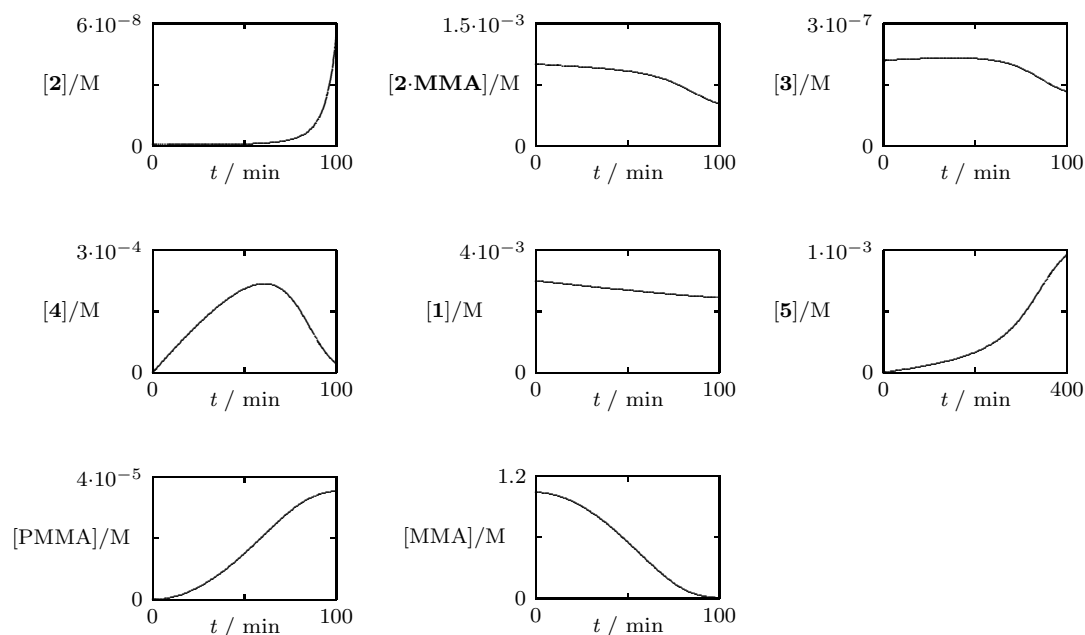
Auch hier zeigt sich, daß sich das Modell zur Charakterisierung der Polymerisation sehr gut eignet.



**Abbildung 3.13:** Vergleich der experimentell bestimmten Abhängigkeit der mittleren Molmasse vom Monomerumsatz mit der theoretischen Funktion.



**Abbildung 3.14:** Vergleich eines typischen GPC-Spektrums (durchgezogene Linie) mit der entsprechenden theoretischen Funktion (gestrichelte Linie).



**Abbildung 3.15:** Berechnete Konzentrations-/Zeit-Verläufe der verschiedenen Reaktionsteilnehmer für die Polymerisation von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ . Die Simulation erfolgte auf Grundlage der Gleichungen 3.3 bis 3.10 unter Verwendung der im Text angegebenen Geschwindigkeitskonstanten. Gewählte Anfangsbedingungen:  $[\text{MMA}]_0 = 1.04 \text{ M}$ ,  $[\mathbf{1}]_0 = 3.00 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{2}]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}]_0 = [\mathbf{3}]_0 = [\mathbf{4}]_0 = [\mathbf{5}]_0 = [\text{PMMA}]_0 = 0 \text{ M}$

### Theoretischer Konzentrations-/Zeit-Verlauf der verschiedenen Reaktionsteilnehmer

Um zu einem vertieften Verständnis für die Abläufe während der Polymerisation zu gelangen, sind in Abbildung 3.15 die theoretischen Konzentrations-/Zeit-Verläufe der verschiedenen Reaktionsteilnehmer dargestellt.

Hier wird zum Beispiel deutlich, daß das Kation **2** während der gesamten Reaktion nur in verhältnismäßig kleinen Konzentrationen vorliegen sollte, da es schnell mit dem Monomer zu **2·MMA** reagiert. Dieser Komplex nimmt sowohl an der Initiierung als auch am Kettenwachstum teil. Seine Konzentration nimmt während der Polymerisation fortlaufend ab, wobei sich dieser Vorgang zum Ende der Reaktion wesentlich beschleunigt. Paralell dazu nimmt der Gehalte an dem bimetalischen Intermediat **5** zu, da er aufgrund der sich verringerten Konzentration an MMA nicht mehr so schnell aufgelöst wird, wie zu Beginn der Polyme-

risation. Aufgrund dessen sinkt auch zum Ende der Reaktion die Konzentration des neutralen Enolats **4** in der Lösung. Schließlich ist dieses an der Bildung von **5** beteiligt. Zuvor stieg dessen Konzentration im Reaktionsgemisch stetig an, da es fortlaufend neu gebildet wird. Dies zeigt auch der stetige Verbrauch an Dimethylzirconocen **1**.

### **Fazit**

Die Modellierung der mit Dimethylzirconocen und Tritylborat initiierten Polymerisation von MMA zeigt, daß sich dieses Systems sehr gut mit einem Reaktionsmechanismus beschreiben läßt, bei dem das Kettenwachstum in zwei Schritten erfolgt. An diesem Prozeß ist sowohl ein neutrales Zirconocenenolat als auch ein Zirconocenkation beteiligt. Alternative Mechanismen, bei denen zum Beispiel ein kationisches oder ein neutrales Enolat alleine als wachstumsaktive Spezies auftritt, sind im Gegensatz dazu nicht mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen.

## 3.2 Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Das Modell zur Beschreibung der mit Dimethylzirconocen und Tritylborat initiierten Polymerisation von MMA ist relativ komplex. Es besteht aus insgesamt sechs Elementarschritten, so daß die gleiche Zahl an Parametern existiert, um die theoretischen Funktionen an die experimentellen Ergebnisse anzupassen. Hier stellt sich nun die Frage, ob die gelungene Beschreibung der Versuchsdaten womöglich nur der Vielzahl an Variablen zuzuschreiben ist.

Um diese Bedenken aus dem Weg zu räumen, wurde im Rahmen dieser Arbeit als nächstes versucht, die Initiierung der Polymerisation zu „umgehen“, um so das Reaktionssystem wesentlich zu vereinfachen. Dazu sollte das postulierte Zwischenprodukt, das neutrale Enolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMeR}]^*$  (4), synthetisiert und direkt mit MMA umgesetzt werden. Da es sich bei der Initiierung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Systems handelt, sollte dies, neben der Vereinfachung des Reaktionsgeschehens, zu einer drastischen Erhöhung der Aktivität führen.

### Darstellung des Initiators

In der Literatur finden sich verschiedene Vorschriften für die Darstellung von Zirconocenenolaten. So zeigten Curtis et al. auf welche Art und Weise einfache Enolate des Typs  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{OCR}=\text{CR}'_2)^*$  erzeugt werden können,<sup>55</sup> Brinzinger und Mitarbeiter beschrieben die Synthese des Chlorzirconocen-esterenolats  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ ,<sup>56</sup> und Collins et al. untersuchten bereits das *n*-Buthylesterenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{O}n\text{-Bu})=\text{CMe}_2]$ <sup>33</sup>. In Anlehnung an diese Vorschriften wurde als Initiator die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  im Rahmen einer dreistufigen linearen Synthese hergestellt. Ausgegangen wurde von Zirconocendichlorid, welches zunächst mit Wasser zu Oxo-bis[bis(cyclopentadienyl)-methyl-zirconium] umgesetzt wurde. Es folgte dessen Umwandlung mit Trimethylaluminium in Methylzirconocenchlorid, das dann durch die Umsetzung mit dem entsprechenden Lithiumenolat in die Zielverbindung überführt wurde

---

\*R stellt einen Alkylrest dar

## 1. Stufe



## 2. Stufe



## 3. Stufe

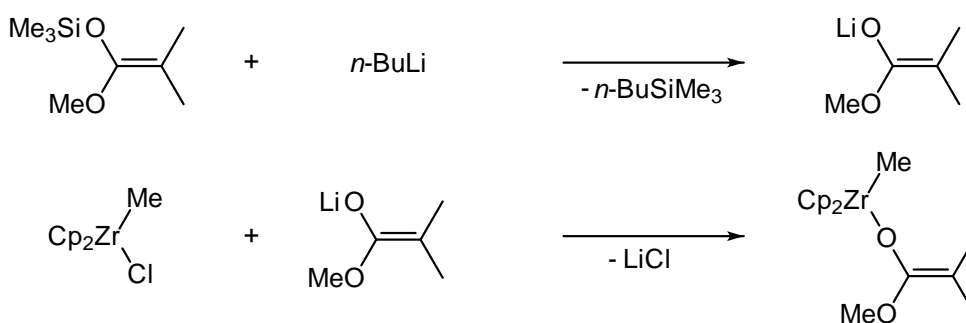


Abbildung 3.16: Syntheseweg zur Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

(Abbildung 3.16). Die Darstellung des Enolats ist im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

### Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Bei der Untersuchung der Polymerisationseigenschaften des Enolats wurde zunächst geprüft, ob dieses in der Lage ist, MMA alleine umzusetzen. Dazu wurden Polymerisationsversuche in Toluol, Methylenchlorid und in Tetrahydrofuran durchgeführt, sowohl bei 0 °C als auch bei 25 °C. Die Konzentration des Initiators betrug dabei stets 5.00 mM, die des Monomers 1.04 M. Bei *keinem* dieser Ansätze bildete sich PMMA. Dieses Resultat war zu erwarten, da die Untersuchungen des Dimethylzirconocen/Triethylborat-Systems darauf hindeuteten, daß das Enolat allein nicht in der Lage sein sollte, die Polymerisation zu initiieren.

Aber es konnte eine schnelle Polymerisation von MMA beobachtet werden, sobald Zirkonocen-kationen im Reaktionsgemisch zugegen waren. Dies zeigte sich



**Tabelle 3.2:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**).<sup>a</sup>

Versuch	[ <b>4</b> ]/mM	[ <b>2</b> ]/mM	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1	1.50	1.00	> 99	106 000	1.03	65
2	1.50	0.70	> 99	102 000	1.05	68
3	1.50	0.40	> 99	107 000	1.03	65
4	1.25	0.40	> 99	133 000	1.04	62
5	1.00	0.40	> 99	174 000	1.06	60
6	0.75	0.40	> 99	233 000	1.18	60

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ , Reaktionsdauer = 5 h  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . Die Zirconocen-kationen wurden in situ durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  dargestellt. <sup>b</sup> $X$  = Auswaage Polymer / Einwaage Monomer; <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / ([\mathbf{4}] \cdot M_n)$

in einer Reihe von Versuchen, bei denen das Initiatorsystem wie folgt gebildet wurde. Zunächst erfolgte die Zugabe einer Lösung an Tritylborat zu einer Lösung von Dimethylzirconocen. Deren Konzentrationen wurden so gewählt, daß die beiden Komponenten in äquimolaren Mengen im Reaktionsgemisch vorlagen. Die farbintensive Lösung des Tritylborats entfärbte sich dabei stets innerhalb weniger Sekunden; trotzdem wurde noch weitere zehn Minuten gerührt, um so die vollständige Umwandlung des Metallocens in das entsprechende Zirconocen-kation zu gewährleisten. Erst danach wurde dem Gemisch eine Lösung des Enolats zugesetzt, fünf Minuten gerührt und schließlich das Monomer hinzugefügt. Durch diese Art der Durchführung sollte sichergestellt werden, daß das Tritylborat ausschließlich mit dem Dimethylzirconocen und nicht mit dem Enolat reagiert. Blindversuche ohne Enolat zeigten erneut, daß eine äquimolare Mischung von Dimethylzirconocen und Tritylborat nicht in der Lage ist, MMA alleine zu polymerisieren.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Bei den Ansätzen 1 bis 3 wurde die Konzentration der Zirconocen-kationen variiert und die des Enolats konstant gehalten, wohingegen bei den Ansätzen 3 bis 6 mit gleichen Kationen- und unterschiedlichen Enolatgehalten gearbeitet wurde. Bei allen Versuchen setzte sich das eingesetzte MMA innerhalb von fünf Stunden vollständig um. Es bildete sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen

PMMA mit hohem Molekulargewicht ( $M_n > 100\,000\text{ g/mol}$ ) und einem niedrigen Dispersionsindex ( $M_w/M_n < 1.18$ ).

Wie sich zeigte, ist der Polymerisationsgrad nicht vom Kationengehalt (Ansatz 1 bis 3), wohl aber von dem des Enolats (Ansatz 3 bis 6) abhängig. So führte die Verringerung der Ausgangskonzentration an **4** von 1.50 auf 0.75 mM zu einem Anstieg der mittleren Molmasse des gebildeten Polymers von 107 000 auf 233 000 g/mol. Dieses Ergebnis ist leicht mit dem Mechanismus von Collins zu erklären, da hier zwar am Wachstumsschritt sowohl ein Enolatteilchen als auch ein Kation beteiligt ist, aber am Ende dieses Prozesses ein Kation freigesetzt wird, welches sich nicht von dem ursprünglichen unterscheidet. Demgegenüber ist das Enolat der Träger der wachsenden Polymerkette.

Auch der Dispersionsindex ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur von der Enolatkonzentration abhängig. Er steigt bei den Ansätzen 3 bis 6 von 1.03 auf 1.18 an. Die Zunahme ist darauf zurückzuführen, daß mit abnehmender Enolatkonzentration die Reaktionszeit steigt, bis zu der ein vollständiger Umsatz an Monomer erreicht wird, so daß die relativ langsame Abbruchreaktion zunehmend an Bedeutung gewinnt. Die Versuche bei konstanter Enolatkonzentration fanden unter Bedingungen statt, bei denen der vollständige Umsatz an MMA innerhalb so kurzer Zeit erreicht wurde, daß dieser Effekt nicht von Bedeutung war.

Der Anteil der aktiven Enolatteilchen  $A$  liegt im Mittel bei 65%. Dies ist bei derart kleinen Initiatorkonzentrationen ein üblicher Wert, da ein gewisser Teil der aktiven Spezies durch Restfeuchtigkeit im System deaktiviert wird. Collins und Mitarbeiter arbeiten aus diesem Grund nur mit Initiatorkonzentrationen von über 5 mM.

Es wurden weiterhin Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Wie sich zeigte, hat die Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Folge, daß sich Polymere mit einem wesentlich höheren Dispersionsindex bilden. Dies kann als weiterer Hinweis auf eine Abbruchreaktion gewertet werden.

**Tabelle 3.3:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) in Abhängigkeit der Temperatur.<sup>a</sup>

Ansatz	$T/^\circ\text{C}$	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1	-20	82	118 000	1.05	72
2	0	99	174 000	1.06	60
3	20	99	189 000	1.17	55
4	40	99	182 000	1.25	57

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol, Reaktionszeit = 5 h,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ ,  $[\mathbf{4}] = 1.00\text{ mM}$ ,  $[\mathbf{2}] = 0.40\text{ mM}$ . Die Zirconocen-kationen wurden in situ durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  hergestellt. <sup>b</sup> $X = \text{Auswaage Polymer} / \text{Einwaage Monomer}$ ; <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / ([\mathbf{4}] \cdot M_n)$

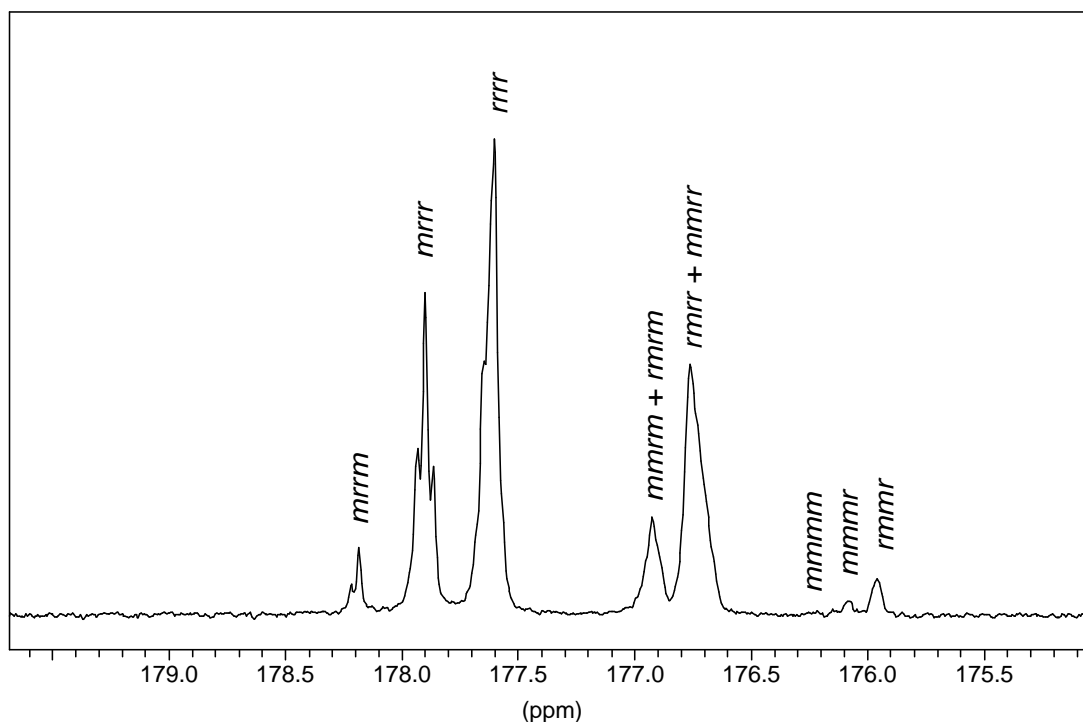
### Mikrotaktizität der gebildeten Polymere

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse der gebildeten Polymere zeigte, daß diese überwiegend syndiotaktisch aufgebaut sind, wobei die Pentadenverteilung der Bernoulli-Statistik gehorcht. Dies deutet auf einen kettenend-kontrollierten Mechanismus für das Kettenwachstum hin, bei dem lediglich die Konfiguration der letzten Monomereinheit einen Einfluß auf die Stereospezifität der C,C-Bindungsknüpfung besitzt. So bilden sich auch bei der radikalischen Polymerisation von MMA Polymere mit ähnlichen Verteilungen.<sup>57</sup>

Abbildung 3.17 stellt den Ausschnitt eines typischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums dar, der die Signale der Carbonylkohlenstoffatome zeigt und zur Bestimmung der Pentadenverteilung verwendet wurde.

In Tabelle 3.4 sind neben den ermittelten Werten, die nach der Bernoulli-Statistik berechneten aufgeführt. Weiterhin sind dort die für das mit Dimethylzirconocen und Tritelborat hergestellte PMMA angegeben.

Die beobachtete Pentadenverteilung entspricht der, die für die Polymere gefunden wird, die in Gegenwart des Initiatorsystems  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  entstehen. Diese Tatsache spricht dafür, daß beiden Systemen der gleiche Mechanismus für das Kettenwachstum zugrunde liegt.

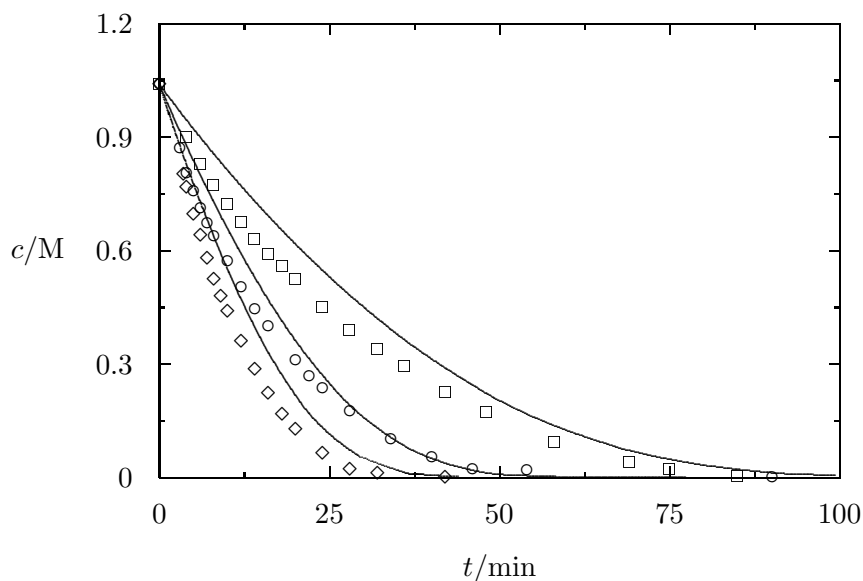


**Abbildung 3.17:** Ausschnitt eines typischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des gebildeten Poly(methylmethacrylat)s (179 – 175.5 ppm). Die Zuordnung der verschiedenen Signale wurde der Literatur entnommen.<sup>58</sup>

**Tabelle 3.4:** Ermittelte Pentadenverteilung des mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**) hergestellten Poly(methylmethacrylat)s.<sup>a</sup>

Pentade	Anteil / % Initiatorsystem: <b>4</b> und <b>2</b>	Anteil / % Initiatorsystem: <b>1</b> und <b>6</b>	Anteil / % berechnet <sup>b</sup>
<i>mrrm</i>	3.2	2.6	2.9
<i>mrrr</i>	21.7	20.1	20.9
<i>rrrr</i>	37.6	38.5	37.0
<i>mmrm + rrrm</i>	8.3	7.9	7.6
<i>rmrr + mmrr</i>	26.2	27.5	26.8
<i>mmmm</i>	0.0	0.0	0.2
<i>mmmr</i>	0.8	1.3	1.7
<i>rmmr</i>	2.2	2.1	2.9

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Berechnet nach der Bernolli-Statistik mit  $R_r = 0.78$ .



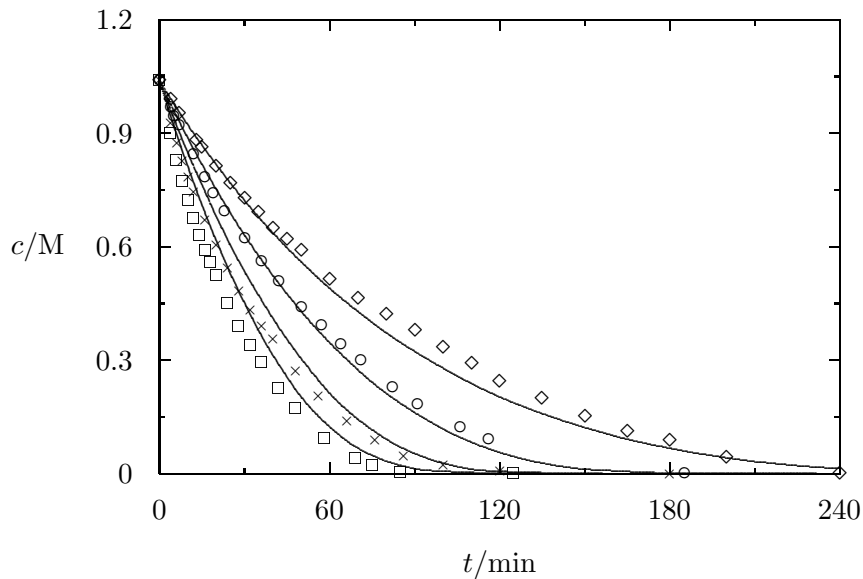
**Abbildung 3.18:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **4** und **1**. Die durchgezogenen Linien stellen theoretische Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.2,  $[4]_0 = 1.50 \text{ mM}$ .

$\diamond$  :  $[2]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[2]_0 = 0.70 \text{ mM}$ ,  $\square$  :  $[2]_0 = 0.40 \text{ mM}$ .

### Kinetik der Reaktion

Die Polymerisationsversuche wurden in einem Dilatometer durchgeführt, so daß die zeitliche Abnahme des Reaktionsvolumens verfolgt werden konnte. Auf der Grundlage dieses Zusammenhangs ließ sich die Abhängigkeit des Monomerumsatzes von der Reaktionszeit für die verschiedenen Ansätze herleiten.<sup>59</sup> Abbildung 3.18 zeigt die Beziehungen für die Versuche 1 bis 3 aus Tabelle 3.9, bei denen die Enolatkonzentration stets  $1.50 \text{ mM}$  betrug während die der Zirconokationen sukzessive geändert wurde. Abbildung 3.19 stellt dagegen die Abhängigkeiten für die Versuche 3 bis 6 dar. Bei ihnen wurde mit konstantem Gehalt an Kationen und unterschiedlichen Enolatkonzentrationen gearbeitet. In den Diagrammen sind zusätzlich theoretische Funktionen dargestellt, auf die später eingegangen wird.

Zunächst zeigte sich, daß die Umsetzung des Monomeren relativ schnell im Vergleich zu dem System erfolgte, bei dem die Polymerisation mit Dimethylzirconocen und Tritylborat initiiert wurde. So wurde trotz niedrigeren Initiatorkonzentrationen sehr viel schneller ein vollständiger Umsatz an MMA erreicht. Weiterhin ist bemerkenswert, daß nun keine Induktionsperiode mehr beobachtet wurde und



**Abbildung 3.19:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **4** und **1**. Die durchgezogenen Linien stellen theoretische Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.2,  $[2]_0 = 0.40 \text{ mM}$ .

$\square$  :  $[4]_0 = 1.50 \text{ mM}$ .  $\times$  :  $[4]_0 = 1.25 \text{ mM}$ .  $\circ$  :  $[4]_0 = 1.00 \text{ mM}$ ,  $\diamond$  :  $[4]_0 = 0.75 \text{ mM}$ ,

daß die Geschwindigkeit der Reaktion sowohl von der Enolat- als auch von der Kationenkonzentration abhängt.

### Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Monomerumsatz

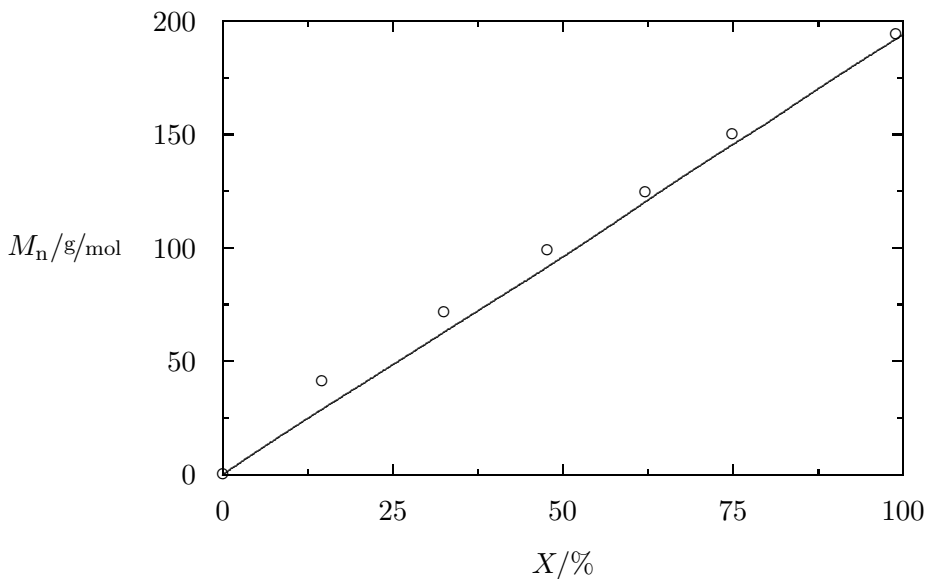
Die kinetischen Untersuchungen des Enolatsystems zeigen, daß die Abbruchreaktion in diesem System nicht zu vernachlässigen ist, unter gewissen Reaktionsbedingungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt, so daß man ein quasi-lebendes System erhalten kann. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß der Polymerisationsgrad direkt proportional zum Umsatz ist. Um besagten Zusammenhang aufzunehmen und die bisherigen Resultate zu bestätigen, wurden weitere Versuche unternommen, bei denen die Polymerisation bei unterschiedlichen Monomerumsätzen abgebrochen wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 3.5 aufgeführt und die Abhängigkeit der mittleren Molmasse von dem Monomerumsatz in Abbildung 3.20 dargestellt.

Wie erwartet herrscht der lineare Zusammenhang zwischen den diskutierten Größen. Zu beachten ist weiterhin, daß der Dispersionsindex des Polymers mit

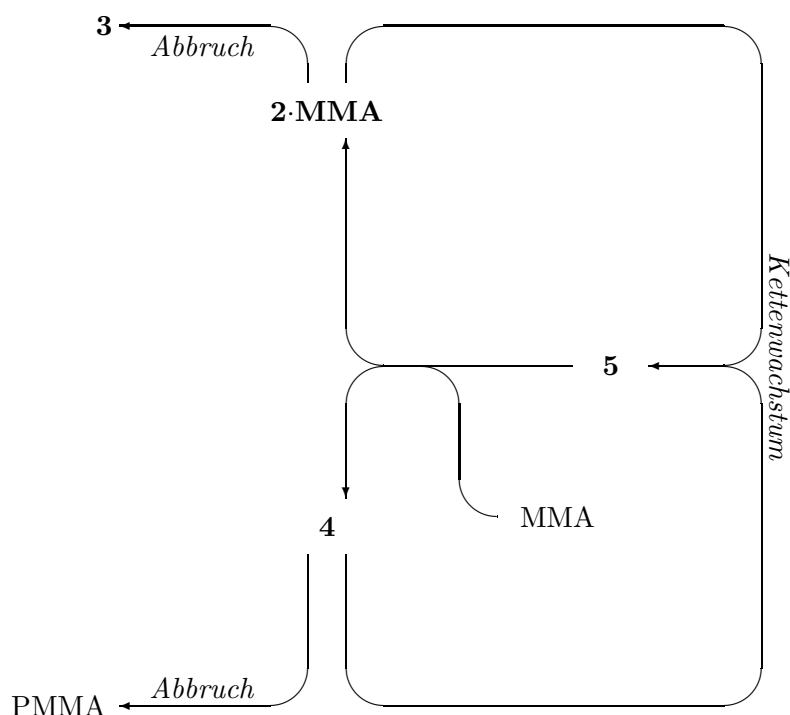
**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) in Abhängigkeit der Reaktionszeit  $t$ .

Ansatz	$t/\text{min}$	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$
1	10	15	41 000	1.04
2	25	32	71 500	1.03
3	40	48	99 000	1.04
4	60	62	124 500	1.05
5	80	75	151 000	1.08
6	100	99	194 000	1.08

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{M}$ ,  $[\mathbf{4}] = 0.75\text{mM}$ ,  $[\mathbf{1}] = 0.40\text{mM}$ . <sup>b</sup> $X =$  Auswaage Polymer / Einwaage Monomer.



**Abbildung 3.20:** Abhängigkeit der mittleren Molmasse vom Monomerumsatz für die Polymerisation von MMA mit **2** und **4** (Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.5).



**Abbildung 3.21:** Angepaßtes Modell für die mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**) initiierte Polymerisation von MMA.

**3** =  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]^+$ , **5** =  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2] \cdot \text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$ .

zunehmendem Monomerumsatz nur unwesentlich zunimmt; beides sind Kriterien, die dem System einen quasi-lebenden Charakter bescheinigen.

### Modellierung der Reaktion

Das aufgenommene Zeit/Umsatz-Verhalten wurde mit Hilfe des Softwarepaketes PREDICI modelliert. Dabei wurde auf die bereits beschriebene Art und Weise vorgegangen (siehe Kapitel 3.1). Es zeigte sich, daß sich auch in diesem Fall das Modell von Collins sehr gut zur Beschreibung der Reaktion bzw. deren Eigenschaften eignet, wohingegen einfachere Modelle das System nicht charakterisieren können. Im Vergleich zur Modellierung der mit Dimethylzirconocen und Tritylborat initiierten Polymerisation von MMA mußten nun statt sechs nur noch vier Geschwindigkeitskonstanten angepaßt werden, da zwei Elementarreaktionen nicht mehr auftraten. Abbildung 3.21 zeigt das angepaßte Reaktionsschema, welches der Modellierung zugrunde lag.



**Tabelle 3.6:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten.<sup>a</sup>

Konstante	Initiatorsystem: <b>4</b> und <b>2</b>	Initiatorsystem: <b>1</b> und <b>6</b>
$k_1$	—	$1.0 \cdot 10^4$ L/min mol
$k_2$	$6.9 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$6.3 \cdot 10^{-3}$ 1/min
$k_3$	—	$1.0 \cdot 10^4$ L/min mol
$k_4$	$8.4 \cdot 10^4$ L/min mol	$8.9 \cdot 10^4$ L/min mol
$k_5$	$3.0 \cdot 10^2$ L/min mol	$3.6 \cdot 10^2$ L/min mol
$k_6$	$2.9 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$2.6 \cdot 10^{-3}$ 1/min

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ .

Das zur Modellierung verwendete Differentialgleichungssystem lautet dementsprechend:

$$\frac{d[\text{MMA}]}{dt} = -k_5[\mathbf{5}][\text{MMA}] \quad (3.11)$$

$$\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = +k_2[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] \quad (3.12)$$

$$\frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = -k_4[\mathbf{4}][\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] + k_5[\mathbf{5}][\text{MMA}] - k_6[\mathbf{4}] \quad (3.13)$$

$$\frac{d[\mathbf{5}]}{dt} = +k_4[\mathbf{4}][\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] - k_5[\mathbf{5}][\text{MMA}] \quad (3.14)$$

$$\frac{d[\text{PMMA}]}{dt} = +k_6[\mathbf{4}] \quad (3.15)$$

$$\frac{d[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}]}{dt} = -k_2[\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] - k_4[\mathbf{4}][\mathbf{2}\cdot\text{MMA}] + k_5[\mathbf{5}][\text{MMA}] \quad (3.16)$$

Die durch die Anpassung der theoretischen Funktion an die experimentellen Daten ermittelten Zahlenwerte für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Zum Vergleich sind dort auch die Ergebnisse der PREDICI-Simulation des Systems Dimethylzirconocen/Tritylborat angegeben.

Es zeigt sich, daß die Konstanten der beiden Versuchsreihen gut übereinstimmen. Mit dem selben Satz von Parametern läßt sich also die Polymerisation von MMA mit Dimethylzirconocen und Tritylborat sowie die mit dem Methylzirconocenolat und Zirconocenationen beschreiben.

In Abbildung 3.18 und 3.19 waren bereits die Graphen der theoretischen Funktionen für die Monomerkonzentration in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, die auf der Grundlage des oben aufgeführten Differentialgleichungssystems ermittelt

**Tabelle 3.7:** Vergleich der experimentell ermittelten Molmassen  $M_{n,\text{exp}}$  und Dispersionsindizes  $D_{\text{exp}}$  für die Polymerisation von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  (**2**)<sup>a</sup> mit den berechneten Werten ( $M_{n,\text{theo.}}$  und  $D_{\text{theo.}}$ )<sup>b</sup>.

Versuch	[ <b>4</b> ]/mM	[ <b>2</b> ]/mM	$M_{n,\text{exp}}/g/\text{mol}$	$D_{\text{exp}}$	$M_{n,\text{theo.}}/g/\text{mol}$	$D_{\text{theo.}}$
1	1.50	1.00	106 000	1.03	106 000	1.03
2	1.50	0.70	102 000	1.05	102 000	1.03
3	1.50	0.40	107 000	1.03	106 000	1.06
4	1.25	0.40	133 000	1.04	132 000	1.07
5	1.00	0.40	174 000	1.06	174 000	1.09
6	0.75	0.40	233 000	1.18	230 000	1.13

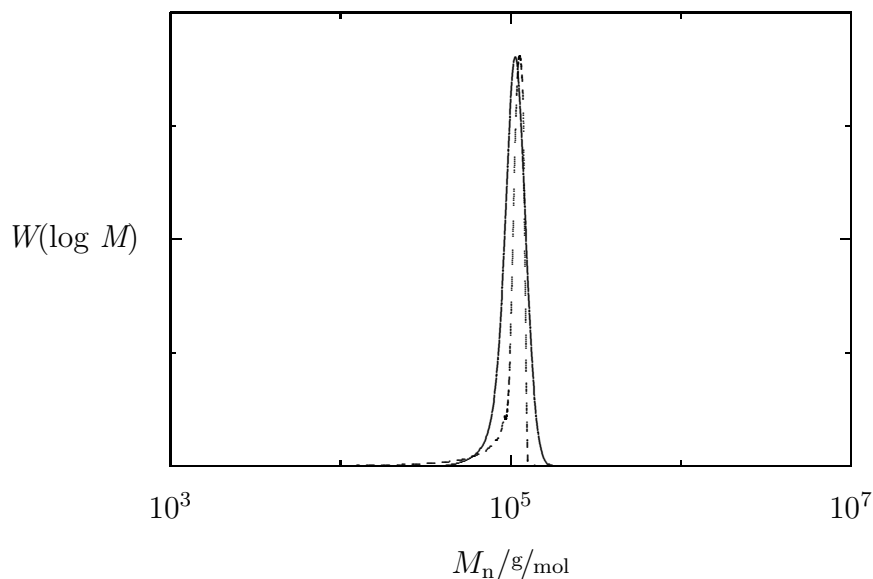
<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup>Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe des Simulationsmodells aus Abbildung 3.21 unter Verwendung der in Tabelle 3.6 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

wurden. Es zeigte sich, daß sich das Zeit/Umsatz-Verhalten der Reaktion gut mit dem Modell beschreiben läßt, wobei die Abweichungen der theoretischen Funktionen von den experimentellen Ergebnissen größer sind als im zuvor diskutierten System. Als Grund dafür läßt sich anführen, daß das Gemisch aus Enolat und Kation sehr viel aktiver ist und daher mit geringeren Initiatorkonzentrationen gearbeitet werden mußte, um das Zeit/Umsatz-Verhalten studieren zu können. Dies führte jedoch dazu, daß der experimentelle Fehler dementsprechend größer wurde und äußere Einflüsse wie die Restfeuchtigkeit im System an Bedeutung gewannen.

Mit diesem Modell wurden weiterhin die Zahlenwerte für die Molmassen der sich bildenden Polymere sowie deren Dispersionsindices berechnet, welche in Tabelle 3.7 angegeben sind.

Das Zahlenmittel sowie der Dispersionsindex des entstehenden PMMA lassen sich mit dem zugrunde liegenden Modell zuverlässig berechnen. Der Effekt, daß mit zunehmender Reaktionsdauer der Dispersionsindex der Polymere zunimmt, ist ebenfalls damit erklärbar.

Schließlich ist in Abbildung 3.22 einem typischen GPC-Spektrum die entsprechende theoretische Funktion gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, daß das Modell die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt.



**Abbildung 3.22:** Vergleich eines typischen GPC-Spektrums (durchgezogene Linie) mit der entsprechenden theoretischen Funktion (gestrichelte Linie).

### Fazit

Mit Hilfe des neutralen Enolats  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  läßt sich in Gegenwart von Zirconocen-kationen PMMA mit einer hohen Molmasse und einer sehr engen Molmassenverteilung herstellen. Zur Zeit gibt es nur eine recht begrenzte Anzahl von Systemen, mit denen dieses in diesem Ausmaß möglich ist.<sup>44</sup>

Die Modellierung der Kinetik weist darauf hin, daß der bimetallische Reaktionsmechanismus auch hier für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Die ermittelten Zahlenwerte für die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen des Enolat-Systems entsprechen denen, die im Rahmen der Untersuchungen bestimmt wurden, bei denen die Polymerisation von MMA mit Dimethylzirconocen und Tritylborat initiiert wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, daß das Enolat-System einen Ausschnitt aus dem zuvor untersuchten darstellt.

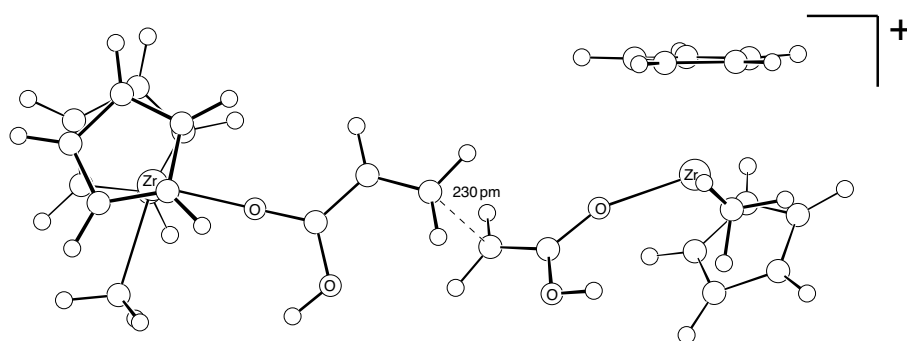
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Verfahren zur Polymerisation von MMA, bei denen als Initiatoren ein Gemisch aus Methylzirconocenen und Methylzirconocen-kationen mit unverbrückten, unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden eingesetzt wird, sehr gut mit einem Mechanismus beschreiben lassen, bei dem am Kettenwachstum sowohl ein neutrales Enolat als auch ein Zirconocen-kation beteiligt ist. Ausschließen lassen sich dagegen einfachere Mechanismen, bei

denen ein neutrales oder kationisches Enolat alleine als wachstumsaktive Spezies fungiert.

### 3.3 Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit geben eindeutige Hinweise darauf, daß bei der Polymerisation von MMA ein bimetallischer Mechanismus für das Kettenwachstum verantwortlich ist, wenn Methylzirconocene mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden zur Initiierung der Reaktion eingesetzt werden. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen von Sustmann et al. Auch sie favorisieren aufgrund ihrer Studien für derartige Systeme den Reaktionsweg an dem sowohl ein Zirconocenkation als auch ein Enolat beteiligt sind.

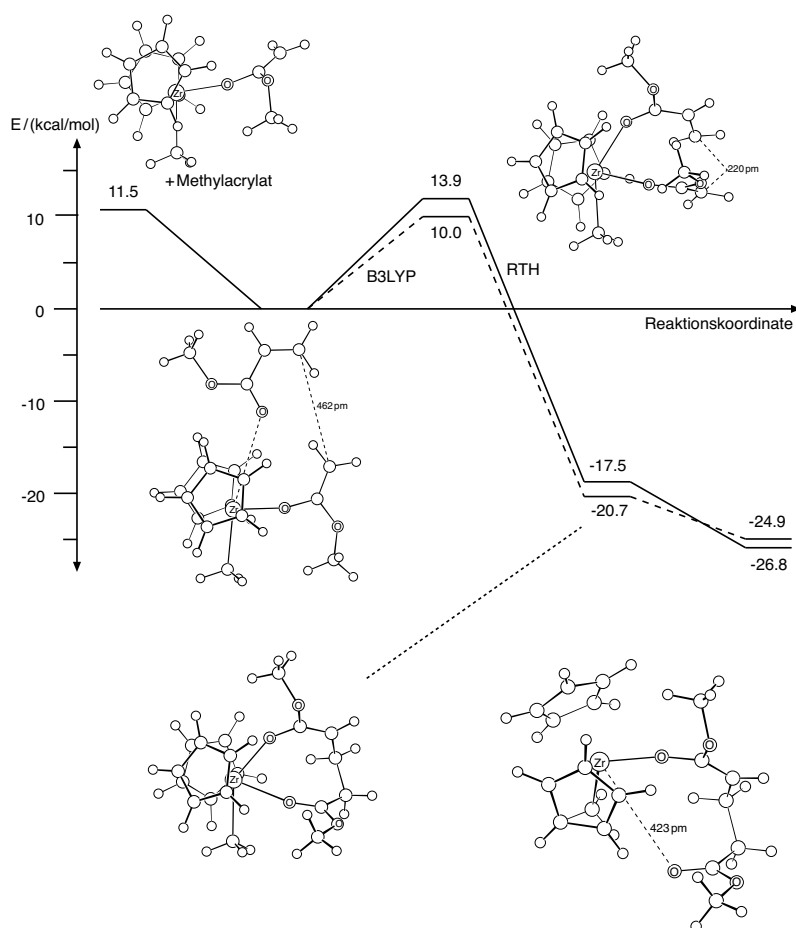
Da ein Ziel dieser Arbeit die Steuerung der Stereospezifität der Polymerisation war, stellte sich an dieser Stelle die Frage, ob der bimetallische Mechanismus dies überhaupt zuläßt. Die Pentadenverteilung des synthetisierten PMMAs weist nämlich vielmehr darauf hin, daß lediglich die Orientierung der zuletzt eingebauten Monomereinheit einen Einfluß auf die Taktizität der sich bildenden Polymere besitzt. Dementsprechend zeigt auch die von Sustmann et al. berechnete Anordnung der Reaktionspartner im Übergangszustand, daß der Ort der C,C-Bindungsknüpfung sich *nicht* in der unmittelbaren Umgebung der Metallatome befindet (Abbildung 3.23). Daher sollte die Geometrie der Liganden nur eine untergeordnete Rolle bei der räumlichen Ausrichtung der Reaktionspartner spielen.



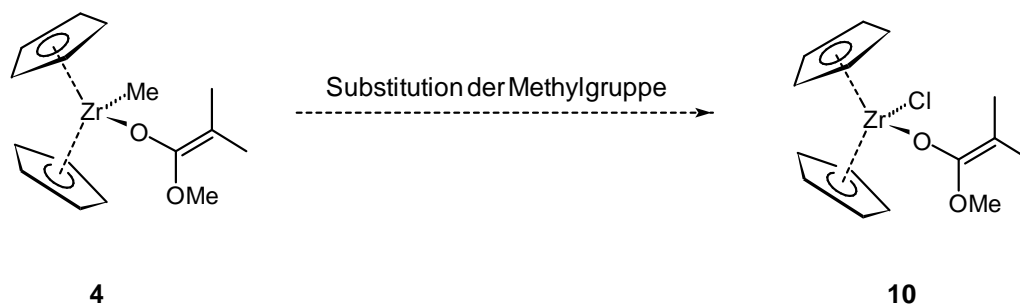
**Abbildung 3.23:** Berechneter Übergangszustand des bimetallischen Mechanismus für die Polymerisation von MMA mit Zirconocenen nach Sustmann et al.<sup>54</sup>

Aufgrund dessen wurden die Chancen, bimetallische Systeme zu finden, mit denen sich die Stereoselektivität der Polymerisation steuern läßt, als gering eingestuft. Ziel weiterer Untersuchungen war es daher, Zirconocene zu suchen, die MMA auf eine andere Art und Weise umsetzen; in einer Manier, bei der die Ausbildung der neuen Bindung in räumlicher Nähe zum Zentralatom stattfindet.

Wie bereits erwähnt, weisen die Rechnungen von Sustmann et al. auf die Existenz alternativer Reaktionswege hin. So wurden Energieprofile entlang der Reaktionskoordinate für die Polymerisation von MMA studiert, bei denen entweder neutrale oder kationische Zirconocenolate alleine als wachstumsaktive Spezies auftreten (Abbildung 3.24).



**Abbildung 3.24:** Berechnetes Energieprofil der Polymerisation von MMA mit neutralen Zirconocenolaten nach Sustmann et al.<sup>54</sup>



**Abbildung 3.25:** Modifikation des Enolats.

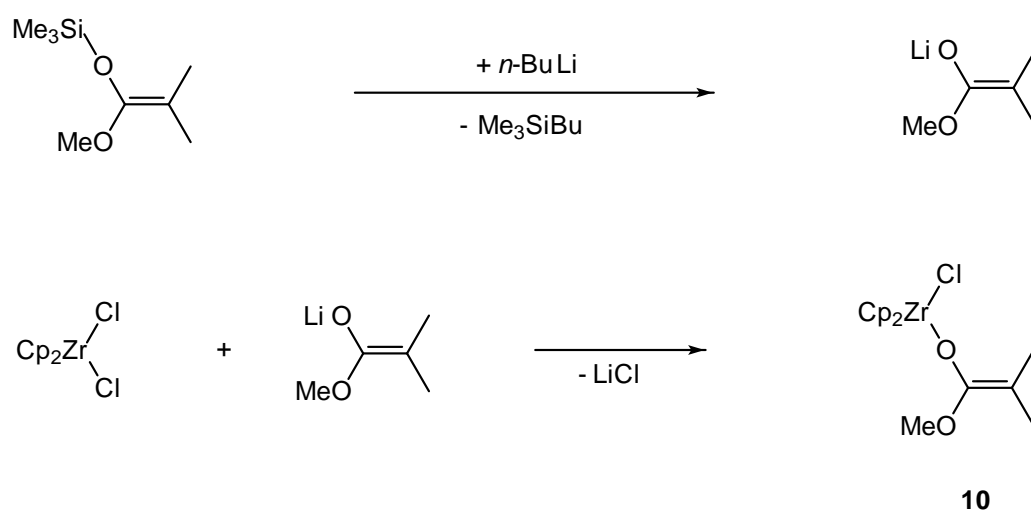
Die Ergebnisse zeigen zwar, daß hierbei die Aktivierungsenergie für die Insertion eines neuen MMA-Moleküls deutlich höher ist als die, die für den bimetalischen Prozeß berechnet wurde, jedoch sollte die Energiebarriere für die monometallischen Vorgänge durch bestimmte Maßnahmen deutlich gesenkt werden können. Dazu zählt die Substitution der Methylgruppe am Metallatom des Initiators durch einen stark elektronegativen Rest.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde als nächstes versucht, ein katalytisch aktives, neutrales Chlorenolat zu finden. Im Gegensatz zu den kationischen Enolaten bringt dies den Vorteil mit sich, daß hier nicht der schwer zu erfassende Einfluß eines Gegenions berücksichtigt werden muß. Daher wurde der „neutrale Weg“ dem kationischen vorgezogen. So wurden als nächstes die Polymerisationseigenschaften des neutralen Chlorzirconocenolats  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**) untersucht (Abbildung 3.25).

### Darstellung des Initiators

Die Darstellung des Enolats erfolgte durch Umsetzung von Zirconocendichlorid mit dem entsprechenden Lithiumenolat. Letzteres wurde zuvor durch den Zusatz von *n*-Buthyllithium zu einer Lösung von (1-Methoxy-2-methyl-1-propenyloxy)-trimethylsilan (MTS) erzeugt (Abbildung 3.26).

In der Literatur existiert bereits eine Vorschrift, die eine vergleichbare Synthese beschreibt,<sup>56</sup> jedoch erhält man bei der Ausführung der dort aufgeführten Anweisungen stets ein schwer zu trennendes Gemisch aus der Zielverbindung und dem Bisenolat  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]_2$ . Dieses fällt dabei in Form einer orange-



**Abbildung 3.26:** Synthese von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

farbenen, viskosen Flüssigkeit an. Durch die Änderung einiger Versuchsparameter konnte im Rahmen dieser Arbeit das Enolat in reiner, kristalliner Form erhalten werden. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird die Synthese ausführlich beschrieben.

### Polymerisation von MMA mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Eine Reihe von Polymerisationsversuchen zeigte, daß das neutrale Chlorzirconocenolat allein nicht in der Lage ist, die Polymerisation von MMA zu initiieren. Es wurden Versuche in Toluol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran durchgeführt, sowohl bei  $0^\circ$  als auch bei  $25^\circ\text{C}$ . Die Konzentration an Initiator betrug stets  $5.00\text{ mM}$  und die des Monomers  $1.04\text{ M}$ . Bei keinem Experiment konnte PMMA isoliert werden.

Die Situation änderte sich, sobald dem Reaktionsgemisch Tritylborat zugesetzt wurde. In diesem Fall konnte unter gewissen Bedingungen eine schnelle Umsetzung des eingesetzten Monomers beobachtet werden. Gewisse Bedingungen meint hier, daß die Ausgangskonzentration des Enolats größer sein mußte als die des Borats. In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengefaßt. Bei den Ansätzen 1 bis 3 betrug die Anfangskonzentration an Tritylborat stets  $1.00\text{ mM}$ , die des Enolats wurde dagegen variiert. Im Gegensatz dazu wurde



**Tabelle 3.8:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**).<sup>a</sup>

Versuch	[ <b>10</b> ]/mM	[ <b>6</b> ]/mM	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1	5.00	1.00	> 99	39 700	1.07	66
2	4.00	1.00	> 99	61 400	1.08	57
3	3.00	1.00	> 99	115 000	1.27	45
4	3.50	1.50	> 99	106 000	1.13	49
5	4.00	2.00	> 99	115 000	1.20	45
6	5.00	2.00	> 99	67 100	1.08	52

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup> $X = \text{Auswaage Polymer} / \text{Einwaage Monomer}$ . <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / (([\mathbf{10}] - [\mathbf{6}]) \cdot M_n)$ .

bei den Ansätzen 3 bis 5 der Gehalt an Tritylborat fortlaufend geändert und der Überschuß an Enolat konstant auf 2 mM gehalten.

Auch mit einem System aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  läßt sich PMMA mit einer sehr engen Molmassenverteilung herstellen, im Gegensatz zum vorher diskutiertem Verfahren jedoch nur mit einer deutlich niedrigeren Molmasse. Der Grund dafür ist, daß mit Initiatorkonzentrationen von über 1 mM gearbeitet werden mußte, da unterhalb dieses Wertes keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Zudem ist die Polymerisation dann so langsam, daß die Abbruchreaktion an Bedeutung gewinnt, was zur Bildung von Polymeren mit wesentlich breiteren Molmassenverteilungen führt. Die Gründe hierfür werden später aufgezeigt.

Die mittlere Molmasse des Polymers ist abhängig von der Höhe des Konzentrationsunterschiedes zwischen Enolat und Borat. Dies zeigt sich deutlich bei den Ansätzen 1 bis 3, bei denen eine Erniedrigung der Anfangskonzentration des Enolats von 5.00 auf 2.00 mM zu einer Erhöhung der mittleren Molmasse des Polymeres von 39 700 auf 225 000 g/mol führte. Daß dagegen die absoluten Konzentrationen der Initiatorbestandteile keinen Einfluß auf den Polymerisationsgrad haben, zeigt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse der Ansätze 3, 4 und 5. Der Gehalt der beiden Initiatorbestandteile wurde variiert, wobei die Konzentration des Enolats stets um 2.00 mM höher gewählt wurde als die des Borats.

Bei allen drei Versuchen entstand PMMA mit einer mittleren Molmasse von etwa 100 000 g/mol. Bei den Versuchen 2 und 6 betrug dagegen der Überschuß des Enolats 3.00 mM. Dies führte in beiden Fällen zur Bildung eines Polymers mit einer mittleren Molmasse von etwa 65 000 g/mol.

Der Dispersionsindex der gebildeten Polymere ist eine Funktion der Enolat- bzw. der Boratkonzentration. Je höher der absolute Gehalt der Komponenten ist, um so enger ist die Molmassenverteilung.

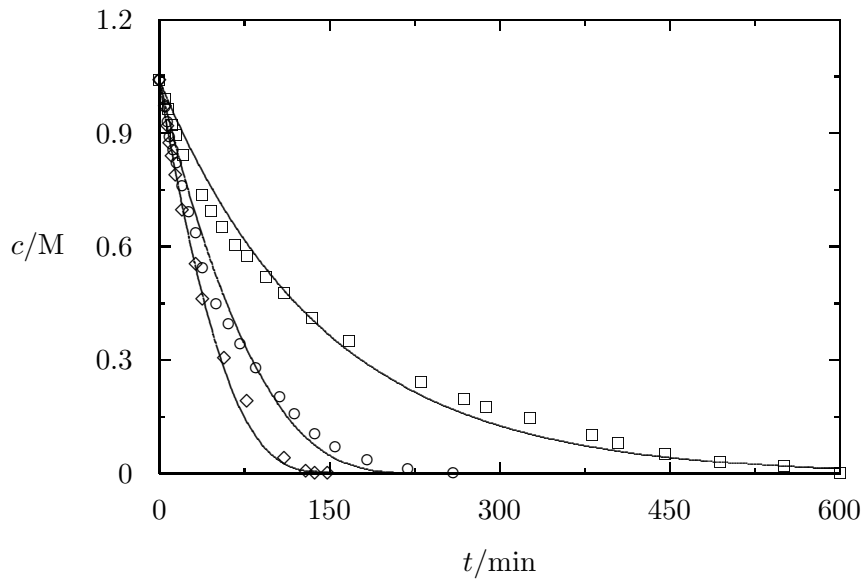
Auffällig ist weiterhin, daß der Anteil an aktiven Enolatteilchen bei kleinen Enolat-Überschüssen abnimmt. Dieser Effekt läßt sich nicht allein mit einer gewissen Restfeuchtigkeit im System erklären, die einen festen Anteil der Initiator-komponenten im System desaktiviert. Dafür ist er zu stark ausgeprägt, zumal im Rahmen dieser Versuchsreihe mit deutlich höheren Konzentrationen gearbeitet wurde, als bei der Polymerisation von MMA mit dem Methylzirconocenolat. Wird Methylenchlorid als Lösemittel verwendet, ist der Anteil an aktiven Enolatteilchen sogar noch geringer. Die Gründe dafür werden später diskutiert.

Es wurden keine weiteren Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen oder in anderen Lösemitteln durchgeführt. Ferner wurde auch nicht das Verhalten des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit des Monomerumsatzes studiert, da dieses Initiatorsystem Grundlage einer weiteren Arbeit im Arbeitskreis Bander mann ist, in dessen Rahmen dies ausführlich untersucht wird.

### Kinetik der Reaktion

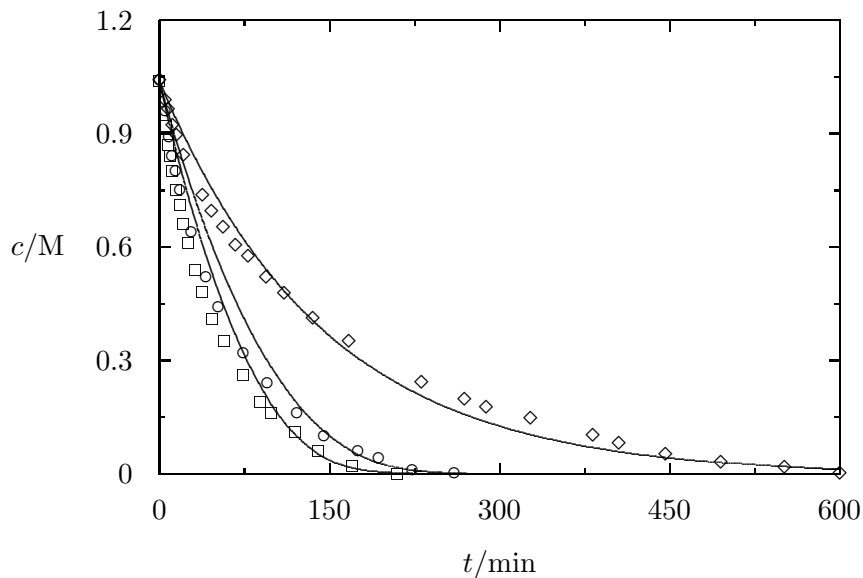
Eine Reihe von Versuchen wurde in einem Dilatometer durchgeführt, um so die Abhängigkeit des Monomerumsatzes von der Reaktionszeit studieren zu können. Abbildung 3.27 zeigt diese Zusammenhänge für die Versuche 1 bis 3 aus der Tabelle 3.8, bei denen die Anfangskonzentration des Tritylborats stets 1.00 mM betrug und der Gehalt an Enolat variiert wurde; Abbildung 3.28 stellt dagegen die entsprechenden Graphen der Funktionen für die Ansätze 3 bis 5 dar, bei denen mit einem konstanten Enolatüberschuß und unterschiedlichen Boratkonzentrationen gearbeitet wurde.

Es zeigte sich, daß die Reaktion durch eine Erhöhung der Enolat-Konzentration beschleunigt wird. Gleiches geschieht bei einer Anhebung des Boratgehaltes bei konstantem Enolat-Überschuß. Der Verlauf der Graphen ähnelt dem, der für



**Abbildung 3.27:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **10** und **6**. Die durchgezogenen Linien stellen simulierte Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.2,  $[6] = 1.00 \text{ mM}$ .

$\diamond$  :  $[10] = 5.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[10] = 4.00 \text{ mM}$ ,  $\square$  :  $[10] = 3.00 \text{ mM}$ .



**Abbildung 3.28:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **10** und **6**. Die durchgezogenen Linien stellen simulierte Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.2,  $[10] - [6] = 2.00 \text{ mM}$ .

$\square$  :  $[6] = 2.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[6] = 1.50 \text{ mM}$ ,  $\diamond$  :  $[6] = 1.00 \text{ mM}$ ,

**Tabelle 3.9:** Ermittelte Pentadenverteilung des mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) hergestellten Poly(methylmethacrylat)s.<sup>a</sup>

Pentade	Anteil / % <sup>b</sup> Initiatorsystem: <b>10</b> und <b>6</b>	Anteil / % <sup>b</sup> Initiatorsystem: <b>4</b> und <b>2</b>	Anteil / % berechnet <sup>c</sup>
<i>mrrm</i>	3.6	3.2	2.9
<i>mrrr</i>	21.6	21.7	20.9
<i>rrrr</i>	36.9	37.6	37.0
<i>mmrm</i> + <i>rmmr</i>	8.1	8.3	7.6
<i>rmrr</i> + <i>mmrr</i>	26.1	26.2	26.8
<i>mmmm</i>	0.0	0.0	0.2
<i>mmmr</i>	1.5	1.3	1.7
<i>rmmr</i>	2.3	2.1	2.9

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Ermittelt mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.2). <sup>c</sup>Berechnet nach der Bernoulli-Statistik mit  $R_r = 0.78$ .

die Polymerisation von MMA mit dem Methylzirconocenolat gefunden wurde. Eine Induktionsperiode ist auch hier nicht zu erkennen.

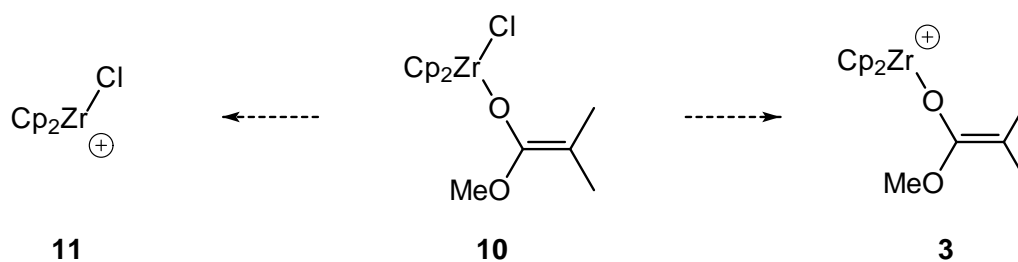
### Mikrotaktizität der Polymere

Das gebildete PMMA ist überwiegend syndiotaktisch aufgebaut. In Tabelle 3.9 ist die mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Pentadenverteilung aufgeführt. Zum Vergleich sind dort weiterhin die Werte für das zuvor untersuchte System angegeben, bei dem die Polymerisation von MMA mit dem Methylzirconocenolat initiiert wurde.

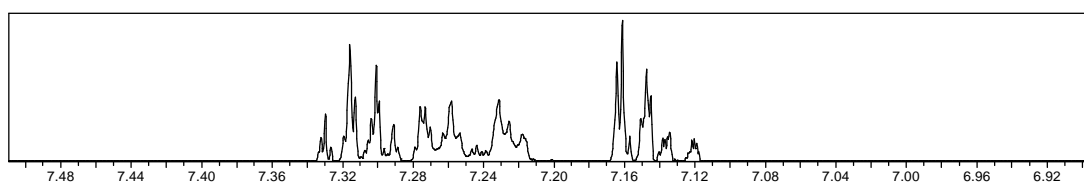
Die Taktizitäten der mit den verschiedenen Enolatsystemen gebildeten Polymere sind miteinander vergleichbar, was darauf hinweist, daß auch der Mechanismus des Kettenwachstums ähnlich sein sollte.

### NMR-spektroskopische Untersuchungen

Wie sich zeigte ist das Chlorenolat allein nicht in der Lage, die Polymerisation von MMA zu initiieren. Im Gegensatz dazu beobachtet man aber eine schnelle Reaktion in Anwesenheit von Tritylborat. An dieser Stelle stellte sich nun die



**Abbildung 3.29:** Diskutierte Bildung von Zirconocenkationen.



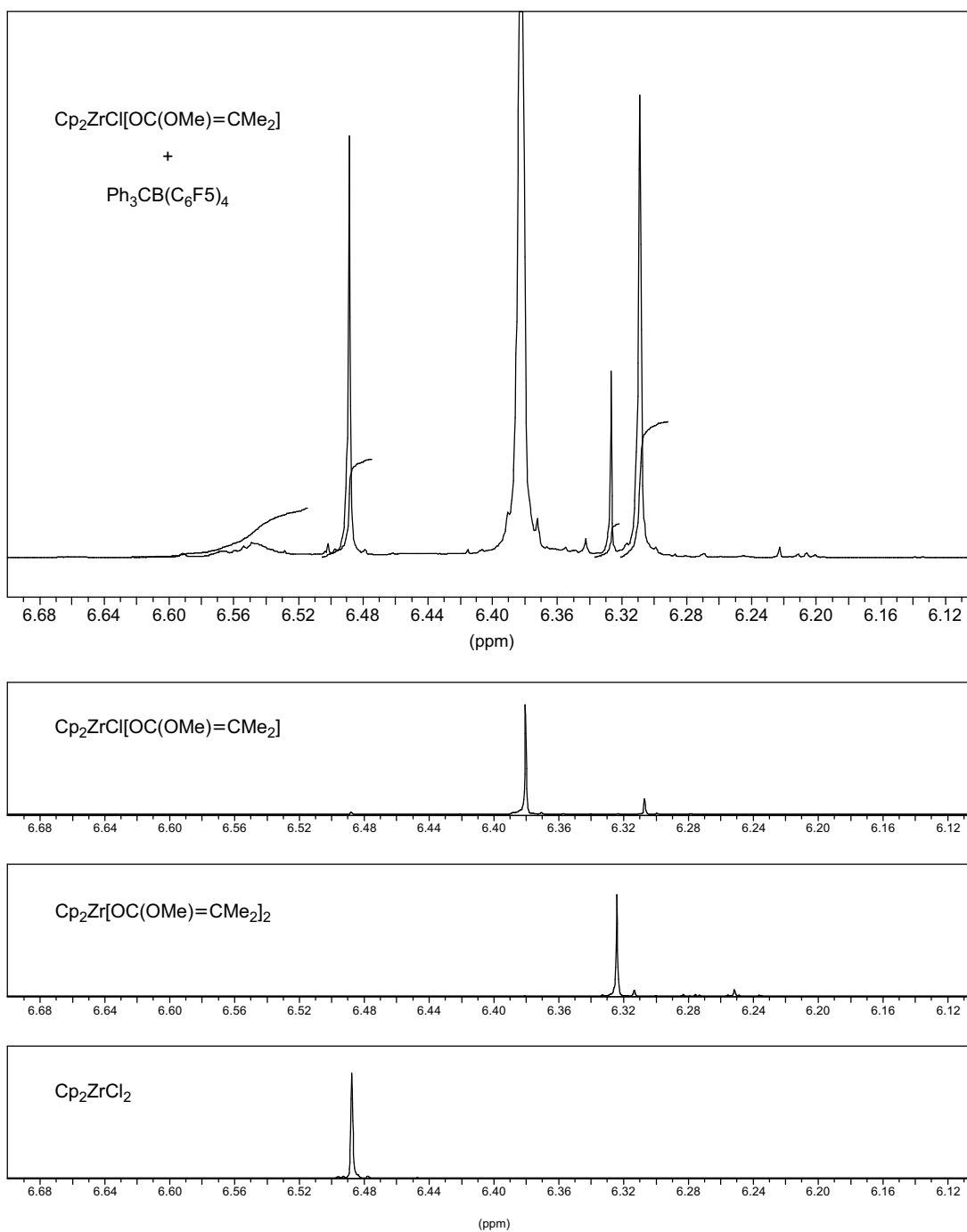
**Abbildung 3.30:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **10** und **6** (6.90 bis 7.50 ppm).

Frage, in welcher Art und Weise dieses mit dem Enolat reagiert. Schließlich besitzt das Metallzentrum zwei unterschiedliche  $\sigma$ -gebundene Liganden. Abstrahiert die Lewisäure den Enolatrest oder den Chlorliganden (Abbildung 3.29)?

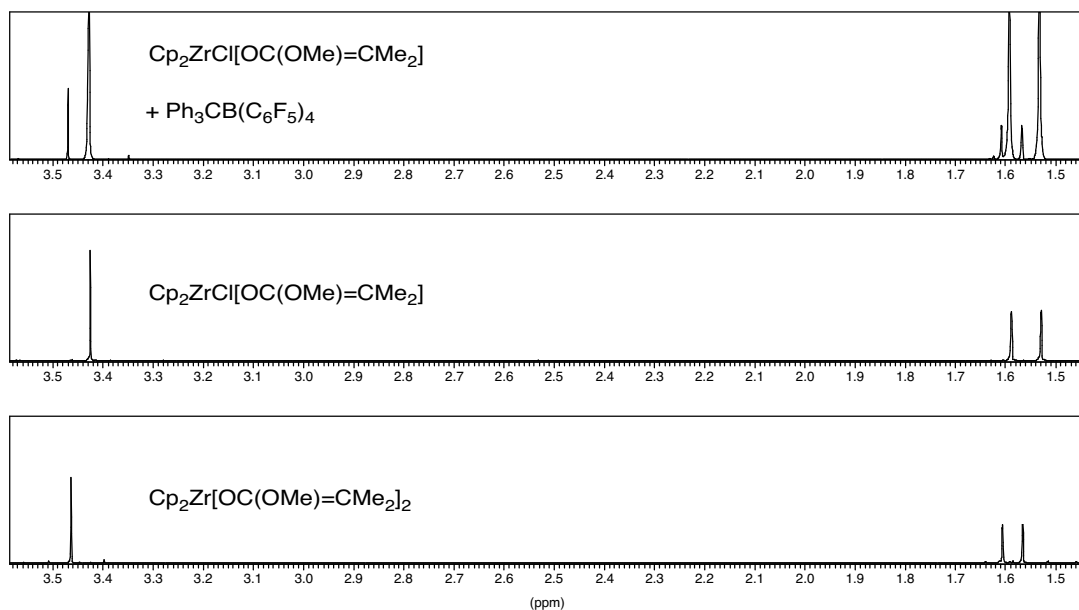
Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden Mischungen der beiden Initiator-Komponenten in deuteriertem Methylenchlorid NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigten die Spektren der Ansätze, bei denen Enolat und Borat in äquimolaren Mengen zusammengebracht wurden, eine große Anzahl schwer zuzuordnender Signale. Dies änderte sich, sobald das Enolat im deutlichen Überschuß vorlag. Abbildung 3.30 zeigt für einen solchen Ansatz den Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, bei dem die Wasserstoffatome der Phenylreste Signale zeigen.

Hier zeigen sich auch weiterhin eine ganze Reihe von Signalen. Deren Struktur ist so komplex, daß sich die Signale nicht eindeutig bestimmten Verbindungen zuordnen lassen. Vielmehr deutet dies darauf hin, daß der Triphenylmethylrest des Borats nicht einheitlich mit dem Enolat reagiert bzw. daß sich das Reaktionsprodukt in diverse Verbindungen umlagert.

Sehr viel weniger kompliziert ist dagegen der Bereich im Spektrum, in dem die Protonen der Cyclopentadienylliganden Signale hervorrufen (Abbildung 3.31).



**Abbildung 3.31:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von einer Mischung aus **10** und **6**, reinem **10**,  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (6.18 bis 6.60 ppm).



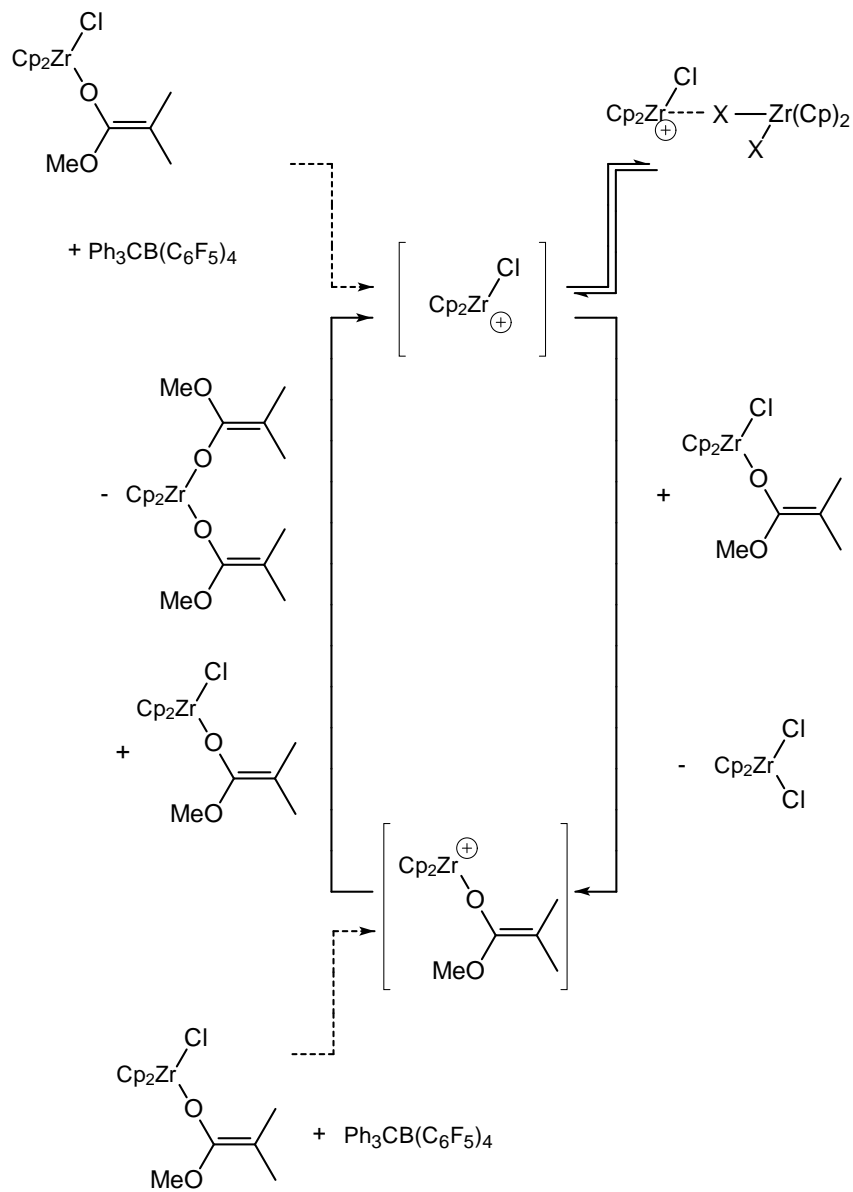
**Abbildung 3.32:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von einer Mischung aus **10** und **6**, reinem **10** und  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (1.40 bis 3.60 ppm).

Es sind vier Singulets zu erkennen. Dabei handelt es sich um Signale von überschüssigem Enolat, Zirconocendichlorid, Zirconocenbisenolat sowie einer weiteren Verbindung. Letztere bildet sich in Spuren auch dann, wenn eine Lösung des Chlorenolats mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. In Abbildung 3.31 ist unter anderen das Spektrum einer 24 Stunden alten Lösung des reinen Chlorenolats zum Vergleich dargestellt. Neben dem Signal bei 6.38 ppm für das Enolat ist ein weiteres bei 6.31 für das Zerfallsprodukt zu erkennen, welches nicht erscheint, wenn die Lösung frisch angesetzt und direkt vermessen wird.

Kaum zu erkennen ist im Spektrum der Mischung ein weiteres, sehr breites Signal im Bereich von 6.5 bis 6.6 ppm, welches bezogen auf die Intensität der Triphenylmethylester acht Wasserstoffatomen zuzuordnen ist.

Bei den beiden unbekanntem Verbindungen handelt es sich nicht um Enolate, da im Bereich von 1.4 bis 3.6 ppm lediglich Signale zu erkennen sind, die entweder dem Chlorenolat oder dem Bisenolat zuzuordnen sind (Abbildung 3.32).

Weiterhin ist im Spektrum der Mischung bei 1.2 ppm ein komplexes Signal zu finden, was auf aliphatische Alkylreste hinweist.



**Abbildung 3.33:** Diskutierte Bildung von Zirconocenationen.

Ein Mechanismus, der mit den Beobachtungen vereinbar ist, ist in Abbildung 3.33 dargestellt.

Zunächst wurde davon ausgegangen, daß das Tritylborat entweder den Chlorsubstituenten oder den Enolatrest am Zirconocen abstrahiert. Aufgrund der kom-



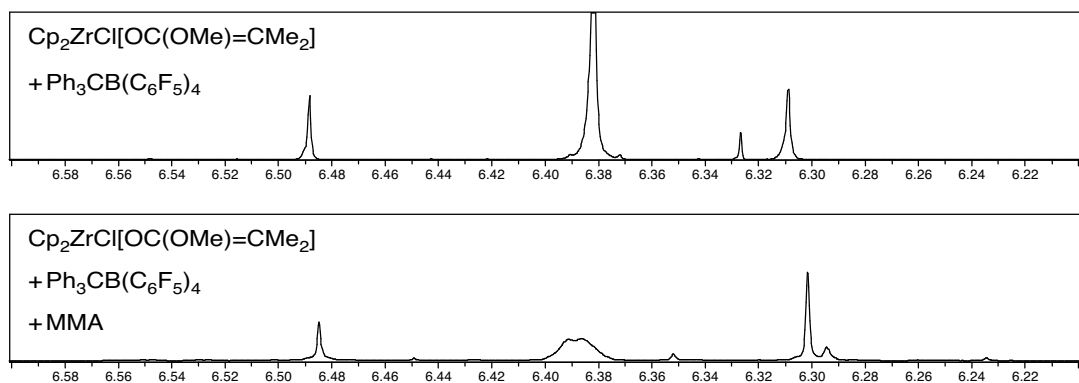
plexen Struktur der Signale für die Phenylreste ist davon auszugehen, daß beides geschieht und zudem der Enolatrest in verschiedenen Positionen angegriffen wird.

Die dabei entstehenden Kationen sollten nun in der Lage sein, mit überschüssigem Enolat die  $\sigma$ -gebundenen Liganden zu tauschen. Vergleichbare Prozesse sind bereits mehrfach beobachtet und in der Literatur beschrieben worden.<sup>60,61</sup> Dabei geht es insbesondere um den Austausch von von Alkyl- und Chlorliganden. Auf diese Art und Weise läßt sich die Bildung des Dichlorids und die des Bisenolats erklären.

Wird weiterhin davon ausgegangen, daß das Enolat-Kation nur als kurzlebiges Intermediat auftritt, erklärt dies den Umstand, daß keine Signale für eine weitere Enolat-Spezies im NMR zu erkennen sind.

Die Zuordnung des Signals bei 6.5 bis 6.6 ppm zu freien Chlorzirconocen-kationen ist im gewissen Sinne problematisch, da es sich auch dabei um ein sehr energiereiches Teilchen handelt, welches ebenfalls nur kurzzeitig im Reaktionsgemisch auftreten sollte. Die Breite des Signals deutet vielmehr darauf hin, daß diese Spezies an einem Gleichgewicht beteiligt ist. Denkbar ist, daß sich die Kationen durch Komplexierung an neutrale Zirconocene stabilisieren. Vergleichbare Verbindungen, bei denen Methylzirconocen-kationen und Dimethylzirconocene einen Komplex mit zwei Metallzentren bilden, sind bekannt und konnten isoliert werden.<sup>49</sup> Des Weiteren wurden bereits heterobinucleare Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{TiClCl}_2\text{AlMeCl}_2$  untersucht, bei denen ein Chloratom die beiden Metallzentren verbrückt.<sup>62</sup>

Dies würde auch erklären, warum der Anteil der aktiven Enolat-Teilchen bei kleinen Enolat-Überschüssen sehr viel geringer ist als bei hohen. Schließlich werden demnach die Kationen durch die überschüssigen Zirconocene stabilisiert. Für den Fall, daß die Anfangskonzentration des Enolats nicht doppelt so hoch ist wie die des Borats, bedeutet dies, daß nach der Aktivierung mehr Kationen als Enolatteilchen im Reaktionsgemisch vorliegen, so daß dieser Schritt zumindest nicht vollständig möglich ist. Die fehlende Möglichkeit zur Stabilisierung der Kationen ist folglich auch der Grund dafür, daß bei einer äquimolaren Mischung der beiden Initiator-komponenten eine Vielzahl von Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Schließlich handelt es sich um energiereiche Teilchen, die dann auf einem alternativen Weg abreagieren sollten.



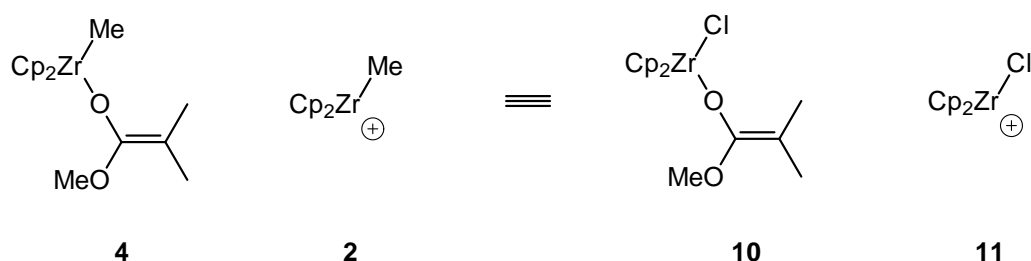
**Abbildung 3.34:** Auschnitte aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschiedener Reaktionsmischungen.

Der Mischung aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  wurde weiterhin MMA zugesetzt. Danach ließ sich folgendes im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachten: Die Signale des Zirconocendichlorids und des Zerfallsproduktes behielten ihre Lage und Struktur, was zeigt, daß diese beiden Verbindungen nicht an der Polymerisation beteiligt sind. Im Gegensatz dazu verbreiterte sich das Signal bei 6.38 ppm wesentlich und das des Bisenolats verschwand, was auf dessen Teilnahme am Kettenwachstum hinweist (Abbildung 3.34).

Die Intensität des sehr breiten Signals bei 6.5 bis 6.6 ppm wurde deutlich geringer, wohingegen die des Zerfallsproduktes und die des Signals bei 6.38 ppm deutlich zunahm. Dies impliziert, daß nun letzterem nicht mehr alleine das Chlorenolat zugeordnet werden kann, sondern vielmehr einem während der Polymerisation auftretenden Intermediat zuzuweisen ist. Das Signal besitzt zwei Maxima, was auf die Anwesenheit zweier chemisch nicht äquivalenter Spezies hindeutet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß sich ein bimetallisches Intermediat bildet.

### Modellierung der mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ und $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ initiierten Polymerisation von MMA

Die mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  initiierte Polymerisation von MMA wurde auf die gleiche Art und Weise wie die zuvor untersuchten Enolatsysteme mit Hilfe des Softwarepaketes PREDICI modelliert.



**Abbildung 3.35:** Vergleich der untersuchten Enolatsysteme.

Da die NMR-Untersuchungen zeigen, daß ein erheblicher Teil des Enolats durch die Bildung von Zirconocendichlorid deaktiviert wird, sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß bei der Modellierung nur der Anteil der aktiven Enolat-Teilchen berücksichtigt wurde.

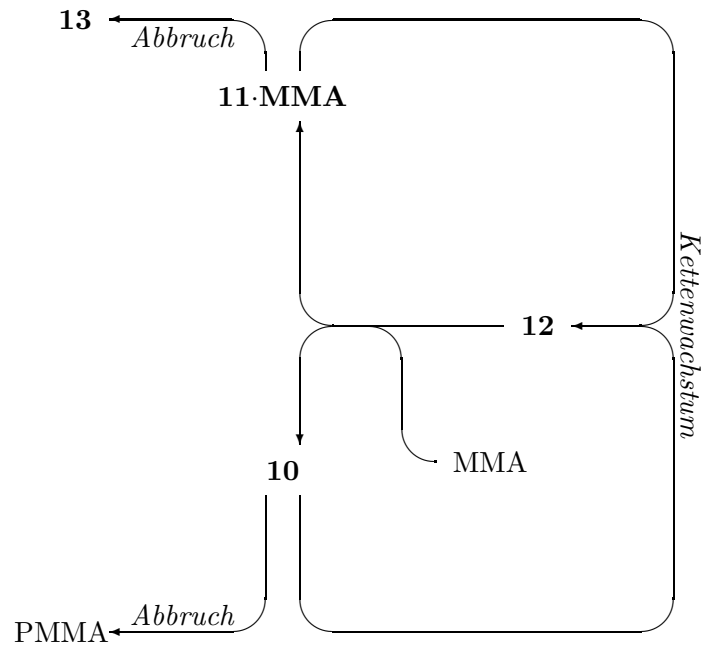
$$[\text{Enolat}] = ([\text{Enolat}]_{\text{Einw.}} - [\text{Borat}]_{\text{Einw.}}) \cdot A \quad (3.17)$$

$$[\text{Kation}] = [\text{Borat}]_{\text{Einw.}} \quad (3.18)$$

Zunächst wurden verhältnismäßig einfache Modelle auf deren Eignung getestet. Dabei zeigte sich, daß sich die Kinetik der Reaktion nicht mit einem Modell beschreiben läßt, bei dem das gebildete Kation die wachstumsaktive Spezies darstellt. Schließlich bestimmt unter anderem die Höhe des Enolatüberschusses die Geschwindigkeit der Reaktion. Aus diesem Grund kann auch ausgeschlossen werden, daß ein sich schnell bildender Komplex aus Enolat und Kation für das Kettenwachstum verantwortlich ist.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse der NMR-Untersuchungen ist vielmehr davon auszugehen, daß sich bei der Herstellung des Initiatorgemisches Chlorzirconocenkationen bilden, die sich durch Bildung bimetallischer Komplexe stabilisieren. Infolgedessen entsteht ein System, welches direkt mit den zuvor untersuchten vergleichbar ist, bei denen die Polymerisation mit dem Methylzirconocenolat initiiert wurde, mit dem einzigen Unterschied, daß statt der Methylgruppe ein Chloratom am Kation und am Enolat gebunden ist (Abbildung 3.35).

Daher wurde als nächstes untersucht, ob der bimetallische Mechanismus auch auf dieses System anwendbar ist. Abbildung 3.36 stellt das verwendete Modell dar, welches vier Elementarschritte umfaßt. Zwei, die das Kettenwachstum be-



**Abbildung 3.36:** Modell zur Beschreibung der mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) initiierten Polymerisation von MMA. **11** =  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}^+$ , **12** =  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CRMe}] \cdot \text{Cp}_2\text{ZrCl}^+$ , **13** =  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}(\text{OMe})=\text{CRMe})]^+$ .

schreiben, und zwei Abbruchreaktionen. Dabei stellt **13** ein desaktiviertes Kation dar, welches auf die gleiche Art und Weise wie **3** im zuvor diskutierten System gebildet wird. Das verwendete Differentialgleichungssystem lautet dementsprechend:

$$\frac{d[\text{MMA}]}{dt} = -k_5[\mathbf{12}][\text{MMA}] \quad (3.19)$$

$$\frac{d[\mathbf{11}\cdot\text{MMA}]}{dt} = -k_4[\mathbf{10}][\mathbf{11}\cdot\text{MMA}] + k_5[\mathbf{12}][\text{MMA}] - k_2[\mathbf{11}\cdot\text{MMA}] \quad (3.20)$$

$$\frac{d[\mathbf{10}]}{dt} = -k_4[\mathbf{10}][\mathbf{11}\cdot\text{MMA}] + k_5[\mathbf{12}][\text{MMA}] - k_6[\mathbf{10}] \quad (3.21)$$

$$\frac{d[\mathbf{12}]}{dt} = +k_4[\mathbf{10}][\mathbf{11}\cdot\text{MMA}] - k_5[\mathbf{12}][\text{MMA}] \quad (3.22)$$

$$\frac{d[\mathbf{13}]}{dt} = +k_2[\mathbf{11}\cdot\text{MMA}] \quad (3.23)$$

$$\frac{d[\text{PMMA}]}{dt} = +k_6[\mathbf{10}] \quad (3.24)$$

**Tabelle 3.10:** Vergleich der experimentell ermittelten Molmassen  $M_{n,\text{exp}}$  und Dispersionsindizes  $D_{\text{exp}}$  für die Polymerisation von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**)<sup>a</sup> mit den berechneten Werten ( $M_{n,\text{theo}}$  und  $D_{\text{theo}}$ )<sup>b</sup>.

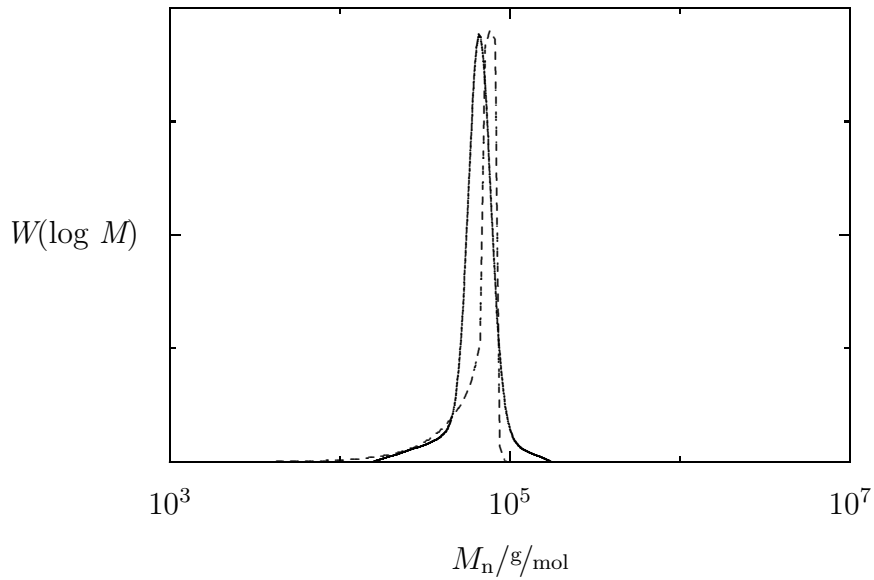
Versuch	[ <b>11</b> ] / mM	[ <b>6</b> ] / mM	$M_{n,\text{exp}}$ / g/mol	$D_{\text{exp}}$	$M_{n,\text{theo}}$ / g/mol	$D_{\text{theo}}$
1	5.00	1.00	39 700	1.07	40 500	1.10
2	4.00	1.00	61 400	1.08	62 000	1.15
3	3.00	1.00	115 000	1.27	115 000	1.33
4	3.50	1.50	106 000	1.13	108 000	1.16
5	4.00	2.00	115 000	1.20	114 000	1.12
6	5.00	2.00	67 100	1.08	67 000	1.08

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup>Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe des Simulationsmodells aus Abbildung 3.36 unter Verwendung der in Tabelle 3.11 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die Abhängigkeiten des Monomerumsatzes von der Reaktionszeit gut beschreiben. In den Abbildungen 3.27 und 3.28 wurden bereits die Graphen der theoretischen Funktionen den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

Weiterhin sind in Tabelle 3.10 die berechneten Werte für die mittleren Molmassen sowie für die Dispersionsindices der gebildeten Polymere aufgeführt. In Abbildung 3.37 wird schließlich einem typischen GPC-Spektrum die entsprechende theoretische Funktion gegenübergestellt. Der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Daten.

Die durch die Parameteroptimierung ermittelten Zahlenwerte für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.11 aufgeführt. Sie sind dort den Werten gegenübergestellt, die für die vergleichbaren Elementarreaktionen der Polymerisation von MMA mit dem Methylzirconocenolat und Tritylborat berechnet wurden. Demnach bewirkt der Austausch der Methylgruppe gegen einen Chlorliganden, daß alle Teilschritte, außer der monomolekularen Abbruchreaktion, deutlich langsamer werden. Dies gilt insbesondere für die Auflösung des bimetalischen Komplexes.



**Abbildung 3.37:** Vergleich eines typischen GPC-Spektrums (durchgezogene Linie) mit der entsprechenden theoretischen Funktion (gestrichelte Linie).

**Tabelle 3.11:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten.<sup>a</sup>

Konstante	Initiatorsystem: <b>10</b> und <b>6</b>	Initiatorsystem: <b>4</b> und <b>2</b>	$k_{4+2}/k_{10+6}$
$k_2$	$2.7 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$6.9 \cdot 10^{-3}$ 1/min	2.6
$k_4$	$9.6 \cdot 10^3$ L/min mol	$8.4 \cdot 10^4$ L/min mol	8.8
$k_5$	$8.0 \cdot 10^1$ L/min mol	$3.0 \cdot 10^3$ L/min mol	38
$k_6$	$4.1 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$2.9 \cdot 10^{-3}$ 1/min	0.70

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ .

**Fazit**

Die Untersuchungen der Polymerisation von MMA mit dem neutralen Chlorenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  zeigten, daß dieses allein nicht in der Lage ist, das Kettenwachstum einzuleiten. Erst durch den Zusatz von Tritylborat erhält man ein System, mit dem sich PMMA herstellen läßt. Die Modellierung der Reaktion sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß in diesem Fall der bereits zuvor diskutierte bimetallische Mechanismus für die Polymerisation verantwortlich ist, bei dem am Kettenwachstum sowohl ein neutrales Enolat als auch ein Zirconocen-kation beteiligt sind. Ein alternativer Reaktionsweg zur Polymerisation von MMA konnte durch den Austausch der Methylgruppe durch einen Chlorliganden am Metallatom demnach nicht in Gang gebracht werden.

### 3.4 Polymerisation von MMA mit



Es konnte gezeigt werden, daß neben Methyl- auch Chlorzirconocenolate mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden alleine nicht in der Lage sind, MMA zu polymerisieren, auch wenn der Austausch des Methylrestes durch einen Chlorsubstituenten nach den Rechnungen von Sustmann et al. zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie für den Insertionsprozeß führen sollte. Da ihre Studien weiterhin zeigten, daß auch die Einführung einer die Cyclopentadienylliganden verbrückende Gruppe zu einer Erhöhung der Polymerisationsaktivität der neutralen Enolats führen sollte, wurde als nächstes ein Enolat *mit*  $\sigma$ -gebundenem Chlorrest *und* verbrückender Gruppe auf dessen Polymerisationsaktivität hin untersucht. Dabei handelte es sich um ein Zirconocen, bei dem die Cyclopentadienylliganden über eine Tetramethylethylen-Gruppe miteinander verknüpft sind (Abbildung 3.38).

Die Wahl fiel unter anderem auf diese Verbindung, da in der Literatur bereits polymerisationsaktive Systeme beschrieben wurden, bei denen Zirconocene mit ethylenverbrückten Liganden zum Einsatz kamen. So konnten Soga et al. zeigen, daß die Polymerisation von MMA sich mit einer Mischung aus  $\text{H}_4\text{C}_2(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  und  $\text{ZnEt}_2$  initiieren läßt.<sup>34</sup> Zum anderen wurde die Tetramethylethylen-Brücke ausgewählt, weil die vier Methylreste die Rückseite des Metallzentrums sterisch effektiv abschirmen. Als Rückseite wird

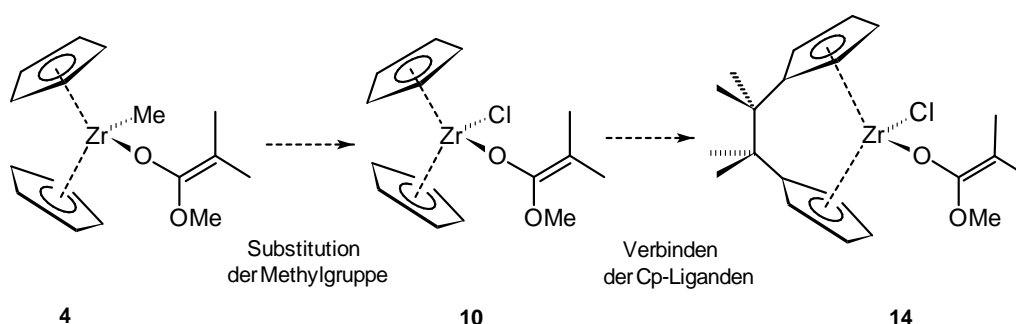


Abbildung 3.38: Untersuchte Zirconocenolate.



hier der den  $\sigma$ -gebundenen Liganden gegenüberliegenden Raum am Zirconium bezeichnet. Hintergrund dieser zweiten Überlegung ist folgender: Der bimetallische Mechanismus verläuft in zwei Stufen. Zunächst wird die neue C,C-Bindung ausgebildet und anschließend der kationischer Rest des bimetallischen Intermediates durch ein MMA-Molekül abgelöst. Der zuletzt beschriebene Vorgang sollte wesentlich durch eine die Cyclopentadienylliganden verbrückende Gruppe beeinflusst werden, da nun das Metallzentrum aufgrund der sterischen Abschirmung vom Monomer schwerer zu erreichen ist. Als Folge dessen ist zu erwarten, daß unter den Bedingungen, bei denen es zu einem Kettenwachstum nach dem bimetallischen Mechanismus kommen sollte, keine oder lediglich eine verhältnismäßig langsame Polymerisation beobachtet wird. Eventuell ließen sich die bimetallischen Intermediate isolieren und näher untersuchen.

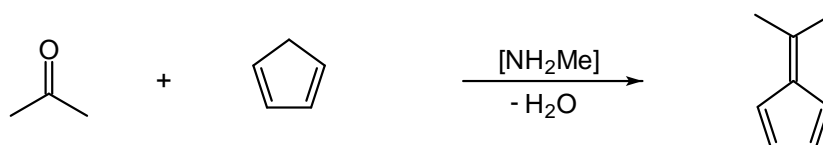
### Darstellung des Initiators

Der Initiator wurde im Rahmen einer vierstufigen Synthese hergestellt (Abbildung 3.39). Zunächst erfolgte die Umsetzung von Cyclopentadien mit Aceton in Gegenwart von Methylamin zu 6,6-Dimethylfulven. Dieses wurde dann mit Magnesium und Tetrachlorkohlenstoff in ein bifunktionales Grignard-Reagenz der Zusammensetzung  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2 \cdot 4 \text{ THF}$  überführt. Durch dessen Reaktion mit Zirconiumtetrachlorid wurde schließlich das verbrückte Zirconocendichlorid erhalten, welches schließlich mit dem entsprechenden Lithiumesterenolat zur Zielverbindung umgesetzt wurde. Die ausführlichen Synthesevorschriften sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

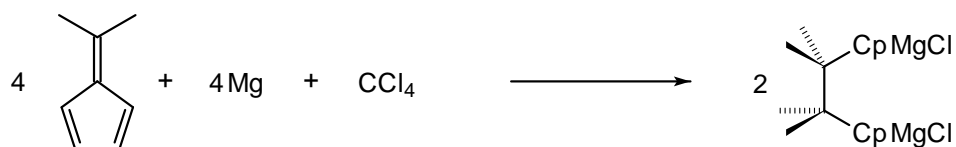
### Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Eine Reihe von Polymerisationsversuchen zeigte, daß auch das ethylenverbrückte neutrale Chlorzirconocenolat **14** alleine nicht in der Lage ist, die Polymerisation von MMA zu initiieren. Es wurden Versuche in Toluol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran durchgeführt, sowohl bei 0°, 25° als auch bei 40°C. Die Enolatkonzentration betrug stets 5.00 mM, die des Monomers 1.04 M. Bei keinem Experiment bildete sich PMMA.

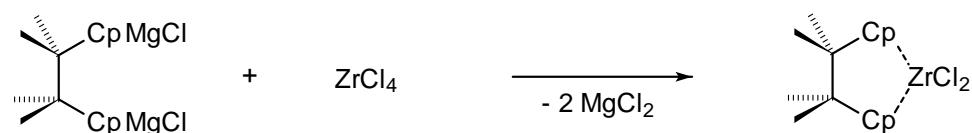
1. Stufe



2. Stufe



3. Stufe



4. Stufe

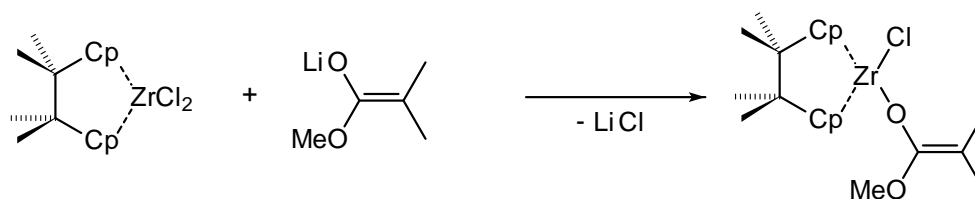


Abbildung 3.39: Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

**Tabelle 3.12:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) und  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**).<sup>a</sup>

Versuch	[ <b>14</b> ]/mM	[ <b>6</b> ]/mM	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1 <sup>d</sup>	5.00	1.00	> 99	38 200	1.13	68
2 <sup>d</sup>	4.00	1.00	> 99	55 900	1.20	62
3 <sup>d</sup>	3.00	1.00	97	93 500	1.34	54
4 <sup>d</sup>	3.50	1.50	> 99	89 700	1.21	58
5 <sup>d</sup>	4.00	2.00	> 99	98 100	1.19	53
6 <sup>e</sup>	5.00	1.00	> 99	47 100	1.20	52
7 <sup>e</sup>	3.00	1.00	94	102 000	1.29	48
8 <sup>e</sup>	4.00	2.00	> 99	108 300	1.20	48

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen:  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup> $X = \text{Auswaage Polymer} / \text{Einwaage Monomer}$ . <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / (([\text{14}]-[\text{6}] \cdot M_n)$ . <sup>d</sup>Lösemittel = Toluol. <sup>e</sup>Lösemittel = Methylenchlorid

### Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ und $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

Wie auch bei der Polymerisation von MMA mit dem unverbrückten Chlorenolat führt erst der Zusatz von Tritylborat dazu, daß es zur Bildung von PMMA kommt. Auch hier gilt dies allerdings nur für die Ansätze, bei denen die Anfangskonzentration des Enolats größer ist als die des Borats. In Tabelle 3.12 sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche zusammengefaßt.

Bei den Versuchen 1 bis 3 wurde stets mit einer Anfangskonzentration an Tritylborat von 1.00 mM gearbeitet und der Gehalt an Enolat variiert, während bei den Ansätzen 3 bis 5 der Überschuß an Enolat konstant 2.00 mM betrug und bei unterschiedlichen Konzentrationen an Tritylborat gearbeitet wurde. Des weiteren sind in Tabelle 3.12 die Ergebnisse von Polymerisationsversuchen aufgeführt, bei denen statt Toluol Methylenchlorid als Lösemittel zum Einsatz kam (Ansätze 6 bis 8).

Werden die Ergebnisse der Polymerisationsversuche verglichen, bei denen zum einen das Enolat mit unverbrückten und zum anderen das Enolat mit verbrückten Cyclopentadienylliganden eingesetzt wurde, so fällt auf, daß sich Polymere mit ähnlichen mittleren Molmassen bilden ( $M_n = 40\,000$  bis  $100\,000\text{ g/mol}$ ). Der

**Tabelle 3.13:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) und  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) bei verschiedenen Temperaturen.<sup>a</sup>

Versuch	$T/^\circ\text{C}$	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1	-20	55	27 600	1.10	69
2	0	> 99	55 900	1.20	62
3	20	> 99	58 800	1.35	59
4	40	> 99	82 500	1.58	42

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol, [**14**] = 4.00 mM, [**6**] = 1.00 mM, [MMA] = 1.04 M. <sup>b</sup> $X$  = Auswaage Polymer / Einwaage Monomer. <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / (([\text{14}]-[\text{6}]) \cdot M_n)$ .

Polymerisationsgrad hängt in beiden Fällen von der Höhe des Enolatüberschusses ab (Versuche 1 bis 3), aber nicht vom der Anfangskonzentration an Tritylborat (Versuche 3 bis 5). Die Produkte, die unter Verwendung des Zirconocens mit verbrückten Cyclopentadienylliganden synthetisiert wurden, weisen jedoch eine breitere Molmassenverteilung auf. Dies deutet darauf hin, daß sich das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Wachstums- und der Abbruchreaktion durch die Einführung der verbrückenden Gruppe verändert hat.

Der Anteil der aktiven Enolat-Teilchen hängt auch hier von der Konzentration der Initiatorbestandteile ab. Bei einem höheren absoluten Gehalt an Enolat und Kation nimmt er deutlich zu. Wird Methylenchlorid als Lösemittel verwendet, so ist nur ein kleinerer Teil des Enolats aktiv.

In Tabelle 3.13 sind die Ergebnisse einiger Polymerisationsversuche aufgeführt, bei denen der Einfluß der Reaktionstemperatur studiert wurde. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Temperatur der Dispersionsindex der sich bildenden Polymere deutlich zunimmt. Der Anteil der aktiven Enolat-Teilchen nimmt dahingegen deutlich ab, was zu Bildung von Polymer mit höheren Molmassen führt.

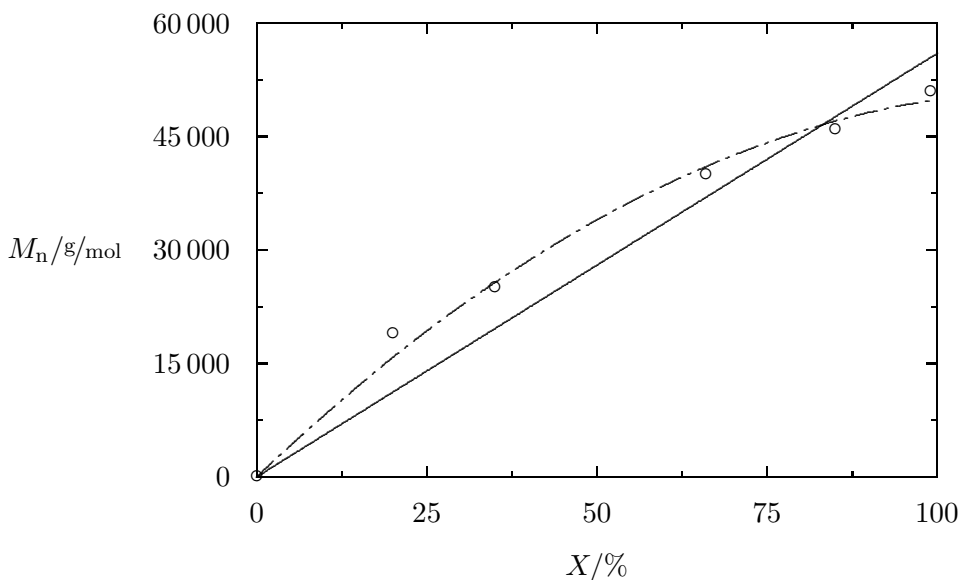
### Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz

Um die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Monomerumsatz zu studieren, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen die Reaktion vorzeitig abgebrochen wurde. In Tabelle 3.14 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgeführt; Abbildung 3.40 stellt den gesuchten Zusammenhang graphisch dar.

**Tabelle 3.14:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) und  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) in Abhängigkeit der Reaktionszeit  $t$ .

Ansatz	$t/\text{min}$	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$
1	15	20	19 000	1.08
2	40	35	25 400	1.08
3	100	66	40 200	1.13
4	160	85	46 800	1.18
5	320	99	51 700	1.25

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $[\text{MMA}] = 1.04 \text{ M}$ ,  $[\mathbf{14}] = 4.00 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 1.00 \text{ mM}$ . <sup>b</sup> $X$  = Auswaage Polymer / Einwaage Monomer;



**Abbildung 3.40:** Abhängigkeit der mittleren Molmasse vom Monomerumsatz für die Polymerisation von MMA mit **14** und **6** (Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.14).

Der Graph der Funktion beschreibt keinen linearen Zusammenhang und signalisiert, daß mit Abbruchreaktionen zu rechnen ist. Darauf deutet auch die mit zunehmenden Monomerumsatz breiter werdende Molmassenverteilung hin (siehe Tabelle 3.14).

**Tabelle 3.15:** Pentadenverteilung des mit  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) hergestellten Poly(methylmethacrylat)s.<sup>a</sup>

Pentade	Anteil / % Initiatorsystem: <b>14</b> und <b>6</b>	Anteil / % Initiatorsystem: <b>10</b> und <b>6</b>	Anteil / % berechnet <sup>b</sup>
<i>mrrrm</i>	3.1	3.6	2.9
<i>mrrr</i>	21.4	21.6	20.9
<i>rrrr</i>	37.5	36.9	37.0
<i>mmrm</i> + <i>rmrm</i>	6.9	8.1	7.6
<i>rmrr</i> + <i>mmrr</i>	27.2	26.1	26.8
<i>mmmm</i>	0.0	0.0	0.2
<i>mmmr</i>	1.1	1.5	1.7
<i>rmmr</i>	2.8	2.3	2.9

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Berechnet nach der Bernoulli-Statistik mit  $R_r = 0.78$ .

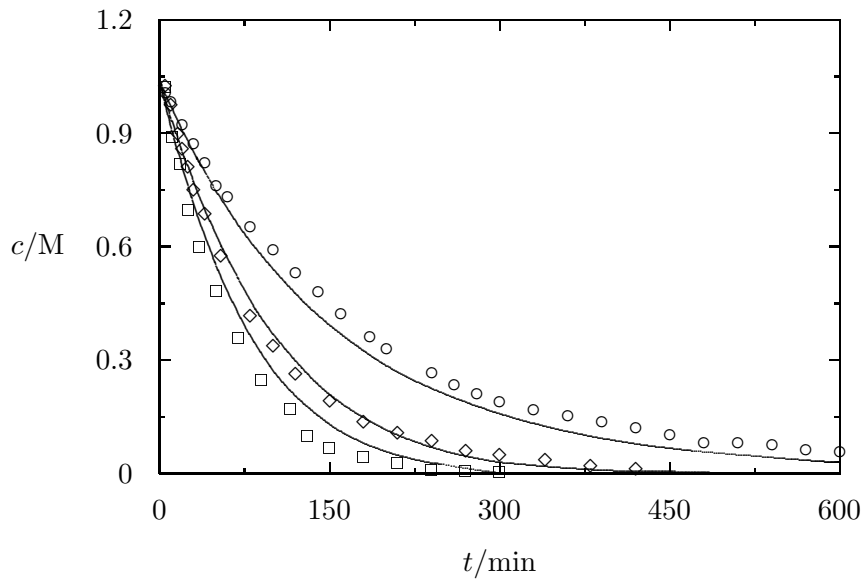
### Mikrotaktizität der Polymere

Das gebildete PMMA ist überwiegend syndiotaktisch aufgebaut. In Tabelle 3.15 ist die mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Pentadenverteilung aufgeführt. Zum Vergleich sind dort weiterhin die Werte für das zuvor untersuchte System angegeben.

Die Taktizitäten der gebildeten Polymere sind miteinander vergleichbar, was darauf hinweist, daß die Einführung der verbrückenden Gruppe keinen Einfluß auf die Orientierung der Monomereinheiten während des Kettenwachstums hat.

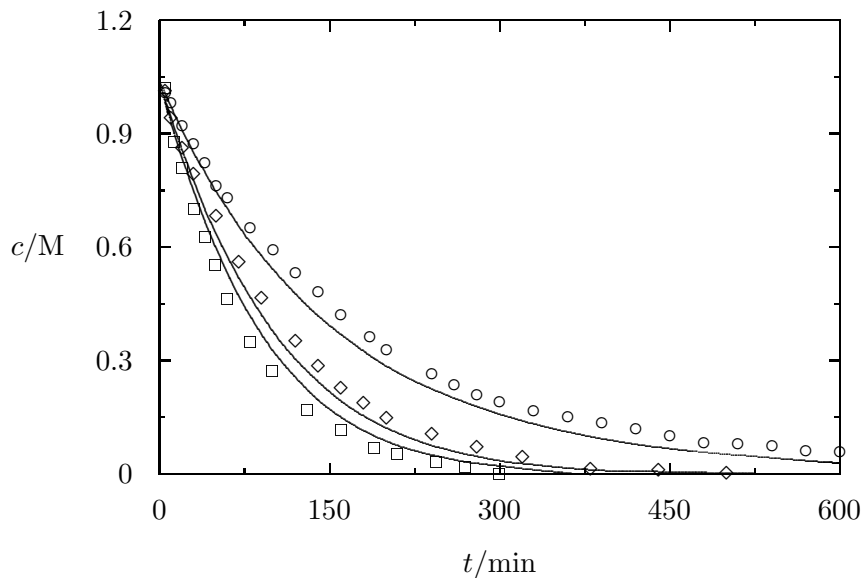
### Kinetik der Polymerisation

Wie bei den zuvor beschriebenen Systemen auch, wurde für eine Reihe von Versuchen die Abhängigkeit des Monomerumsatzes von der Reaktionszeit mit Hilfe eines Dilatometers bestimmt. Abbildung 3.41 zeigt die aufgenommenen Zusammenhänge für die Versuche 1 bis 3 aus der Tabelle 3.12, bei denen mit die Anfangskonzentration des Tritylborats stets 1.00 mM betrug und der Gehalt an Enolat variiert wurde; Abbildung 3.42 stellt dagegen die entsprechenden Funktionen für die Ansätze 3, 4 und 5 dar, bei denen mit einem konstanten Überschuß der Enolat-Komponente im Bezug auf das Borat gearbeitet wurde.



**Abbildung 3.41:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **14** und **6**. Die durchgezogenen Linien stellen simulierte Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.2,  $[6] = 1.00 \text{ mM}$ .

$\square$  :  $[14] = 5.00 \text{ mM}$ ,  $\diamond$  :  $[14] = 4.00 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[14] = 3.00 \text{ mM}$ .



**Abbildung 3.42:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **14** und **6**. Die durchgezogenen Linien stellen simulierte Funktionen dar. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.12,  $[14] - [6] = 2.00 \text{ mM}$ .

$\square$  :  $[6] = 2.00 \text{ mM}$ ,  $\diamond$  :  $[6] = 1.50 \text{ mM}$ ,  $\circ$  :  $[6] = 1.00 \text{ mM}$ .

Die Graphen beschreiben einen Verlauf, wie er bereits bei den anderen Enolat-Systemen zu beobachten war. So ist die Reaktion nicht durch eine Induktionsperiode charakterisiert, was darauf deutet, daß die aktive Spezies direkt im Reaktionsgemisch vorliegt. Des weiteren ist die Geschwindigkeit der Reaktion sowohl von der Anfangskonzentration an Tritylborat als auch von der Höhe des Enolat-Überschusses abhängig. Im Vergleich zum zuvor untersuchten System, bei dem das Chlorenolat mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden zum Einsatz kam, ist die Geschwindigkeit der Polymerisation jedoch deutlich niedriger.

### Modellierung der Polymerisation

Die mit  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  initiierte Polymerisation von MMA wurde in der gleichen Art und Weise wie die zuvor untersuchten Systeme mit Hilfe des Softwarepaketes PREDICI modelliert.

Obwohl sämtliche Ergebnisse der Polymerisationsversuche darauf hindeuten, daß die Einführung der die Cyclopentadienylliganden verbrückenden Gruppe keinen Einfluß auf den Mechanismus der Reaktion hat, wurde auch hier zunächst geprüft, inwieweit einfache Modelle auf das untersuchte System anwendbar sind. Mit Hilfe einer einfachen Wachstums- und Abbruchreaktion läßt sich das Reaktionsgeschehen jedoch nur unzureichend beschreiben.

Demgegenüber ist auch dieses Mal erst der bimetallische Mechanismus in der Lage, die Abhängigkeit des Monomerumsatzes von der Reaktionszeit zu beschreiben, die mittleren Molmassen sowie die Dispersionsindizes annähernd richtig zu berechnen und die GPC-Spektren zu erklären. Das der Modellierung zugrundeliegende Reaktionsschema und das verwendete Differentialgleichungssystem ist analog zu den in Kapitel 3.3 aufgeführten.

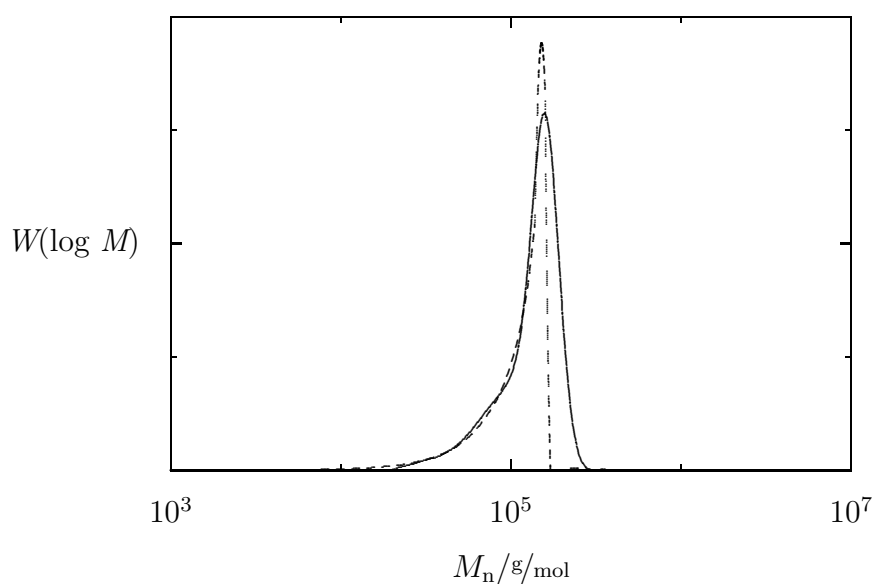
In den Abbildungen 3.41 und 3.42 wurden bereits die experimentell aufgenommenen Zusammenhänge zwischen Reaktionszeit und Monomerumsatz mit den theoretischen Funktionen verglichen. Die Beschleunigung der Polymerisation durch höhere Enolatüberschüsse sowie durch höhere Boratkonzentrationen erklärt das Modell korrekt. Tabelle 3.16 stellt die berechneten Werte der mittleren Molmassen und der Dispersionsindizes den experimentellen Ergebnissen gegenüber, und Abbildung 3.43 zeigt schließlich, daß das Modell auch in der Lage ist, die GPC-Spektren der Produkte zuverlässig zu erklären.



**Tabelle 3.16:** Vergleich der experimentell ermittelten mittleren Werte für  $M_{n,\text{exp}}$  und  $D_{\text{exp}}$  für die Polymerisation von MMA mit  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**)<sup>a</sup> mit den berechneten Daten ( $M_{n,\text{theo}}$  und  $D_{\text{theo}}$ )<sup>b</sup>.

Versuch	[ <b>15</b> ] / mM	[ <b>6</b> ] / mM	$M_{n,\text{exp}}$ / g/mol	$D_{\text{exp}}$	$M_{n,\text{theo}}$ / g/mol	$D_{\text{theo}}$
1	5.00	1.00	38 200	1.13	38 000	1.17
2	4.00	1.00	55 900	1.20	56 000	1.24
3	3.00	1.00	93 500	1.34	93 000	1.32
4	3.50	1.50	89 700	1.21	90 000	1.17
5	4.00	2.00	98 100	1.19	98 000	1.12

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}] = 1.04\text{ M}$ . <sup>b</sup>Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe des Simulationsmodells aus Abbildung 3.36 unter Verwendung der in Tabelle 3.17 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet.



**Abbildung 3.43:** Vergleich eines typischen GPC-Spektrums mit der entsprechenden theoretischen Funktion.

**Tabelle 3.17:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten.<sup>a</sup>

Konstante	Initiatorsystem: <b>14</b> und <b>6</b>	Initiatorsystem: <b>10</b> und <b>6</b>	$k_{14+6}/k_{10+9}$
$k_2$	$2.5 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$2.7 \cdot 10^{-3}$ 1/min	0.92
$k_4$	$1.3 \cdot 10^4$ L/min mol	$9.6 \cdot 10^3$ L/min mol	1.33
$k_5$	$2.2 \cdot 10^1$ L/min mol	$8.0 \cdot 10^1$ L/min mol	0.28
$k_6$	$5.1 \cdot 10^{-3}$ 1/min	$4.1 \cdot 10^{-3}$ 1/min	1.24

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ .

In Tabelle 3.17 sind die Zahlenwerte für die angepaßten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, die für die durchgeführten Berechnungen verwendet wurden. Des weiteren sind dort, zum Vergleich, die im Rahmen der letzten Versuchsreihe, bei der das Enolat mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden zum Einsatz kam, ermittelten Werte angegeben.

Wie bereits oben beschrieben, wird auch an dieser Stelle deutlich, daß die Verbrückung der Cyclopentadienylliganden die Geschwindigkeit des Kettenwachstums beeinflusst. Der erste Schritt wird beschleunigt, der zweite jedoch drastisch verlangsamt. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, daß die Ablösung des kationischen Restes vom bimetallischen Intermediat des Wachstumsschrittes durch die eingeführte Brücke erschwert wird.

### Fazit

Es konnte gezeigt werden, daß das untersuchte neutrale Chlorzirconocenolat,  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  alleine nicht in der Lage ist, MMA zu polymerisieren. Des weiteren ist die Brücke nicht imstande, das Kettenwachstum nach dem bimetallischen Mechanismus zu verhindern. Ihre Einführung führt allerdings dazu, daß die Polymerisation deutlich langsamer vonstatten geht.

### 3.5 Polymerisation von MMA mit

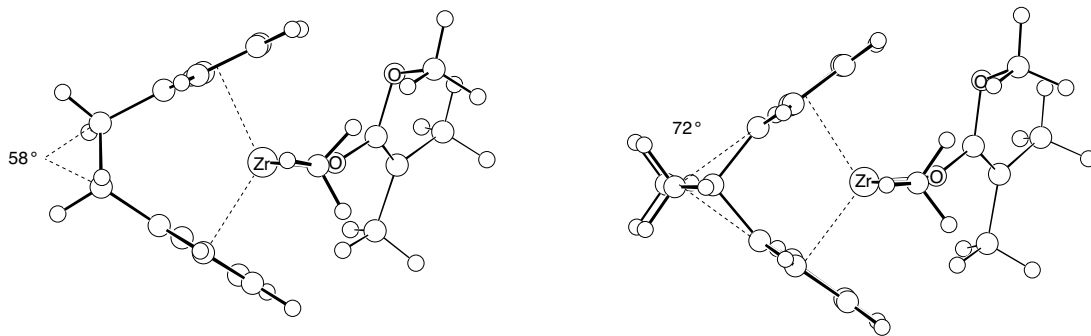


Das neutrale Chlorzirconocenolat  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  ist, wie gezeigt, nicht in der Lage, MMA in Abwesenheit weiterer Komponenten zu polymerisieren. Die Einführung der verbrückenden Gruppe führte also nicht dazu, daß ein Kettenwachstum auf der Grundlage des monometallischen Mechanismus einsetzt. Des weiteren ist die Brücke auch nicht imstande, die Polymerisation nach dem bimetalischen Mechanismus zu verhindern. Aufgrund dessen stellte sich nun die Frage, welche weitere Veränderung des Ligandengerüsts den monometallischen Wachstumsmechanismus fördern könnte.

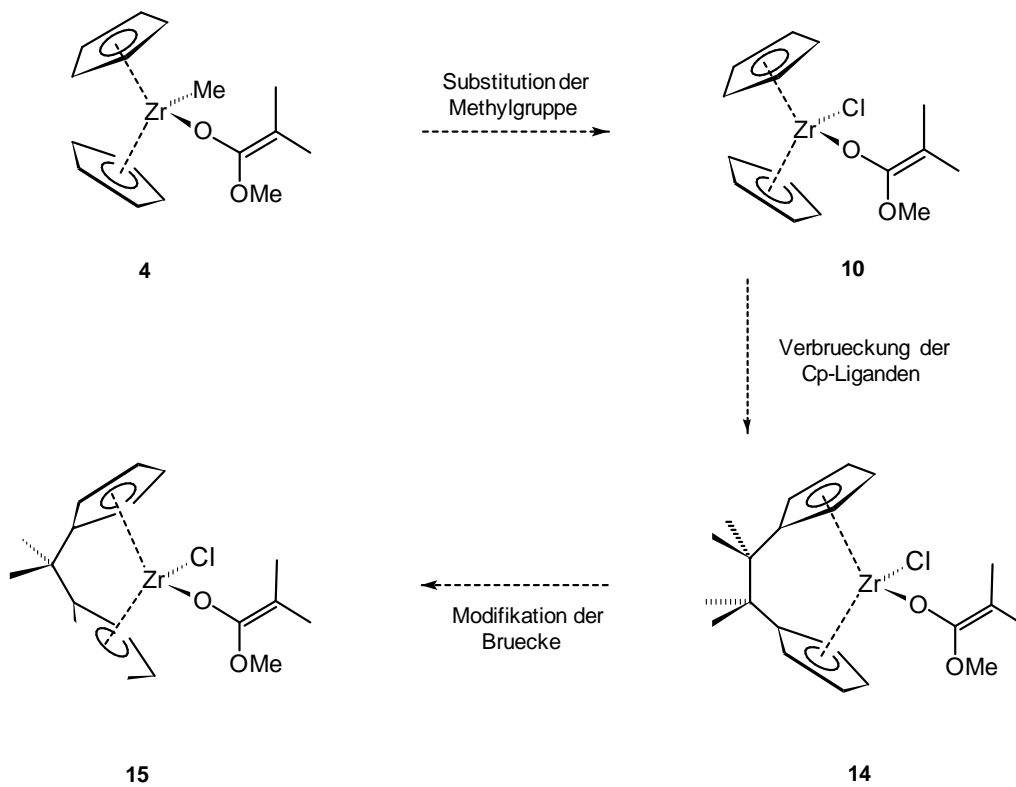
Ist der Grund dafür, daß die untersuchten Enolate MMA nicht nach einem monometallischen Mechanismus polymerisieren, vielleicht darin zu suchen, daß die sterische Abschirmung des Zentralatoms zu groß ist? Im Rahmen des berechneten monometallischen Mechanismus nähert sich nämlich ein Monomerteilchen einem neutralen Enolat, dessen Zentralatom durch die Cyclopentadienylgruppen und die beiden  $\sigma$ -gebundenen Liganden abgeschirmt wird. Das Produkt der Anlagerung ist demnach ein fünffach koordiniertes Zirconocen. Dagegen erfolgt die Anlagerung eines MMA-Moleküls bei dem bimetalischen Prozeß stets an eine kationische Spezies unter Verdrängung eines komplexierten Restes. Das Produkt wird hier schließlich nur von vier Liganden umgeben.

Durch eine geeignete Verknüpfung der Cyclopentadienylliganden sollte sich die sterische Abschirmung des Zirconiums reduzieren lassen, so daß dem eintretenden Monomer mehr Platz am Metallatom zukommt. Sustmann et al. berechneten Strukturen verschiedener Enolate mit unterschiedlichen Brücken. Nach ihren Rechnungen vergrößert sich der Winkel zwischen den Cyclopentadienylliganden von  $50^\circ$  im unverbrücktem auf  $58^\circ$  im ethylen- bzw.  $72^\circ$  im isopropylidenverbrückten Enolatkomplex.<sup>54</sup> Abbildung 3.44 zeigt die berechneten Strukturen der beiden zuletzt genannten Verbindungen.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde als nächstes die Polymerisation von MMA mit einem neutralen Chlorzirconocenolat untersucht, bei dem die Cyclopentadienylliganden statt mit einer Tetramethylethylen- mit einer Isopropylidengruppe verknüpft sind (Abbildung 3.45).



**Abbildung 3.44:** Berechnete Strukturen verschiedener Zirconocene nach Sustmann et al.<sup>54</sup>

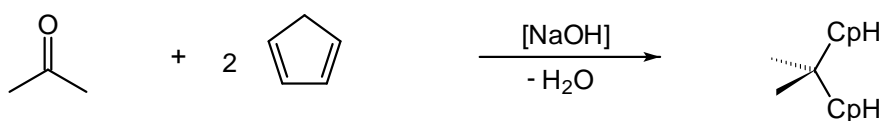


**Abbildung 3.45:** Untersuchte Zirconocenenolate.

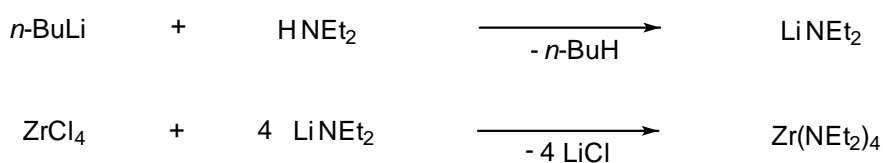
### Darstellung des Initiators

Die Darstellung des neutralen Chlorenolats  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte im Rahmen einer vierstufigen konvergenten Synthese (Abbildung 3.46). Dazu wurde zunächst das Ligandensystem durch die Umsetzung von Cyclopentadien

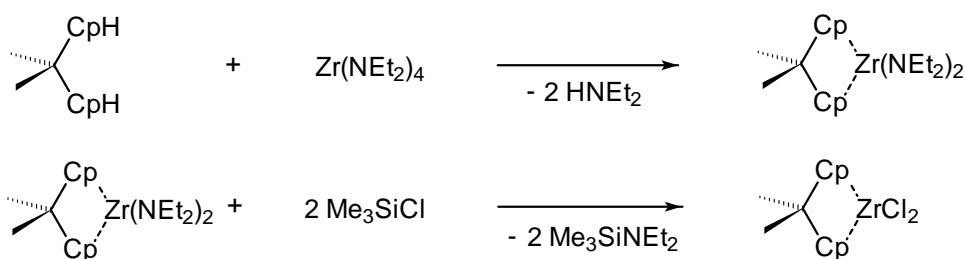
#### 1. Stufe



#### 2. Stufe



#### 3. Stufe



#### 4. Stufe

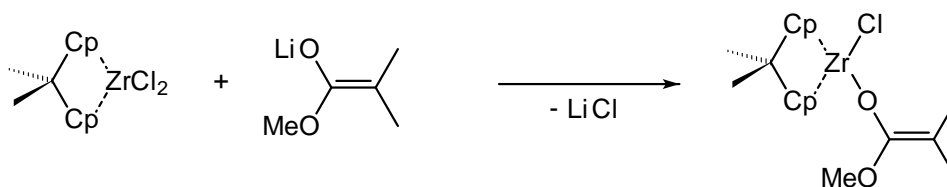


Abbildung 3.46: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

mit Aceton hergestellt. Das erhaltene 2,2-Cyclopentadien-propan wurde dann mit Tetra-(N,N-Diethylamino)-zirconium und Trimethylsilylchlorid zum entsprechenden Zirconocendichlorid umgesetzt. Das Tetraamid wurde zuvor erhalten, indem Zirconiumtetrachlorid mit N,N-Diethylamino-lithium zur Reaktion gebracht wurde. Die Synthese der Zielverbindung erfolgte schließlich durch die Umsetzung des Zirconocendichlorids mit dem entsprechenden Lithiumenolat. Die Darstellung des Initiators wird ausführlich im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

### **Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$**

Eine Reihe von Polymerisationsversuchen zeigte, daß auch das isopropylidenverbrückte neutrale Chlorzirconocenolat **15** alleine nicht in der Lage ist, die Polymerisation von MMA zu initiieren. Es wurden Versuche in Toluol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran durchgeführt, sowohl bei 0°, 25° als auch bei 40°C. Die Enolatkonzentration betrug stets 5.00 mM, die des Monomers 1.04 M. Bei keinem Experiment bildete sich PMMA.

### **Polymerisation von MMA mit $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ und $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$**

Wie auch bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit den anderen Chlorzirconocenolenaten führte erst der Zusatz von Tritylborat dazu, daß es zur Bildung von PMMA kam. Polymerisationsaktiv ist diese Mischung aber nur, wenn die Anfangskonzentration des Enolats deutlich höher ist als die des Borats. Zudem wurde eine Polymerisation nur in Toluol, nicht aber in Methylenchlorid beobachtet. In Tabelle 3.18 sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche zusammengefaßt.

Bei den Versuchen 1 bis 3 wurde stets mit einer Anfangskonzentration an Tritylborat von 1.00 mM gearbeitet und der Gehalt an Enolat variiert, während bei den Ansätzen 3 bis 5 der Überschuß an Enolat konstant 3.00 mM betrug und bei unterschiedlichen Konzentrationen an Tritylborat gearbeitet wurde. Des weiteren sind in der Tabelle die Ergebnisse zweier Versuche aufgeführt, bei denen statt bei 0 bei 20°C gearbeitet wurde.

**Tabelle 3.18:** Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) und  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**15**).<sup>a</sup>

Versuch	[ <b>15</b> ]/mM	[ <b>6</b> ]/mM	$X/\%$ <sup>b</sup>	$M_n/\text{g/mol}$	$M_w/M_n$	$A/\%$ <sup>c</sup>
1 <sup>d</sup>	8.00	1.00	10.1	70 900	2.04	2.1
2 <sup>d</sup>	6.00	1.00	6.3	65 000	2.54	2.0
3 <sup>d</sup>	4.00	1.00	2.0	67 400	2.86	1.0
4 <sup>d</sup>	4.50	1.50	3.5	89 400	2.60	1.3
5 <sup>d</sup>	5.00	2.00	3.7	91 200	2.55	1.3
6 <sup>e</sup>	6.00	1.00	5.2	42 600	3.84	2.5
7 <sup>e</sup>	8.00	1.00	5.9	48 300	3.86	1.8

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol, Reaktionszeit = 5 h,  $[\text{MMA}] = 1.04 \text{ M}$ . <sup>b</sup> $X$  = Auswaage Polymer / Einwaage Monomer. <sup>c</sup> $A = ([\text{MMA}] \cdot X \cdot M_{\text{MMA}}) / (([\mathbf{15}] - [\mathbf{6}]) \cdot M_n)$ . <sup>d</sup> $T = 0^\circ\text{C}$ , <sup>e</sup> $T = 20^\circ\text{C}$ .

Bei keinem Versuch wurden innerhalb von fünf Stunden mehr als zehn Prozent des eingesetzten Monomers umgesetzt. Längere Reaktionszeiten führten nicht zu einer Erhöhung der Polymerausbeute. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist im Vergleich zu den anderen Enolat-Systemen sehr viel niedriger. Dies hängt vor allem damit zusammen, daß der Anteil der aktiven Initiatorteilchen hier sehr viel kleiner ist ( $A = 1 - 2\%$ ). Zudem ist mit einer verhältnismäßig schnellen Abbruchreaktion zu rechnen.

Es bildeten sich Polymere mit einer mittleren Molmasse von 40 000 bis 90 000 g/mol und einem Dispersionsindex von 2 bis 3. Im Gegensatz zum zuvor untersuchten Verfahren waren die Ergebnisse dieser Versuchsreihe nur schwer reproduzierbar. Dies ist insbesondere auf die niedrige Aktivität des Systems und die damit verbundenen geringen Polymerausbeuten zurückzuführen. Aufgrund dessen sollen hier auch keine konkreten Tendenzen zwischen den gewählten Reaktionsbedingungen und den Ergebnissen der Polymerisation aufgezeigt werden.

Eindeutig zeigt sich aber, daß die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu Folge hat, daß der Umsatz an Monomer abnimmt und sich Polymere mit einer noch breiteren Molmassenverteilung bilden. Es wurden auch Versuche bei  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt, bei denen es jedoch nicht zur Bildung von PMMA kam.

**Tabelle 3.19:** Pentadenverteilung des mit  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**15**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) hergestellten Poly(methylmethacrylat)s.<sup>a</sup>

Pentade	Anteil / % Initiatorsystem: <b>15</b> und <b>6</b>	Anteil / % Initiatorsystem: <b>10</b> und <b>6</b>	Anteil / % berechnet <sup>b</sup>
<i>mrrrm</i>	2.5	3.1	2.2
<i>mrrr</i>	19.3	21.4	19.8
<i>rrrr</i>	45.6	37.5	45.2
<i>mmrm</i> + <i>rmmr</i>	5.3	6.9	5.3
<i>rmrr</i> + <i>mmrr</i>	23.4	27.2	24.2
<i>mmmm</i>	0.0	0.0	0.1
<i>mmmr</i>	1.8	1.1	1.0
<i>rmmr</i>	2.1	2.8	2.2

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Lösemittel = Toluol,  $T = 0^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Berechnet nach der Bernoulli-Statistik mit  $R_r = 0.82$ .

### Mikrotaktizität der Polymere

Das gebildete PMMA ist überwiegend syndiotaktisch aufgebaut. In Tabelle 3.19 ist die mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Pentadenverteilung aufgeführt. Zum Vergleich sind dort weiterhin die Werte für das zuvor untersuchte System angegeben.

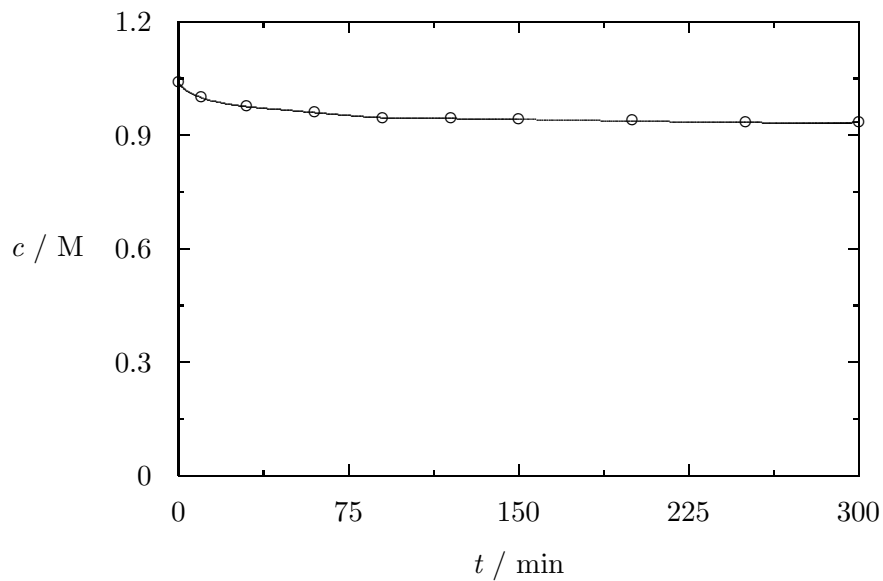
Die Pentadenverteilung läßt sich auch in diesem Fall mit der Bernoulli-Statistik beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich eine syndiotaktische Diade ausbildet beträgt hier 82%; wohingegen sie bei den zuvor untersuchten Systemen 78% betrug.

### Kinetik der Reaktion

Abbildung 3.47 zeigt einen exemplarischen Graphen für das aufgenommene Monomerkonzentration/Zeit-Verhalten. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird die Funktion jedoch nur qualitativ beschrieben.

So zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion schon in deren Anfangsphase deutlich abnimmt. Bereits nach etwa zwei Stunden mündet der Graph der Funktion in ein Plateau und signalisiert, daß kein weiteres MMA mehr umgesetzt wird





**Abbildung 3.47:** Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Reaktionszeit für die Polymerisation von MMA mit **15** und **6**. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 3.18,  $[\mathbf{15}] = 8.00 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 1.00 \text{ mM}$ .

### Fazit

Im Rahmen dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, daß das neutrale Chlorzirconocenolat,  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  alleine nicht in der Lage ist, MMA zu polymerisieren. In Gegenwart von Tritylborat wird dagegen PMMA gebildet. Diese Mischung ist jedoch nur sehr schwach aktiv.

# Kapitel 4

## Ergebnisdiskussion

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren die Ergebnisse der Versuche zur Polymerisation von Methylmethacrylat mit Dimethylzirconocen und Tritylborat.<sup>53</sup> Mit einer Mischung dieser beiden Komponenten läßt sich syndiotaktisch-reiches PMMA herstellen, das eine mittlere Molmasse von etwa 200 000 g/mol und einen Dispersionsindex von 1.5 bis 1.7 aufweist. Der Polymerisationsgrad und die Molmassenverteilung des entstehenden Polymers sind dabei weitestgehend unabhängig von der Konzentration der Initiatorbestandteile. Ein weiteres Merkmal dieses Systems ist die Tatsache, daß die Reaktion durch eine Induktionsperiode charakterisiert ist. Deren Länge ist nur vom Anfangsgehalt an Tritylborat abhängig und nicht von dem des Zirconocens.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verfahren modelliert. Dabei zeigte sich, daß sich das Reaktionsgeschehen *nicht* mit einem Mechanismus beschreiben läßt, bei dem bestimmte Zirconocenspezies *alleine* als polymerisationsaktive Teilchen auftreten. Vielmehr mußte das Kettenwachstum mit einem zweistufigen Mechanismus beschrieben werden um zu einer guten Anpassung der theoretischen Funktionen an die experimentellen Daten zu gelangen. Dieser sieht vor, daß an der Polymerisation sowohl ein neutrales Methylzirconocenenolat als auch ein Zirconocen-kation beteiligt ist. Im ersten Schritt erfolgt die Addition des Enolatrestes an ein Monomermolekül, welches zuvor von einem Kation komplexiert wurde. Dabei wird die neue C,C-Bindung geknüpft, und die Metallatome tauschen ihre Ladung untereinander aus. Es bildet sich ein bimetallisches Intermediat, welches durch die Ablösung des kationischen Restes mittels eines weiteren MMA-Moleküls aufge-

löst wird. Am Ende dieser Reaktionsfolge bilden sich erneut ein Zirconocen-kation und ein neutrales Zirconocenenolat, wobei der Enolatrest um eine Monomereinheit verlängert wurde.

Die Bildung des neutralen Enolats wurde durch eine zweistufige Initiierung erklärt. Demnach wandelt sich zunächst ein Komplex aus Zirconocen-kation und MMA in ein kationisches Enolat um, welches dann durch überschüssiges Dimethylzirconocen in das neutrale überführt wird.

Mit Hilfe dieses Modells, welches außerdem noch eine unimolekulare Abbruchreaktion beinhaltet, ist es möglich, die Polymerisation von MMA mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  einwandfrei zu beschreiben. Das gilt sowohl für die Kinetik der Reaktion als auch für die Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Monomerumsatz. Ferner erlaubt das Modell die Berechnung der mittleren Molmassen sowie der Dispersionsindices der sich bildenden Polymere.

Aufgrund der bei der Modellierung gewonnenen Erkenntnisse wurde als nächstes die Polymerisation von Methylmethacrylat mit dem neutralen Zirconocenenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  untersucht. Ziel war es, das komplexe Reaktionssystem des zuvor modellierten Verfahrens wesentlich zu vereinfachen. Da das Enolat direkt am Kettenwachstum beteiligt ist, sollte dessen Verwendung dazu führen, daß die Polymerisation ohne Induktionsperiode startet, sobald Zirconocen-kationen im Reaktionsgemisch gegenwärtig sind.

Es zeigte sich, wie erwartet, daß das Enolat alleine nicht polymerisationsaktiv ist, wohingegen bei Anwesenheit von Methylzirconocen-kationen eine schnelle Umsetzung des Monomers beobachtet wurde. Der Polymerisationsgrad der dabei gebildeten Polymere ist von der Anfangskonzentration des Enolats abhängig, nicht aber von dem Gehalt an Zirconocen-kationen. Auffällig ist weiterhin, daß PMMA mit einer sehr engen Molmassenverteilung mit einem Dispersionsindex von teilweise unter 1.05 erhalten wurde.

Die Reaktion besitzt nun tatsächlich keine Induktionsperiode mehr, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die für das Kettenwachstum verantwortlichen Teilchen schon zu Beginn der Polymerisation im Reaktionsgemisch gegenwärtig sind. Die Geschwindigkeit des Monomerverbrauchs ist eine Funktion sowohl der Enolat- als auch der Kationenkonzentration.

Weiterhin wurde beobachtet, daß die Pentadenverteilung des gebildeten Polymeren der entspricht, die für das mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  hergestellte PMMA gefunden wurde.

All dies läßt sich wiederum vortrefflich mit dem bimetallichen Mechanismus erklären, wohingegen einfachere Modelle an der Beschreibung der Reaktion scheitern. So konnten die Konzentrations-/Zeit-Funktionen für das MMA erfolgreich simuliert, die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von dem Monomerumsatz richtig wiedergegeben und die mittleren Molmassen sowie die Dispersionsindices der sich bildenden Polymere zuverlässig berechnet werden.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Elementarschritte stimmen weitestgehend mit denen überein, die im Rahmen der Modellierung der mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  initiierten Polymerisation berechnet wurden. Daher kann davon ausgegangen werden, daß das Enolatsystem tatsächlich einen Ausschnitt des zuvor untersuchten Verfahrens darstellt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde versucht, ein System zu finden, bei dem das eingesetzte Monomer auf eine andere Art und Weise umgesetzt wird. Der Grund dafür war, daß sich mit dem Methylzirconocenolat zwar vortrefflich der Polymerisationsgrad einstellen läßt, jedoch die Steuerung der Taktizität nicht möglich sein sollte. Schließlich befindet sich der Ort der Knüpfung der neuen C,C-Bindung nicht in der direkten Umgebung der Metallatome, so daß die Geometrie der Liganden nur eine untergeordnete Rolle bei der Ausrichtung der Reaktionspartner im Übergangszustand des Polymerisationsprozesses haben sollte.

Es gibt eine Reihe von theoretischen Rechnungen aus dem Arbeitskreis Sustainmann, die auf solche alternativen Reaktionswege hinweisen. Dabei übernimmt entweder ein kationisches oder ein neutrales Enolat die Rolle der wachstumsaktiven Spezies. Auch der bimetalliche Ablauf wurde ausführlich studiert. Die Rechnungen zeigten, daß die Aktivierungsenergie für die Polymerisation nach dem monometallichen Mechanismus weitaus höher sein sollte als für die nach dem bimetallichen. Die Arbeiten deuteten jedoch darauf hin, daß die Energiebarriere des monometallichen Prozesses durch eine geeignete Substitution am Metallzentrum deutlich gesenkt werden könnte. Geeignete Substitution bedeutet hier zum Beispiel den Austausch der  $\sigma$ -gebundenen Methylgruppe durch einen stark elektronegativen Rest.

Aufgrund dessen wurde als nächstes die Polymerisation von MMA mit dem neutralen Chlorzirconocenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  untersucht. Eine Alternative wäre gewesen, kationische Enolate auf ihre Eignung als Initiatoren zu überprüfen. Der „neutrale“ Weg wurde jedoch dem kationischen vorgezogen, da hier der schwer zu erfassende Einfluß des Gegenions nicht berücksichtigt werden muß.

Es zeigte sich, daß das Chlorenolat alleine nicht in der Lage ist, MMA zu polymerisieren. Im Gegensatz dazu läßt sich die Bildung von PMMA beobachten, wenn dem Reaktionsgemisch Tritylborat zugesetzt wird. Dies gilt allerdings nur, wenn der Anfangsgehalt an Enolat größer ist als der des Borats. Mit dieser Mischung lassen sich Polymere mit einer mittleren Molmasse von bis zu 100 000 g/mol und einem Dispersionsindex von etwa 1.1 herstellen. Der Polymerisationsgrad ist dabei nur von der Höhe des Enolatüberschusses und nicht von der absoluten Konzentration der Initiatorbestandteile abhängig.

Kinetische und NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, daß auch in diesem System der bimetallische Mechanismus für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Im Vergleich zu den Methylzirconocenen ist die Reaktion jedoch deutlich langsamer. Ein monometallischer Polymerisationsprozeß konnte mit dem neutralen Chlorenolat also nicht in Gang gebracht werden.

Daher wurde als nächstes ein neutrales Chlorenolat untersucht, dessen Cyclopentadienylliganden über eine Tetramethylethylen-Einheit miteinander verknüpft waren. Nach Sustmann et al. sollte die Einführung der verbrückenden Gruppe zu einer weiteren Absenkung der Aktivierungsenergie für den Prozeß der C,C-Bindungsknüpfung im Rahmen des monometallischen Prozesses führen.

Doch auch hier zeigte sich, daß nur in Gegenwart von Tritylborat eine Initiierung der Polymerisation stattfindet. Sämtliche Merkmale der Reaktion sind wiederum mit dem bimetallischen Mechanismus vereinbar, selbst die Tatsache, daß die Polymerisation von MMA mit  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  deutlich langsamer ist als die, bei der das Chlorzirconocen mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden zum Einsatz kam. Schließlich wird der als Intermediat gebildete bimetallische Komplex im zweiten Schritt des Kettenwachstums aufgelöst, indem ein Monomerteilchen den kationischen Zirconocenrest angreift. Durch die Ethylenbrücke wird das Metallzentrum jedoch sterisch abgeschirmt, so daß

das Zirconium für das angreifende MMA-Teilchen schwerer zu erreichen ist, was dementsprechend zu der Verlangsamung der Reaktion führt.

Trotzdem wurde das eingesetzte Monomer vollständig umgesetzt. Es bildeten sich Polymere mit einer mittleren Molmasse von bis zu 100 000 g/mol, wobei der Polymerisationsgrad wiederum nur von der Höhe des Enolatüberschusses abhängt. Der Dispersionsindex des gebildeten PMMA lag bei 1.1 bis 1.3.

Schließlich wurde noch ein neutrales Chlorenolat auf seine Polymerisationsaktivität hin überprüft, deren Cyclopentadienylliganden über eine Isopropyliden-Brücke miteinander verknüpft sind. Ziel dieser Untersuchungen war es, den monometallischen Mechanismus zu fördern, indem der Öffnungswinkel zwischen den beiden Cyclopentadienylresten vergrößert wird. Doch auch dieses Enolat ist nicht in der Lage, MMA alleine zu polymerisieren.

Im Gegensatz zu den anderen Enolaten verhält es sich auch äußerst inaktiv, wenn dem Reaktionsgemisch Tritylborat zugesetzt wird. Bei allen Versuchen wurde nur ein geringer Anteil des eingesetzten Monomers umgesetzt. Dabei bildeten sich Polymere mit einer mittleren Molmasse von etwa 80 000 g/mol und einer breiten Molmassenverteilung ( $M_w/M_n = 2.0 - 3.0$ ). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß durch die größere Steifheit des Ligandengerüsts die Auflösung des Intermediates im Rahmen des bimetallichen Mechanismus sehr stark gehemmt wurde.

Diese Arbeit zeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe von Zirconocenolaten PMMA mit einer definierten mittleren Molmasse und einem sehr niedrigen Dispersionsindex zu synthetisieren. Neben den Methylzirconocenolaten mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden eignen sich dazu auch die entsprechenden Chlorzirconocenolate. Vorteil der zuletzt genannten Verbindung ist es, daß der präparative Aufwand zur Darstellung des Initiators vergleichsweise gering ist. Das Reaktionsgeschehen läßt sich einwandfrei mit einem bimetallichen Mechanismus beschreiben, bei dem am Wachstumsschritt sowohl ein neutrales Zirconocenolat als auch ein Zirconocenokation beteiligt sind.

Weiterhin belegt diese Arbeit, daß die untersuchten neutralen Enolate nicht in der Lage sind, als wachstumsaktive Spezies im Rahmen eines monometallischen Mechanismus zu agieren.

Dies ist auch ein Grund dafür, daß die angestrebte Steuerung der Mikrotaktizität des sich bildenden Polymers nicht erreicht werden konnte. Denn die Struktur des Ligandengerüsts besitzt nur einen untergeordneten Einfluß auf die Stereochemie des Wachstumsschrittes, wenn der Polymerisation der bimetallische Mechanismus zugrunde liegt. So führte weder die Substitution der  $\sigma$ -gebundenen Methylgruppe durch einen Chlorsubstituenten, noch die Verbrückung der Cyclopentadienylliganden durch eine Ethylen-Gruppe zu einer Veränderung der Pentadenverteilung im entstehenden Polymer. Erst durch die Einführung der Isopropylidenbrücke kam es dazu, daß sich PMMA mit einem geringfügig höheren Anteil an syndiotaktischen Einheiten bildete.

Doch in allen Fällen läßt sich die Pentadenverteilung mit Hilfe der Bernoulli-Statistik beschreiben. Dies deutet darauf hin, daß die Stereochemie des Kettenwachstums lediglich durch die Orientierung der zuletzt eingebauten Monomereinheit beeinflußt wird. Aufgrund dessen sollten auch analoge Systeme nicht dazu geeignet sein, hochgradig syndio- bzw. isotaktisches Poly(methylmethacrylat) herzustellen.

Abbildung 4.1 stellt noch einmal den „roten Faden“ dieser Arbeit graphisch dar.

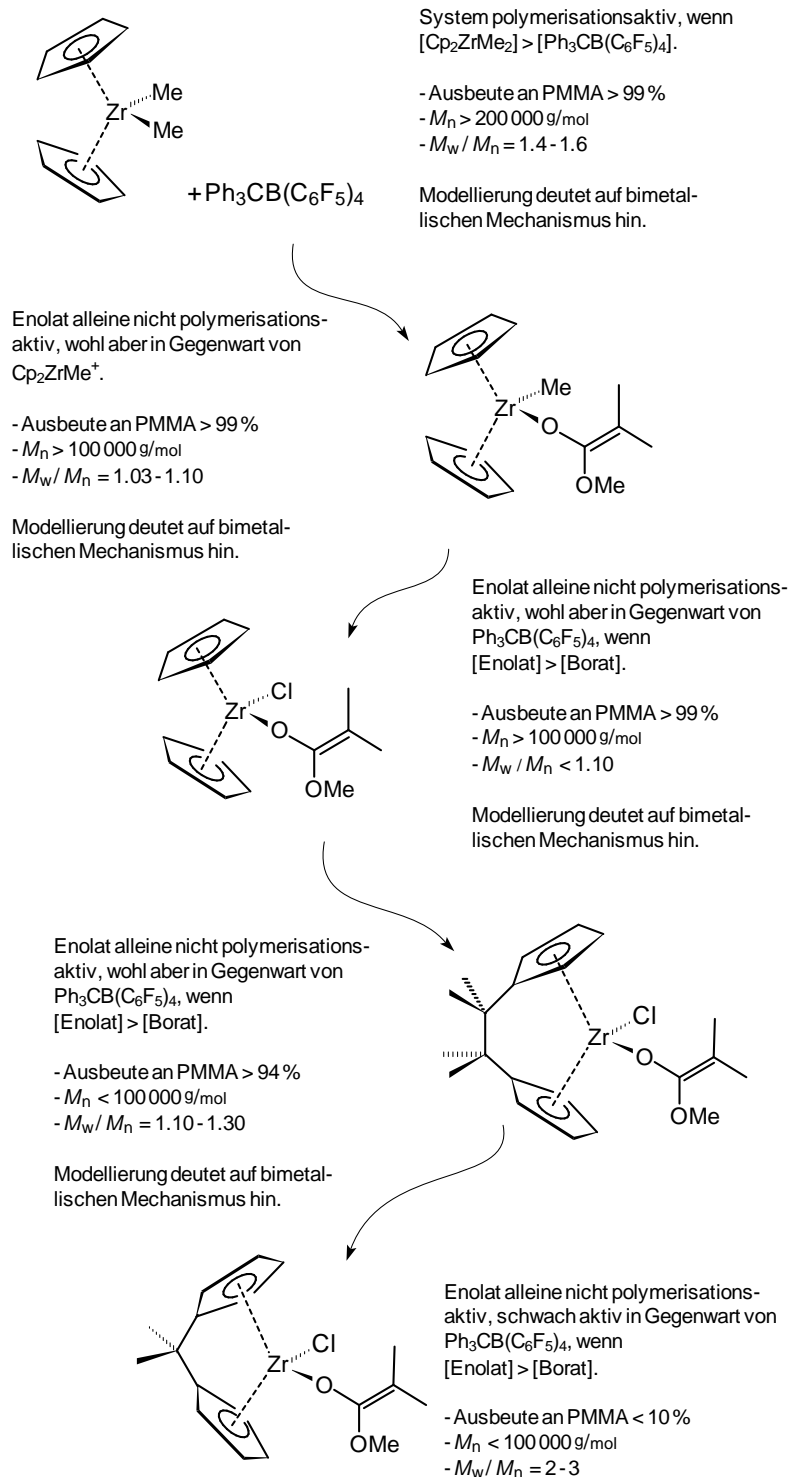


Abbildung 4.1: Der „rote Faden“ dieser Arbeit.



# Kapitel 5

## Ausblick

Die Polymerisation von Methylmethacrylat mit Dimethylzirconocen und Tritylborat verläuft nach einem bimetalischen Mechanismus. Diese Behauptung läßt sich mit einer Reihe von experimentellen Ergebnisse belegen und darf als gesichert angesehen werden. Insbesondere die Versuche zur Polymerisation von MMA mit dem Methylzirconocenenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  unterstützen diese These.

Der gleiche Mechanismus ist auch für das Kettenwachstum verantwortlich, wenn ein Gemisch aus dem Chlorzirconocenenolaten  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  und Tritylborat zu Initiierung der Reaktion eingesetzt wird. Auch diese Aussage läßt sich durch experimentelle Ergebnisse untermauern.

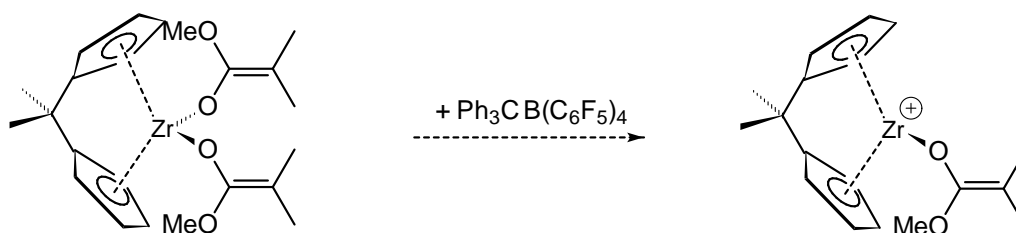
Diese Arbeit zeigt aber auch, daß neutrale Zirconocenenolate nicht in der Lage sein sollten, MMA auf eine andere Art und Weise umzusetzen. So wurden Methyl- und Chlorzirconocenenolate mit unterschiedlichen Ligandensystemen untersucht. Keine dieser Verbindungen konnte das eingesetzte Monomer alleine polymerisieren.

Im nachhinein scheint der „kationische Weg“ der zu sein, der es ermöglicht, MMA nach einem monometalischen Mechanismus umzusetzen. So veröffentlichten Frauenrath, Keul und Höcker 2001 experimentelle Ergebnisse, nach denen sich mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  syndiotaktisch-reiches und mit  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  hochgradig isotaktisches PMMA synthetisieren läßt.<sup>52</sup> Die Autoren gehen davon aus, daß hier ein kationisches Zirconocenenolat für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Nach den Rechnungen von

Sustmann et al. sollte in derartigen Systemen die Aktivierungsenergie für den Prozeß der C,C-Bindungsknüpfung in der gleichen Größenordnung liegen, wie beim monometallischen Mechanismus mit neutralen Enolaten. Jedoch konnte der Einfluß des Gegenions im Rahmen der Rechnungen nicht berücksichtigt werden.

Infolgedessen erscheint es sinnvoll anzunehmen, daß dem Gegenion eine entscheidende Bedeutung zukommt, wenn es darum geht, die Polymerisation zu fördern. Hinsichtlich dessen Rolle gibt es aber noch Aufklärungsbedarf. So existieren in der Literatur teils widersprüchliche Aussagen hinsichtlich der Polymerisationsaktivität bestimmter Zirconocene. So berichteten zum Beispiel Gibson et al., daß  $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  die Polymerisation von MMA initiiert<sup>50</sup>, wogegen Höcker mit  $[\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  die Reaktion nicht starten konnte<sup>51</sup>.

Kationische Zirconocenenolate lassen sich aber auch in situ durch die Umsetzung von Bisenolaten mit starken Lewisäuren herstellen. Wenn diese Spezies also wirklich wachstumsaktiv ist, dann sollte zum Beispiel auch eine äquimolare Mischung aus  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]_2$  und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  in der Lage sein MMA zu polymerisieren (Abbildung 5.1). Es wäre zu erwarten, daß sich mit diesem System Polymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung nach einem monometallischen Mechanismus synthetisieren lassen.



**Abbildung 5.1:** Vorschlag für ein noch zu untersuchendes System.

# Kapitel 6

## Experimentelles

### 6.1 Allgemeines

Bei allen Versuchen wurde mit Hilfe der Schlenk-Technik gearbeitet, um die Produkte vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu schützen. Als Schutzgas kam Argon 5.0 der Firma Messer-Griesheim zum Einsatz, welches zur weiteren Aufreinigung über Oxisorb und Sicapent geleitet wurde.

Die verwendeten Lösemittel Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan sowie Pentan wurden über Natrium getrocknet, Methylenchlorid und Chloroform über Calciumhydrid. Kurz vor ihrer Verwendung wurden die Solventien vom Trockenmittel abdestilliert.

Methylmethacrylat wurde mehrere Tage über Calciumhydrid gerührt und anschließend unter reduziertem Druck destilliert. Es wurde bei 4 °C gelagert, kurz vor den Polymerisationsversuchen mit einer Lösung von Triethylaluminium in Toluol versetzt und vom Trockenmittel abkondensiert.

### 6.2 Analytik

#### 6.2.1 NMR-Chromatographie

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer DRX 500 der Firma Bruker oder mittels des Modells Gemini 200 (200 MHz) der Firma Varian. Die deuterierten Lösemittel wurden vom Chemikalienhandel

Aldrich bezogen und gegebenenfalls auf die übliche Art und Weise von Restfeuchtigkeit befreit (siehe Allgemeines).

Die chemische Verschiebung wurden in  $\delta$ -Werten relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als Referenzsignal diente bei  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nichtdeuterierte Anteil des verwendeten Lösemittels und bei  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren das Signal des Lösemittels.

## 6.2.2 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Analysen wurden mit einer Säulenkombination von Shodex 806, 804 und 802 (Showa Denko, K. K., Tokyo) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Differentialrefraktometer (Modell 5718, Knauer, Berlin). Eluent war Chloroform (p.a., Baker) bei einem Fluß von  $1.0 \text{ mL}/\text{min}$ . Die Proben wurden bei  $30^\circ\text{C}$  vermessen. Zur Kalibrierung diente das PMMA-Standard-Kit der Firma Scientific Polymer-Products, Ontario.

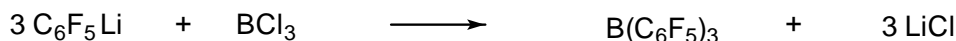
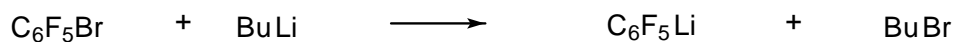
## 6.3 Darstellung der Initiatoren

### 6.3.1 Darstellung von Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

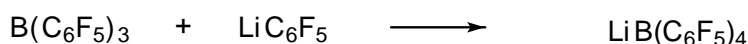
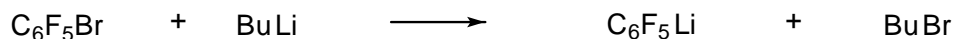
Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat wurde durch eine lineare dreistufige Synthese dargestellt (Abbildung 6.1).

Begonnen wurde mit der Umsetzung von Pentafluorphenylbromid mit *n*-Buthyllithium zu Pentafluorphenyllithium, das dann mit Bortrichlorid in Tris(pentafluorphenyl)boran umgewandelt wurde. In der zweiten Synthesestufe wurde das erhaltene Boran mit weiterem Pentafluorphenyllithium zu Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat umgesetzt. Dessen Reaktion mit Triphenylmethylchlorid führte zur Bildung der Zielverbindung, die mit einer Gesamtausbeute von 18% erhalten werden konnte. Im folgenden werden die einzelnen Synthesestufen detailliert beschrieben.

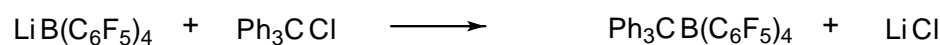
## 1. Stufe



## 2. Stufe



## 3. Stufe

Abbildung 6.1: Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ .**Darstellung von Tris(pentafluorphenyl)boran**

Tris(pentafluorphenyl)boran wurde nach einer Synthesevorschrift von Massey und Park hergestellt.<sup>63</sup>

Zunächst wurden 18.0 g Pentafluorphenylbromid (72.9 mmol) in 600 mL Pentan gelöst und tropfenweise bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 45.5 mL *n*-Buthyllithium-Lösung (1.60 M in Pentan, 72.8 mmol) versetzt. Danach wurde das Gemisch drei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 23.0 mL Bortrichloridlösung (1.00 M in Hexan, 23.0 mmol) innerhalb von sechzig Minuten zugetropft, zwanzig Minuten gerührt und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während der Umsetzung bildete sich ein farbloser Niederschlag an Lithiumchlorid und unlöslichen Nebenprodukten, welcher mit Hilfe einer D4-Fritte abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck vom Lösemitte befreit und der erhaltene farblose Rückstand im Vakuum getrocknet. Zurück blieben 5.30 g der Zielverbindung (10.4 mmol), was einer Ausbeute von 45 % entspricht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta/\text{ppm} = -129.2$  (d, 2F,  $\text{F}_{\text{ortho}}$ ),  $-144.6$  (t, 1F,  $\text{F}_{\text{meta}}$ ),  $-160.6$  (t, 2F,  $\text{F}_{\text{para}}$ ).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{18}\text{F}_{15}\text{B}$  (512): C 42.24; gef.: C 41.96.

### Darstellung von Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat wurde in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Massey und Park synthetisiert.<sup>63</sup>

Hierbei wurden 2.60 g Pentafluorphenylbromid (10.5 mmol) in 100 mL Diethylether gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit 6.55 mL *n*-Buthyllithium-Lösung (1.60 M in Pentan, 10.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt, bevor eine Lösung von 5.30 g Tris(pentafluorphenyl)boran (10.4 mmol) in 50 mL Pentan zugetropft wurde. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere zwei Stunden gerührt. Dabei fiel die Zielverbindung als farbloser Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Sie wurde durch Filtration mit Hilfe einer Glasfritte (D4) vom Reaktionsgemisch abgetrennt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Auswaage an Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)boran betrug 5.50 g (8.02 mmol), was einer Ausbeute von 77 % entspricht.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = -133.6$  (d, 2F, F<sub>ortho</sub>),  $-162.5$  (t, 1F, F<sub>meta</sub>),  $-166.8$  (t, 2F, F<sub>para</sub>).

C,H-Analyse berechnet für C<sub>18</sub>F<sub>15</sub>B (686): C 42.03; gef.: C 42.66.

### Darstellung von Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

Die Darstellung von Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat erfolgte nach einer Vorschrift von Rausch, Chien und Tsai aus dem Jahre 1991.<sup>18</sup>

Dazu wurden 5.40 g Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (7.87 mmol) und 2.20 g Triphenylmethylchlorid (7.89 mmol) in 200 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Gemisch wurde zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag, der mit Hilfe einer Glasfritte (D4) vom Reaktionsgemisch abgetrennt wurde. Anschließend wurde dieser in 50 mL Methylenchlorid aufgenommen und das während der Reaktion angefallene Lithiumchlorid durch erneute Filtration entfernt. Dann wurden dem Filtrat 200 mL Hexan zugesetzt. Dabei fiel die Zielverbindung in Form eines gelben Feststoffes aus der Lösung aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 20 ml Pentan gewaschen

und anschließend im Vakuum getrocknet. Es konnten 4.01 g des Borats isoliert werden, was einer Ausbeute von 52% entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 8.20$  (d, 3H;  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 7.82 (t, 6H;  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 7.62 (t, 6H;  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = -133.4$  (d, 3F,  $\text{F}_{\text{ortho}}$ ),  $-163.9$  (t, 6F,  $\text{F}_{\text{meta}}$ ),  $-167.8$  (t, 6F,  $\text{F}_{\text{para}}$ ).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{43}\text{H}_{15}\text{BF}_{20}$  (922):

C 55.99, H 1.64; gef.: C 55.20, H 1.78.

### 6.3.2 Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium

Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium wurde nach einer von Wailes, Weigold und Bell veröffentlichten Methode dargestellt (Abbildung 6.2).<sup>64</sup>



**Abbildung 6.2:** Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .

Zur Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium wurden zu einer Suspension von 9.12 g Zirconocendichlorid (31.2 mmol) in 100 mL Diethylether 38.8 mL Methyllithiumlösung (1.61 M in Diethylether, 62.5 mmol) getropft. Die Reaktionstemperatur betrug  $-78\text{ °C}$ , die Dauer der Zugabe eine Stunde. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 14 Stunden lang gerührt und durch Filtration von anfallendem Lithiumchlorid und unlöslichen Nebenprodukten befreit. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Zielverbindung konnte schließlich durch zweifache Sublimation bei  $100\text{ °C}$  und  $10^{-2}$  mbar gewonnen werden. Die Auswaage betrug 5.12 g (20.4 mmol), was einer Ausbeute von 65% entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 5.79$  (s, 10H, Cp),  $-0.13$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Zr}$  (251): C 57.37, H 6.37; gef.: C 56.99, H 6.34.

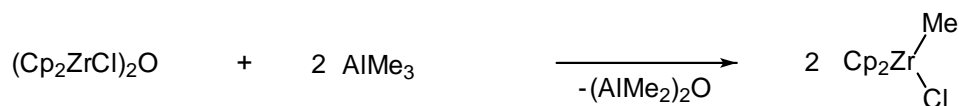
### 6.3.3 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte im Rahmen einer dreistufigen Synthese (Abbildung 6.3). Ausgegangen wurde von Zirconocendichlorid, welches mit Wasser zu Oxo-bis[chlor(cyclopentadienyl)zirconium] umgesetzt wurde. Es folgte dessen Umwandlung mit Trimethylaluminium in Methylzirconocendichlorid. In der dritten Stufe wurde dann das methylierte Zirconocen mit dem entsprechenden Lithiumenolat in die Zielverbindung umgewandelt.

#### 1. Stufe



#### 2. Stufe



#### 3. Stufe

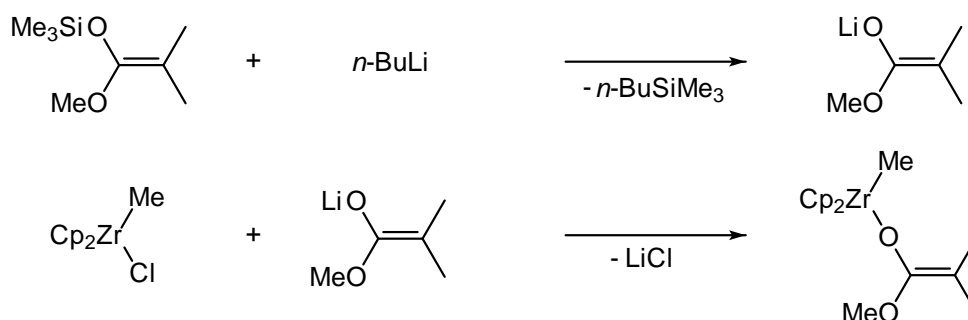


Abbildung 6.3: Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .



### Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$

Zur Darstellung von  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  wurden zunächst 5.00 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (17.1 mmol) in 50 mL Methylenchlorid und 1.76 mL Anilin (18.9 mmol) suspendiert. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.32 g Wasser (17.8 mmol) versetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, eine Stunde lang gerührt und wiederum auf 0 °C gekühlt. Währenddessen fiel ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der mit Hilfe einer Glasfritte (D3) vom Reaktionsgemisch abgetrennt wurde. Danach wurde das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde dreimal mit jeweils 20 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Art und Weise konnten 3.79 g der Zielverbindung (7.16 mmol) als farbloses Pulver erhalten werden, was einer Ausbeute von 84 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  
 $\delta/\text{ppm} = 6.31$  (s, 20H, Cp).

### Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$

Die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  erfolgte nach einer Vorschrift von Wailes, Weigold und Bell.<sup>65</sup>

Zunächst wurden 3.79 g  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  (7.16 mmol) in 30 mL Methylenchlorid suspendiert, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 10.5 mL Trimethylaluminium-Lösung (2.0 M in Toluol, 21 mmol) versetzt. Dabei löste sich der Niederschlag auf, und es bildete sich eine gelbe Lösung. Diese wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, eine Stunde lang gerührt und mit 11 mL Diethylether versetzt. Danach wurde etwa die Hälfte des Lösemittels im Vakuum entfernt und der restlichen Lösung 40 mL Pentan hinzugefügt. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und zweimal mit jeweils 10 mL Pentan gewaschen wurde. Auf diese Art und Weise konnten 2.42 g der Zielverbindung gewonnen werden, was einer Ausbeute von 68 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  
 $\delta/\text{ppm} = 5.74$  (s, 10H, Cp), 0.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Zur Darstellung des Enolats  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  wurden zunächst 1.55 g  $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{C}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (8.90 mmol) in 35 mL THF gelöst und tropfenweise mit 5.75 mL *n*-Buthyllithium-Lösung (1.55 M in Hexan, 8.91 mmol) versetzt. Die Reaktionstemperatur betrug  $-78^\circ\text{C}$ , die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 45 Minuten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Die entstandene farblose Lösung wurde dann innerhalb von neunzig Minuten zu einer Suspension von 2.40 g  $\text{Cp}_2\text{ZrClMe}$  (8.83 mmol) in 50 mL THF getropft, wobei letztere auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Die dabei entstandene gelbe Lösung färbte sich bei der anschließenden Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur orange. Nachdem zwei Stunden gerührt und die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit 50 mL Pentan und 5 mL THF versetzt, die erhaltene Suspension mit Hilfe einer D4-Glasfritte vom Niederschlag befreit und das Filtrat auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei kristallisierten 1.20 g der Zielverbindung (3.56 mmol) aus. Die Ausbeute dieser Synthese betrug 40 %, bezogen auf das eingesetzte Zirconocen.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta/\text{ppm} = 5.85$  (s, 10H, Cp), 3.34 (s, 3H, OMe), 1.97 (s, 3H, =CMe), 1.70 (s, 3H, =CMe), 0.49 (s, 3H, ZrMe).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

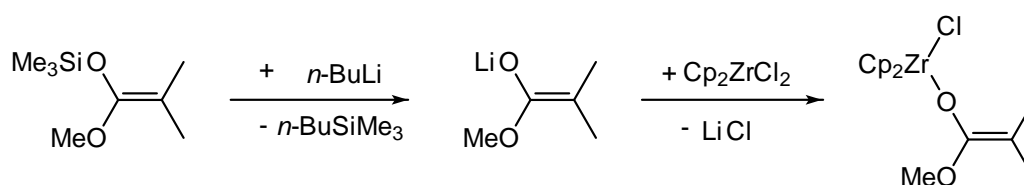
$\delta/\text{ppm} = 157.72$  (OC(OMe)=), 111.50 (Cp), 81.37 (=CMe<sub>2</sub>), 55.04 (OMe), 23.73 (ZrMe), 17.58 (=CMe<sub>2</sub>), 16.87 (=CMe<sub>2</sub>).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Zr}$  (338):

C 56.93, H 6.57; gef.: C 57.01, H 6.59.

### 6.3.4 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Zur Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  wurde von einer Synthesevorschrift nach Farnham und Hertler ausgegangen<sup>66</sup> (Abbildung 6.4), wobei es jedoch notwendig war, diese zu modifizieren, da bei der Durchführung der dort aufgeführten Anweisungen ein schwer zu trennendes Gemisch aus der Zielverbindung und dem Bisenolat  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]_2$  entsteht.



**Abbildung 6.4:** Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

Zunächst wurden 4.00 g  $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{C}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (22.9 mmol) in 50 mL THF gelöst und tropfenweise mit 15.0 mL  $n$ -Buthyllithium-Lösung (1.55 M in Hexan, 22.6 mmol) versetzt. Die Reaktionstemperatur betrug  $-78^\circ\text{C}$ , die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 45 Minuten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Die entstandene farblose Lösung wurde dann innerhalb von zwei Stunden zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 6.65 g  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (22.8 mmol) in 50 mL THF getropft. Es zeigte sich, daß es bei dieser Synthese äußerst wichtig ist, das Enolat zum Dichlorid zu geben und nicht anders herum, da ansonsten in hohem Maße das Bisenolat gebildet wird. Die entstandene gelbe Lösung färbte sich bei der anschließenden Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur orange. Nachdem eine Stunde gerührt und die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit 50 mL Pentan und 5 mL THF versetzt, die erhaltene Suspension mit Hilfe einer D4-Glasfritte vom Niederschlag befreit und das Filtrat auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei kristallisierten 1.54 g der Zielverbindung (4.30 mmol) aus. Die Ausbeute dieser Synthese betrug 22 %.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta/\text{ppm} = 6.36$  (s, 10H, Cp), 3.44 (s, 3H, OMe), 1.59 (s, 3H,  $=\text{CMe}$ ), 1.52 (s, 3H,  $=\text{CMe}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

157.80 ( $\text{OC}(\text{OMe})=$ ), 114.66 (Cp), 84.02 ( $=\text{CMe}_2$ ), 56.02 (OMe), 17.05 ( $=\text{CMe}_2$ ), 16.34 ( $=\text{CMe}_2$ ).

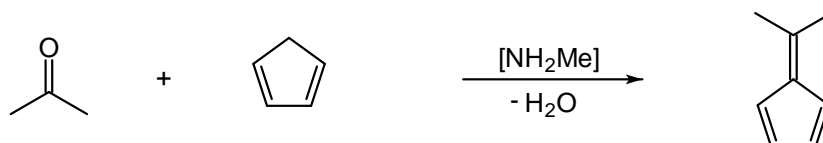
C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{Zr}$  (358):

C 50.33, H 5.35; gef.: C 50.60, H 5.42.

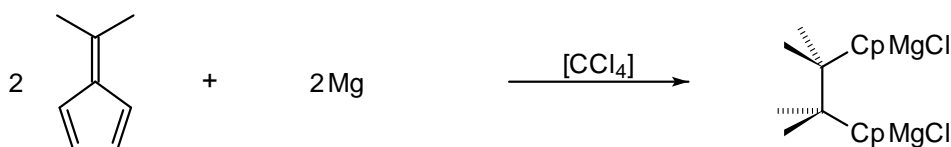
### 6.3.5 Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte im Rahmen einer vierstufigen Synthese (Abbildung 6.5). Zunächst wurde durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Aceton in Gegenwart von Methylamin 6,6-Dimethylfulven hergestellt, welches dann mit Magnesium und Tetrachlorkohlenstoff in ein bifunktionales Grignard-Reagenz der Zusammensetzung  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2 \cdot 4\text{THF}$  überführt werden konnte. Durch dessen Reaktion mit Zirconiumtetrachlorid wurde dann das entsprechende verbrückte Zirconocendichlorid erhalten, dessen Umsetzung mit dem entsprechenden Lithiumesterenolat zur Zielverbindung führte.

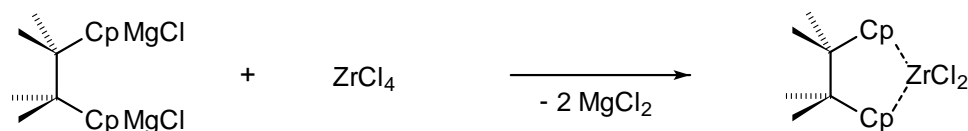
#### 1. Stufe



#### 2. Stufe



#### 3. Stufe



#### 4. Stufe

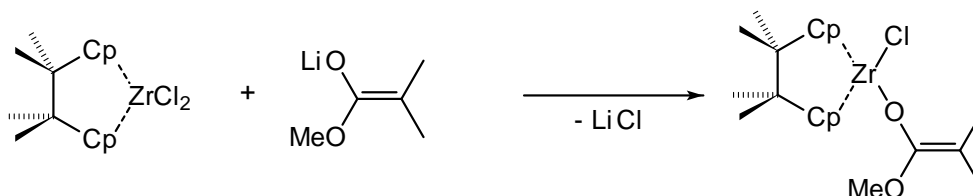


Abbildung 6.5: Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .

### Darstellung von 6,6-Dimethylfulven

Zur Synthese von 6,6-Dimethylfulven wurden 35.2 g Cyclopentadien (530 mmol) mit 30.8 g Aceton (530 mmol) gemischt und bei 0 °C tropfenweise mit 6.2 g wäßriger Methylamin-Lösung (40 %ig) versetzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden lang gerührt. Es bildeten sich zwei Phasen, wobei sich die organische Phase während der Reaktion orange-braun färbte. Anschließend wurden die beiden Phasen getrennt und die wäßrige zweimal mit jeweils 40 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, dreimal mit je 30 mL Wasser, zweimal mit verdünnter Natriumhydroxidlösung und ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene ölige, orange-gelbe Rückstand bei 39 mbar fraktionierend destilliert. Der Siedepunkt der Zielverbindung beträgt bei diesem Druck 49 °C. Die Vorlage wurde auf -5 °C gekühlt, so daß das Destillat in Form eines intensiv orangefarbenen Feststoffes in der Vorlage auskristallisierte. Die Auswaage an reinem Produkt betrug 36.3 g (347 mmol), was einer Ausbeute von 64 % der Theorie entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 6.54$  (s, 4H, =CH-), 2.19 (s, 6H, Me).

### Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2 \cdot 4\text{THF}$

Die Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2 \cdot 4\text{THF}$  erfolgte nach einer Vorschrift von Schwemlein und Brinzinger.<sup>67</sup>

Zunächst wurden 7.20 g Magnesium-Späne (300 mmol) in 40 mL Tetrahydrofuran suspendiert und tropfenweise mit einem Gemisch aus 31.8 g 6,6-Dimethylfulven (300 mmol), 7.0 g Tetrachlorkohlenstoff (45.5 mmol) und 40 mL Tetrahydrofuran versetzt. Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde dabei so gewählt, daß eine heftige Reaktion beobachtet werden konnte, das Lösemittel aber noch nicht bis zum Siedepunkt erhitzt wurde. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und 18 Stunden lang gerührt. Es bildete sich eine farblose Suspension, welche von zurück gebliebenem Magnesium abdekantiert werden konnte. Der farblose Niederschlag wurde mit Hilfe einer Glasfritte (D4) vom Reaktionsgemisch abgetrennt, zweimal mit 40 mL Diethylether gewaschen

und im Vakuum getrocknet. Die Auswaage an Produkt betrug 25.1 g (40.5 mmol), was einer Ausbeute von 22 % bezogen auf den eingesetzten Tetrachlorkohlenstoff entspricht.

### Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$

Eine Versuchsbeschreibung von Schwemlein und Brinzinger diente als Anleitung zur Synthese von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ .<sup>67</sup>

Es wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  auf 6.3 g  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgCl})_2\cdot 4\text{THF}$  (10 mmol) und 2.3 g  $\text{ZrCl}_4$  (10 mmol) 100 mL Tetrahydrofuran kondensiert. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 18 Stunden lang gerührt und anschließend vier Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die entstandene gelbe Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde dann in 150 mL Chloroform aufgenommen und mit 5 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch dunkelgrün. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und die organische mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in 100 mL Diethylether aufgenommen und Chlorwasserstoff durch die Suspension geleitet. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert, das Filtrat auf ein Volumen von etwa 50 mL eingeeengt und anschließend auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei fiel ein grauer Niederschlag aus, welcher abfiltriert, zweimal mit 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Durch Umkristallisation des Feststoffes aus einem Ether/Pentan-Gemisch (1/1), welches zuvor mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, konnten 1.50 g (4.0 mmol) der Zielverbindung gewonnen werden. Bezogen auf die eingesetzte Grignard-Komponente betrug die Ausbeute 40 %.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta/\text{ppm} = 6.66$  (t, 4H, Cp),  $6.15$  (t, 4H, Cp),  $1.45$  (s, 12H, Me).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Zr}$  (374):

C 51.32, H 5.38; gef.: C 51.30, H 5.36.

### Darstellung von $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte auf die gleiche Art und Weise, auf die bereits  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  hergestellt wurde. Jedoch wurde, nachdem zwei Stunden gerührt und die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt wurden, der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen und kein Tetrahydrofuran zugesetzt. Danach wurde die erhaltene Suspension mit Hilfe einer D4-Glasfritte vom Niederschlag befreit. Die Auswaage an Enolat betrug 2.52 g (5.72 mmol) aus. Die Ausbeute betrug 29 %, bezogen auf das eingesetzte Zirconocendichlorid.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 6.55$  (d, 2H, Cp), 6.32 (d, 2H, Cp), 6.16 (q, 2H, Cp), 6.10 (q, 2H, Cp), 3.46 (s, 3H, OMe), 1.65 (s, 3H, Me), 1.62 (s, 3H, Me), 1.55 (s, 3H, Me), 1.46 (s, 3H, Me).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 154.01$  (OC(OMe)=), 125.14 (Cp), 120.36 (Cp), 118.72 (Cp), 110.90 (Cp), 105.57 (Cp), 83.12 (=CMe<sub>2</sub>), 51.48 (OMe), 33.75 (MeCMe) 23.80 (MeCMe) 22.08 (MeCMe) 17.01 (=CMe<sub>2</sub>), 16.22 (=CMe<sub>2</sub>).

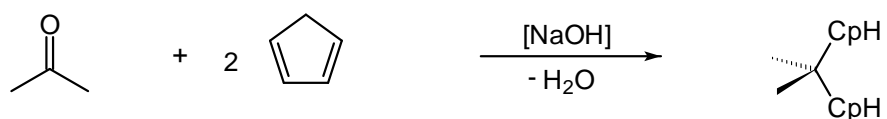
C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{Zr}$  (440):

C 67.36, H 7.81; gef.: C 67.96, H 7.91.

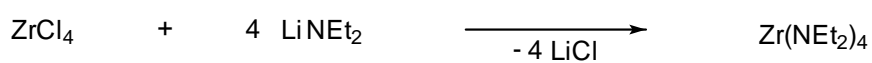
### 6.3.6 Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte im Rahmen einer vierstufigen konvergenten Synthese (Abbildung 6.6). Zunächst wurde der Ligand  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Aceton im stark alkalischen Medium hergestellt. Dieses wurde dann mit Tetra-(N,N-Diethylamino)-zirconium und Trimethylsilylchlorid zum entsprechenden Zirconocendichlorid umgesetzt. Das Tetraamid wurde zuvor erhalten, indem Zirconiumtetrachlorid mit N,N-Diethylamino-lithium zur Reaktion gebracht wurden. Die Synthese der Zielverbindung erfolgte durch die Umsetzung des Zirconocendichlorids mit dem entsprechenden Lithiumenolat, welches zuvor durch die Umsetzung von MTS mit Butyllithium hergestellt wurde.

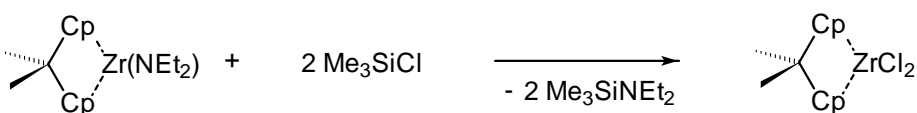
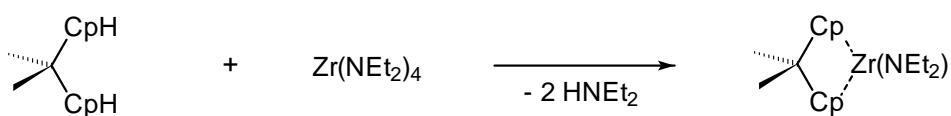
## 1. Stufe



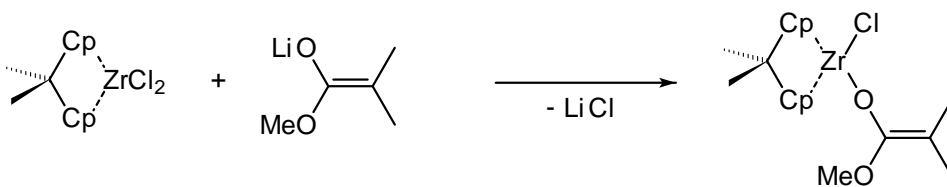
## 2. Stufe



## 3. Stufe



## 4. Stufe

Abbildung 6.6: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ .



### Darstellung von $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$

Für die Darstellung von  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  wurde von einer Vorschrift von Bradley und Thomas aus dem Jahre 1960 ausgegangen<sup>68</sup>, wobei diese jedoch in leicht abgewandelter Form Anwendung fand.

Zur Herstellung von  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  wurden zunächst 500 mL einer 2.5 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (1.25 mol) tropfenweise mit 130 mL Diethylamin (91.5 g, 1.25 mol) versetzt. Die Vorlage wurde dabei auf 0 °C gekühlt. Danach wurde das Lösemittel abgezogen, der erhaltene weiße Rückstand in 500 mL Diethylether aufgenommen und die erhaltene Lösung auf -78 °C gekühlt. Zu dieser wurde portionsweise eine Suspension von 58.3 g  $\text{ZrCl}_4$  (250 mmol) in 200 mL Toluol gegeben. Anschließend wurde die Mischung zwölf Stunden bei Raumtemperatur sowie zwei Stunden bei 35 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in 200 mL Toluol aufgenommen und das Gemisch filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit. Durch fraktionierende Destillation des gelben Rückstandes konnten 66.0 g der Zielverbindung (175 mmol, Sdp.: 120 °C bei 0.1 mbar) in Form einer gelb-grünen Flüssigkeit erhalten werden. Die Ausbeute an Zirconiumtetraamid betrug 70 % bezogen auf das eingesetzte Dichlorid.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 3.34$  (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$

Zur Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  wurden 66 g Cyclopentadien (1.0 mol) in 500 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 100 g NaOH sowie 5 g Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 29 g Aceton (0.5 mol). Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden lang gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat so lange mit Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase neutral reagierte. Es folgte die Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat sowie die Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene gelbe Öl wurde bei 0.1 mbar fraktionierend destilliert. Die Zielverbindung siedete bei

55 bis 60 °C. Auf diese Art und Weise konnten 25 g  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  in Form einer hellgelben Flüssigkeit gewonnen werden.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 6.55 - 5.93$  (m, 6H, =CH), 2.95 + 2.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (s, 6H, Me).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$

Die Synthese von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Höcker et al. durchgeführt.<sup>51</sup>

Zunächst wurde bei einer Temperatur von -78 °C zu eine Lösung von 20.0 g (52.8 mmol)  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  in 150 mL Toluol eine Lösung von 9.10 g (53.1 mmol)  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpH})_2$  in 50 mL Toluol langsam zugesetzt. Nachdem zunächst zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur und weitere 72 Stunden bei 90 °C gerührt wurde, wurden das Lösemittel und andere flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der zurückbleibende gelbe Feststoff in 50 mL Toluol gelöst und bei einer Temperatur von 0 °C mit 18 g (166 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  vergesetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit fielen 15.1 g (48.2 mmol)  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  in Form eines gelben Pulvers aus der Lösung aus. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute der Zielverbindung betrug 86.0 % bezogen auf das eingesetzte Zirconiumtetraamid.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 6.66$  (t, 4H, Cp), 5.74 (t, 4H, Cp), 1.79 (s, 6H, CMe).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}_2)\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$

Die Darstellung von  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  erfolgte analog zur Synthese von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$ . Es konnten 2.95 g der Zielverbindung (7.40 mmol) in Form eines orangen pulverförmigen Feststoffes isoliert werden. Die Ausbeute dieser Synthese betrug 37 %.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 6.53$  (o, 2H, Cp), 6.30 (o, 2H, Cp), 5.56 (q, 2H, Cp), 5.40 (q, 2H, Cp),

3.54 (s, 3H, OMe), 1.95 (d, 3H, MeCMe), 1.85 (d, 3H, MeCMe), 1.39 (s, 3H, =CMe), 1.30 (s, 3H, =CMe).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = 156.90$  (OC(OMe)=), 121.07 (Cp), 118.72 (Cp), 106.73 (Cp), 105.58 (Cp), 104.32 (Cp), 84.92 (=CMe<sub>2</sub>), 56.09 (OMe), 34.03 (MeCMe) 24.40 (MeCMe) 22.25 (MeCMe) 18.91 (=CMe<sub>2</sub>), 13.97 (=CMe<sub>2</sub>).

C,H-Analyse berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClO}_2\text{Zr}$  (398):

C 57.74, H 6.19; gef.: C 57.64, H 6.15.

## 6.4 Polymerisationen

Im folgenden ist eine exemplarische Vorschrift für die Polymerisationsversuche angegeben.

Zunächst wurden bei 0 °C zu 15 mL Toluol 10 mL einer Lösung von Dimethylzirconocen in Toluol (4.5 mM) gegeben, zwei Minuten gerührt und 15 mL einer Lösung des Tritylborats in Toluol (3.0 mM) zugesetzt. Daraufhin wurde die Mischung zehn Minuten gerührt, mit 5 mL MMA versetzt und in ein Dilatometer überführt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in 200 mL Methanol überführt, wobei das gebildete Polymer ausfiel. Dieses wurde mit Methanol gewaschen und anschließend 14 h im Vakuum bei  $10^{-2}$  mbar und 40 °C getrocknet.

# Literaturverzeichnis

- (1) Pino, P.; Mühlhaupt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869–887.
- (2) Bochmann, M. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1220–1228.
- (3) Brinzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mühlhaupt, R.; Rieger, B.; Waymounth, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283.
- (4) Wild, F. R. W. P.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brinzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63–67.
- (5) Kaminski, W.; Külper, K.; Brinzinger, H.-H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- (6) Mengele, W.; Diebold, J.; Troll, C.; Röhl, W.; Brinzinger, H.-H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1931–1935.
- (7) Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brinzinger, H.-H. *Organometallics* **1994**, *13*, 964–970.
- (8) Schneider, N.; Huttenloch, M. E.; Stehling, U.; Kirsten, R.; Schaper, F.; Brinzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3413–3420.
- (9) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073.
- (10) Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149.
- (11) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–85.
- (12) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99–104.

- 
- (13) Fink, G.; Zoller, W. *Macromol. Chem.* **1981**, *182*, 3265–3278.
- (14) Soto, J.; Steigerwald, M. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4479–4480.
- (15) Bochmann, M.; Wilson, L. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610–1611.
- (16) Gassman, P. G.; Callstrom, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875–7876.
- (17) Horton, A. D.; Frijns, J. H. G. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181–1183.
- (18) Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.
- (19) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- (20) Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373–1376.
- (21) Collins, S.; Kelly, W. M.; Holden, D. A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1780–1785.
- (22) Kitayama, T.; Hirano, T.; Zhang, Y.; Hatada, K. *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 297–306.
- (23) Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakamoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K. *Macromol. Chem. Suppl.* **1989**, *15*, 505–510
- (24) Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Okamoto, Y.; Kitayama, T. *Polym. J.* **1986**, *18*, 1037–1047.
- (25) Kitayama, T.; He, S.; Hironaka, Y.; Hatada, K. *Polym. J.* **1995**, *27*, 314–319.
- (26) Kitano, T.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M. *Polymer J.* **1977**, *9*, 153–158.
- (27) Goode, W. E.; Dwens, F. H.; Meyers, W. L. *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 75–80.
- (28) Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajamBadu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706–5708.

- (29) Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473–1488.
- (30) Collins, S.; Ward, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460–5462.
- (31) Elias, H.-G. *Macromoleküle*, 3. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, **1975**, 487–489.
- (32) Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K. H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7222–7224.
- (33) Li, Y.; Ward, D. G.; Reddy, S. S.; Collins, S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875–1883.
- (34) Soga, K.; Deng, H.; Yano, T.; Shiono, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7938–7940.
- (35) Deng, H.; Soga, K.; Shiono, T. *Polymer Bulletin* **1996**, *36*, 667–671.
- (36) Karanikolopoulos, G.; Batis, C.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4697–4705.
- (37) Shiono, T.; Saito, T.; Saegusa, N.; Hagihara, H.; Ikeda, T.; Deng, H.; Soga, K. *Macromol. Chem Phys.* **1998**, *199*, 1573–1579.
- (38) Deng, H.; Shiono, T.; Soga, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3067–3073.
- (39) Deng, H.; Soga, K. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1847–1848.
- (40) Shelden, R. A.; Fueno, T.; Tsunetsuga T.; Furukawa, J. *J. Polymer Sci. Part B-3* **1965**, *3*, 23–26.
- (41) Shelden, R. A.; Fueno, T.; Furukawa, J. *J. Polymer Sci. Part A-2* **1969**, *7*, 763–773.
- (42) Deng, H.; Shiono, T.; Soga, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1971–1978.
- (43) Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kibino, N. *Macromolecules* **1992**, *114*, 4908–4910.

- (44) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y.; Kanehisa, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134–7143.
- (45) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Takemoto, Y.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 187–201.
- (46) Yasuda, H.; Ihara, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2417–2441.
- (47) Yasuda, H.; Ihara, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745–1767.
- (48) Chen, Y.-X.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287–6305.
- (49) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715–1718.
- (50) Cammeron, P. A.; Gibson, V. C.; Graham A. J. *Macromolecules* **2000**, 4329–4335.
- (51) Frauenrath, H.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 14–19.
- (52) Stuhldreier, T.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1093–1098.
- (53) Ferez, M. *Polymerisation von Methylmethacrylat mit Zirconocenkatalysatoren*, Diplomarbeit, Universität Essen, **1998**.
- (54) Sustmann, R.; Sicking, W.; Bandermann, F.; Ferez, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4204–4213.
- (55) Curtis, M. D.; Thanedar, S.; Butler, W. M. *Organometallics* **1984**, *3*, 1855–1859.
- (56) Hortmann, K.; Diebold, J.; Brintzinger, H.-H. *J. Organometal. Chem.* **1993**, *445*, 107–109.
- (57) Hatade, K.; Kitayama, T.; Ute, K. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, *13*, 189–276.
- (58) Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 43–50.

- (59) Henrici-Olive, G.; Olive, S. *Polymerisation*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.
- (60) Takahashi, T.; Nishihara, Y.; Sun, W.-H.; Fischer, R.; Nakajima, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 2116–2219.
- (61) Stuhldreier, T. *Polymerisation von Methylmethacrylat, Methylacrylat, und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Lactonen mit Zirconocenkatalysatoren*, Dissertation, RWTH Aachen, **1999**.
- (62) Eisch, J. J.; Piotrowski, A. M.; Brownstein, S. K.; Gabe, E. J.; Lee, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219–7221.
- (63) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organometal. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- (64) Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. *J. Organometal. Chem.* **1972**, *34*, 155–164.
- (65) Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. *J. Organometal. Chem.* **1971**, *33*, 181–188.
- (66) Farnham, W. B.; Hertler, W. R. *U. S. Patent 4 728 706*, **1988**.
- (67) Schwemlein, H.; Brintzinger, H.-H. *J. Organometal. Chem.* **1983**, *254*, 69–73.
- (68) Bradley, D. C.; Thomas, I. M. *J. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3857–3861.



# Anhang A

## Abkürzungsverzeichnis

[...]	Konzentration
$A$	Aktivität
GPC	Gelpermeationschromatographie
MMA	Methylmethacrylat
$M$	$\text{mol L}^{-1}$
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$T$	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tritylborat	Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat
PMMA	Polymethylmethacrylat
$X$	Umsatz

# Anhang B

## Wertetabellen

In den folgenden Tabellen sind die ermittelten Werte zur Darstellung der experimentell ermittelten Konzentrations/Zeit-Funktionen aufgeführt.

Abbildung 3.11 + 3.12		Abbildung 3.11	
[1] = 4.00 mM, [6] = 1.00 mM		[1] = 3.50 mM, [6] = 0.50 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
10	1.00	10	1.02
20	0.94	20	1.01
30	0.82	30	0.99
40	0.67	41	0.94
50	0.51	50	0.90
60	0.36	60	0.83
70	0.23	70	0.75
80	0.11	86	0.62
85	0.05	100	0.49
90	0.02	120	0.33
95	0.00	140	0.18
—	—	155	0.09
—	—	165	0.06
—	—	175	0.03
—	—	185	0.01
—	—	190	0.00

Abbildung 3.11		Abbildung 3.12	
[1] = 3.25 mM, [6] = 0.25 mM		[1] = 6.00 mM, [6] = 1.00 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
10	1.04	18	0.97
39	1.02	25	0.90
67	0.98	31	0.82
82	0.95	36	0.73
97	0.91	43	0.61
112	0.85	49	0.50
128	0.79	58	.033
143	0.73	66	0.25
157	0.68	75	0.13
172	0.61	80	0.08
187	0.54	85	0.05
202	0.47	90	0.01
217	0.40	95	0.00
228	0.36	—	—
250	0.27	—	—
264	0.21	—	—
280	0.16	—	—
307	0.06	—	—
316	0.03	—	—
326	0.02	—	—
355	0.00	—	—

Abbildung 3.12		Abbildung 3.18	
[1] = 2.00 mM, [6] = 1.00 mM		[4] = 1.50 mM, [2] = 1.00 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
10	1.03	3	0.80
20	0.98	4	0.77
30	0.89	5	0.70
40	0.75	6	0.64
51	0.57	7	0.58
61	0.41	8	0.52
72	0.27	9	0.48
80	0.19	10	0.44
85	0.14	12	0.36
90	0.09	14	0.29
95	0.05	16	0.22
100	0.02	18	0.17
105	0.00	20	0.13
—	—	24	0.06
—	—	28	0.02
—	—	32	0.01
—	—	42	0.00

Abbildung 3.18		Abbildung 3.18 + 3.19	
[4] = 1.50 mM, [2] = 0.70 mM		[4] = 1.50 mM, [2] = 0.40 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
3	0.87	4	0.90
4	0.81	6	0.83
5	0.76	8	0.77
6	0.71	10	0.72
7	0.67	12	0.68
8	0.64	14	0.63
10	0.54	16	0.59
12	0.50	18	0.56
14	0.44	20	0.52
16	0.40	24	0.45
20	0.31	28	0.39
22	0.27	32	0.34
24	0.23	36	0.29
28	0.18	42	0.23
34	0.10	48	0.17
40	0.05	58	0.09
46	0.02	69	0.04
54	0.02	75	0.02
90	0.00	85	0.00

Abbildung 3.19		Abbildung 3.19	
[4] = 1.25 mM, [2] = 0.40 mM		[4] = 1.00 mM, [2] = 0.40 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
4	0.93	4	0.97
6	0.87	5	0.94
8	0.83	7	0.92
10	0.78	12	0.84
12	0.74	16	0.78
16	0.67	19	0.74
20	0.60	23	0.69
24	0.54	30	0.62
28	0.48	36	0.56
32	0.43	42	0.51
36	0.39	50	0.44
40	0.36	57	0.39
48	0.27	64	0.34
56	0.21	71	0.30
66	0.14	82	0.23
76	0.09	91	0.18
86	0.05	106	0.12
100	0.02	116	0.09
120	0.01	185	0.00
130	0.00	—	—

Abbildung 3.19		Abbildung 3.27	
[4] = 0.75 mM, [2] = 0.40 mM		[10] = 5.00 mM, [6] = 1.00 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
4	0.99	5	0.97
7	0.95	7	0.92
13	0.88	9	0.87
15	0.86	11	0.84
20	0.81	14	0.79
25	0.77	20	0.70
30	0.73	32	0.55
35	0.69	38	0.46
40	0.65	57	0.30
45	0.62	77	0.19
50	0.59	110	0.04
60	0.51	129	0.01
70	0.46	137	0.00
80	0.42	148	0.00
90	0.38	—	—
100	0.33	—	—
110	0.29	—	—
120	0.24	—	—
135	0.20	—	—
150	0.15	—	—
165	0.11	—	—
180	0.09	—	—
200	0.04	—	—
240	0.00	—	—

Abbildung 3.27		Abbildung 3.27 + 3.28	
[10] = 4.00 mM, [6] = 1.00 mM		[10] = 3.00 mM, [6] = 1.00 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
5	0.97	5	0.99
7	0.93	8	0.96
9	0.89	12	0.92
12	0.86	15	0.90
15	0.82	21	0.84
20	0.76	38	0.74
26	0.69	46	0.70
32	0.64	56	0.65
38	0.54	67	0.60
50	0.45	78	0.57
61	0.39	94	0.52
71	0.34	110	0.48
85	0.28	135	0.41
106	0.20	167	0.35
119	0.16	231	0.24
137	0.10	269	0.20
155	0.07	288	0.18
183	0.03	327	0.15
219	0.01	382	0.10
259	0.00	405	0.08
—	—	446	0.05
—	—	495	0.03
—	—	551	0.02
—	—	600	0.00



Abbildung 3.28		Abbildung 3.28	
[10] = 3.50 mM, [6] = 1.50 mM		[10] = 4.00 mM, [6] = 2.00 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
5	0.96	6	0.92
8	0.89	8	0.87
11	0.84	10	0.84
14	0.80	12	0.80
18	0.75	15	0.75
28	0.64	18	0.71
41	0.52	21	0.66
52	0.44	25	0.61
74	0.32	32	0.54
95	0.24	38	0.48
121	0.16	47	0.41
145	0.10	57	0.35
175	0.06	74	0.26
193	0.04	89	0.19
223	0.01	99	0.16
260	0.00	120	0.11
—	—	140	0.06
—	—	170	0.02
—	—	210	0.00

Abbildung 3.41		Abbildung 3.41	
[14] = 5.00 mM, [6] = 1.00 mM		[14] = 4.00 mM, [6] = 1.00 mM	
<i>t</i> /min	<i>X</i> /%	<i>t</i> /min	<i>X</i> /%
0	1.04	0	1.04
5	1.02	5	1.02
12	0.89	10	0.97
18	0.82	16	0.90
25	0.70	20	0.86
35	0.60	25	0.81
50	0.48	30	0.75
70	0.36	40	0.69
90	0.25	54	0.57
115	0.17	80	0.42
130	0.10	100	0.34
150	0.07	120	0.26
180	0.04	150	0.19
210	0.03	180	0.14
240	0.01	210	0.11
270	0.01	240	0.09
300	0.00	270	0.06
—	—	300	0.05
—	—	340	0.03
—	—	380	0.02
—	—	420	0.01

Abbildung 3.41		Abbildung 3.42	
[14] = 3.00 mM, [6] = 1.00 mM		[14] = 3.50 mM, [6] = 1.50 mM	
$t/\text{min}$	$X/\%$	$t/\text{min}$	$X/\%$
0	1.04	0	1.04
5	1.01	5	1.01
10	0.98	10	0.94
20	0.92	20	0.86
30	0.87	30	0.79
40	0.82	50	0.68
50	0.76	70	0.56
60	0.73	90	0.47
80	0.65	120	0.35
100	0.59	140	0.28
120	0.53	160	0.23
140	0.48	180	0.19
160	0.42	200	0.15
185	0.36	240	0.10
200	0.33	280	0.07
240	0.26	320	0.04
260	0.23	380	0.01
280	0.21	440	0.01
300	0.19	500	0.00
330	0.17	—	—
360	0.15	—	—
390	0.13	—	—
420	0.12	—	—
450	0.10	—	—
480	0.08	—	—
510	0.08	—	—
540	0.07	—	—
570	0.06	—	—
600	0.06	—	—

Abbildung 3.42		Abbildung 3.47	
[1] = 4.00 mM, [7] = 2.00 mM		[1] = 8.00 mM, [7] = 1.00 mM	
<i>t</i> /min	<i>X</i> /%	<i>t</i> /min	<i>X</i> /%
0	1.04	0	1.04
5	1.02	10	1.00
13	0.88	30	0.98
20	0.81	60	0.96
31	0.70	90	0.95
40	0.63	120	0.94
49	0.55	150	0.94
60	0.46	200	0.94
80	0.35	250	0.93
100	0.27	300	0.93
130	0.17	—	—
160	0.12	—	—
190	0.07	—	—
210	0.05	—	—
244	0.03	—	—
270	0.02	—	—
300	0.00	—	—