

graphiert mit basischem Aluminiumoxid. Man fängt die erste rotbraune Fraktion auf, engt bis zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand unter Stickstoff mit sehr feinem Kieselgel unter Druck mit Benzol/Cyclohexan (3/1 v/v). Man fängt die erste rote Fraktion auf, engt bis zur Trockne ein, kristallisiert aus Chloroform/Methanol um und erhält 425 mg (20%) **1a**. MS(EI): m/z 756 (100%), 758 (95%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.421 (s, 2H), 8.642 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz), 8.579 (s, 4H), 8.230 (d, 4H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz), 8.105 (d, 4H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz), 7.815 (m, 4H), 7.724 (m, 2H), 7.554 (d, 4H), $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz), 2.690 (s, 6H), -1.544 (s, 1H). UV/Vis: λ_{max} [nm] (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 440 (1.5×10^4); 533 (1.6×10^4); 574 sh; 622 (6.6×10^3); 681 (6.6×10^3).

Analog erhält man 100 mg (15%) **2a** ausgehend von 300 mg 2,5-Bis(hydroxyphenylmethyl)furan **6**. MS(EI): m/z 643 (100%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.132 (s, 2H), 8.868 (s, 2H), 8.609 (d, 2H), 8.498 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz), 8.160 (m, 4H), 8.038 (d, 4H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz), 7.742 (m, 6H), 7.520 (d, 4H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz), 2.673 (s, 6H), -1.65 (s, 1H). UV/Vis, λ_{max} [nm] (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 422 (9.3×10^4); 478 (2.1×10^3); 508 (9.9×10^3); 540 (2.2×10^3); 612 (1.7×10^3), 672 (1.8×10^3).

3a: Eine Lösung von 10 mg (0.013 mmol) **1a** in 5 mL Chloroform wurde mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure im Molverhältnis 1:2 (11 mg einer 40% Mischung mit Benzoesäure, 0.026 mmol) eine Stunde lang behandelt. Die grüne Lösung wurde mit basischem Aluminiumoxid und Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Man fängt die grüne Fraktion auf, kristallisiert aus Chloroform/Ethanol um und erhält 9 mg (90%) **3a** (dunkelgrüne Kristalle). MS(EI): m/z 774. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.425 (s, 2H), 8.469 (d, 2H), 8.400 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz), 8.318 (s, 2H), 8.214 (m, 4H), 8.050 (m, 4H), 7.535 (m, 4H), 7.736 (m, 2H), 7.485 (m, 4H), 2.687 (s, 6H). UV/Vis, λ_{max} [nm] (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 465 (8.2×10^4); 485 (6.2×10^4); 564 (9.7×10^3); 629 sh; 659 (1.7×10^4).

Analog erhält man mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure (Molverhältnis 1:5) **2a**.

Die Verbindungen mit anderen Substitutionsmuster wurden analog erhalten.

Eingegangen am 20. März 1995 [Z 7814]

Stichworte: Oxidationen · Porphyrinoide · Tellurverbindungen

- [1] a) A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6540; b) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1855; c) A. Ulman, J. Manassen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1066; d) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1987; e) R. J. Abraham, P. Leonard, A. Ulman, *Org. Magn. Reson.* **1984**, 22, 561.
- [2] a) E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406; b) E. Vogel, P. Röhling, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrman, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* **1989**, 101, 1682 bzw. **1989**, 28, 1651.
- [3] a) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4428–4429; b) J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, 106, 319; c) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1183; d) J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 161, 153; e) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3328; f) P. Chmielewski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, *ibid.* **1989**, 28, 3546; g) L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *ibid.* **1989**, 28, 4065; h) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, L. Sztternberg, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4043; i) J. Lisowski, L. Latos-Grażyński, L. Sztternberg, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1933; j) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *ibid.* **1992**, 31, 5231; k) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, *ibid.* **1994**, 33, 1992.
- [4] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767.
- [5] a) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681; b) A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 279.
- [6] Kristallstrukturdaten für **1a**: Durch Einleiten von *n*-Hexan unter Sauerstoffausschluss in eine Dichlormethanol-Lösung erhält man dunkelviolette Parallelepiped von $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Te}$. Raumgruppe $P2_1$ (monoklin) mit $a = 9.9640(10)$, $b = 8.6020(10)$, $c = 20.820(3)$ Å, $\beta = 98.26(1)^\circ$ bei 130 K mit $Z = 2$ mit monochromatischer $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 2486 Reflexe mit 207 Parametern lieferte $wR2 = 0.1332$ und $R_1 = 0.053$ für 2431 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Kristallstrukturdaten für **2c**: CHCl_3 . Durch Einleiten von Ethanol in eine Chloroformlösung bilden sich schwarze Parallelepiped von $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}$. Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin) mit $a = 18.568(4)$, $b = 10.740(2)$, $c = 19.929(3)$ Å, $\beta = 107.731(13)^\circ$ bei 130 K mit $Z = 4$ mit monochromatischer $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 4954 Reflexe mit 499 Parametern liefert $wR2 = 0.096$ und $R_1 = 0.041$ für 4220 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ [6].
- [8] S. J. Silvers, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3331.
- [9] J. Zukerman-Schpector, M. J. Dabdoub, M. A. Pereira, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 767.
- [10] R. Fourme, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2884.
- [11] Kristallstrukturdaten für **3b** · $2.5\text{C}_6\text{H}_6$: Durch Einleiten von Cyclohexan in eine Benzollösung bilden sich dunkelgrüne Parallelepiped von $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_2\text{Te}$. Raumgruppe $P\bar{1}$ (triklin) mit $a = 10.2370(10)$, $b = 15.326(2)$, $c = 16.851(2)$ Å, $\alpha = 63.60(1)$, $\beta = 88.53(1)$ und $\gamma = 81.23(1)^\circ$ bei 130 K mit $Z = 2$, mit monochromatischer $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 6104 Reflexe mit 564 Parametern lieferte $wR2 = 0.132$ und $R_1 = 0.051$ für 5251 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ [6].
- [12] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 709.
- [13] F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, *Adv. Heterocyclic Chem.* **1977**, 21, 120.
- [14] a) C. J. White, R. J. Angelici, M.-G. Choi, *Organometallics* **1995**, 14, 332; b) W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9851.
- [15] Y. Nishibayashi, N. Komatsu, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1133.

Ein maßgeschneidertes Metallocen für die Copolymerisation von Ethen mit sperrigen Cycloalkenen**

Walter Kaminsky*, Rüdiger Engehausen und Jürgen Kopf

Professor Joachim Klein zum 60. Geburtstag gewidmet

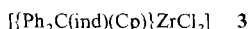
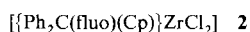
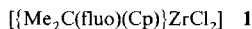
Metallocene haben als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator großes Interesse erlangt. Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen und Dimethanooctahydronaphthalin (DMON) können mit ihnen sowohl zu Homo- als auch zu Copolymeren umgesetzt werden, wobei nur die Doppelbindung, nicht aber der Ring geöffnet wird^[1]. Dies unterscheidet die Katalyse mit Metallocenen von der mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metathese-Systemen, bei der zumindest teilweise die Ringe geöffnet und elastische Polymere gebildet werden^[2]. Die mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten Polycycloolefine zeigen wegen der starren, taktisch aufgebauten Strukturen extrem hohe Schmelzpunkte von 400 °C und darüber. Verfahren, die Kunststoffe aus der Schmelze heraus verarbeiten, arbeiten aber bei niedrigeren Temperaturen. Werden die Cycloolefine jedoch mit Ethen copolymerisiert, so erhält man Cycloolefin-Copolymere (COC), die interessante Eigenschaftsprofile aufweisen. Werden mehr als 15 Mol-% Cycloolefin in das sonst aus Etheneinheiten bestehende Polymer eingebaut, ist es amorph und damit transparent. Es weist – je nach Cycloolefingehalt – sehr hohe Glas-temperaturen bis über 200 °C auf, besitzt eine sehr hohe mechanische Festigkeit und ist gegenüber vielen Lösungsmitteln beständig. Da weder polare noch aromatische Bausteine und keine Doppelbindungen vorhanden sind, gibt es nur geringe Wechselwirkungen mit Lichtwellen, was sie für optoelektronische Anwendungen in der Datenleitung und Datenverarbeitung (Lichtwellenleiter, CDs) geeignet macht. Als technische Kunststoffe könnten diese Co-

* Prof. Dr. W. Kaminsky, Dr. R. Engehausen
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-6008
Dr. J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

** Diese Arbeit wurde von dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

polymere aber auch für viele andere Anwendungen interessant werden^[3]. Für die Homopolymerisation von Cycloolefinen und ihre Copolymerisation mit Ethen eignen sich besonders Metallocene mit C_2 - und C_s -Symmetrie. Verbindungen mit höherer Symmetrie wie Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid weisen nur eine geringe Polymerisationsaktivität auf.

Zirconocene mit unterschiedlich großen π -gebundenen Liganden, z. B. **1**^[4] und **2**^[5], bauen die sperrigen Cycloolefine mit hoher Geschwindigkeit in die Polymerkette ein. Die besten Copolymerisationsergebnisse liefert dabei die Verbindung **3**,



die C_1 -Symmetrie aufweist, bisher nur für die Polymerisation von Styrol eingesetzt und nicht näher beschrieben wurde^[6].

Die in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung **3** hat folgende Struktur (Abb. 1)^[8]: Das Zirconiumatom ist tetraedrisch von den Centroiden (Cen) des Indenylfünfrings und des Cyclopentadienylsystems und von den beiden Chloratomen umgeben.

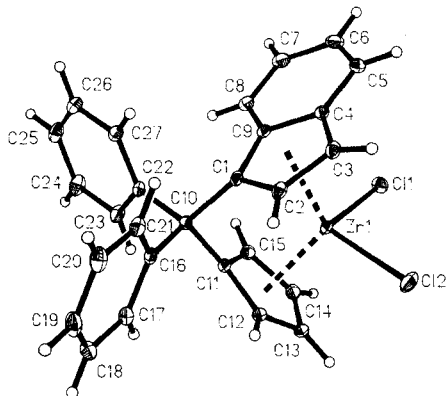


Abb. 1. Struktur von $[\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{ind})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2] \quad \mathbf{3}$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1-Cl1 2.404(1), Zr1-Cl2 2.433(1), Zr1-C1 2.436(2), Zr1-C2 2.425(2), Zr1-C3 2.551(2), Zr1-C4 2.631(2), Zr1-C9 2.536(2), Zr1-C11 2.446(2), Zr1-C12 2.451(2), Zr1-C13 2.523(2), Zr1-C14 2.536(2), Zr1-C15 2.459(2), C1-C10 1.536(2), C10-C11 1.534(2), C10-C16 1.533(3), C10-C22 1.534(2), C11-Zr1-Cl2 102.63(2), Cen-Zr1-Cen 117.14(2), C1-C10-C11 99.1(1), C16-C10-C22 107.3(2), C1-C10-C16 112.9(2), C1-C10-C22 111.8(2), C11-C10-C16 111.5(2), C11-C10-C22 114.3(2).

Der für die Polymerisation der sperrigen Cycloalkene wichtige Cen-Zr-Cen-Winkel ist mit 117.14° genau so groß wie im isopropylidenverbrückten $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{ind})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2]$. Der Cl-Zr-Cl-Winkel ist jedoch 2.5° größer. Gegenüber der Verbindung **1** ist er sogar um 5° aufgeweitet. Diese etwas vergrößerten Öffnungswinkel sollten die Polymerisation der sterisch anspruchsvollen Cycloalkene positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird durch die elektronenreichen Phenylgruppen in der Brücke verstärkt, da dadurch die Aktivität erhöht wird, was nach gängiger Auffassung mit der Bildung des kationisch aktiven Komplexes einhergeht^[7].

Die Verbindung **3** ist für eine Copolymerisation von Ethen mit sperrigen Cycloolefinen wie 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin (DMON) und 1,4,5,8,9,10-Trimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-dodecahydroanthracen (TMDA) optimal geeignet. Die Cycloolefine werden durch Diels-Alder-Reaktionen aus Cyclopentadien und Norbornen

synthetisiert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Copolymerisation von Ethen und DMON mit besonders gut geeigneten Metallocen/MAO-Katalysatoren aufgelistet. Die Fluorenyl-Cp-Systeme (Verbindungen **1** und **2**) weisen bei niedrigen Temperaturen zwar höhere Aktivitäten auf, diese sinken jedoch

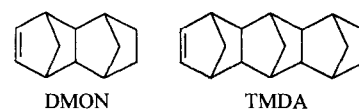


Tabelle 1. Vergleich der Copolymerisation von Ethen und DMON mit verschiedenen Metallocen/MAO-Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen (Metallocen-Konzentration: 10^{-5} mol L^{-1} , MAO: 300 mg in 100 mL Toluol).

Katalysator	T [°C]	C_D/C_E [a]	A [b]	M_n [c]	Einbau [d] [Mol-%]	T_g [e] [°C]
$[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2] \quad \mathbf{1}$	50	6.58	940	82000	28	125.1
	50	13.16	230	60000	50	155.2
	70	16.3	330	23000	58	171.6
$[\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2] \quad \mathbf{2}$	90	20.49	24	n.b.	68	187.5
	50	13.16	60	n.b.	59	162.4
	70	16.3	65	11000	68	194.3
$[\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{ind})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2] \quad \mathbf{3}$	90	20.49	78	16000	84	201.5
	90	30.73	31	13000	85	215.7
$[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{HfCl}_2] \quad \mathbf{4}$	50	13.16	6	n.b.	57	155.1
	70	16.03	32	44000	67	182.2
	90	20.49	16	25000	73	203

[a] Molares Einsatzverhältnis DMON:Ethen. [b] Aktivität in kg Copolymer pro Mol Metallocen und Stunde. [c] Viskosimetrisch bestimmtes mittleres Molekulargewicht, berechnet als Polyethylen; n.b. = nicht bestimmt. [d] Einbau von DMON im Copolymer. [e] Glasumwandlungstemperatur.

bei höheren Temperaturen und werden kleiner als die von Verbindung **3**. Das Hafnocen **4**^[4] ist eine Größenordnung weniger aktiv als die Zirconocene. Die mittleren Molekulargewichte der Polymere nehmen mit steigender Polymerisationstemperatur ab, wobei sich allerdings auch die eingebaute Menge DMON ändert. Hier zeigt **3** ebenfalls ein abweichendes Verhalten. Die insgesamt niedrigen Molekulargewichte der Copolymere steigen mit der Temperatur zuerst an, und sinken erst wieder bei sehr hohen Einsatzverhältnissen an DMON/Ethen. Unter vergleichbaren Bedingungen baut das Metallocen **3** stets höhere Anteile an DMON in das Copolymer ein.

Bei kleinen Mengen an eingebautem DMON zeigen die Copolymere Schmelzpunkte von 60 – 70°C , die bei einem Einbau von 15% in Glastemperaturen übergehen. Die Verbindung **3** kann über 80 Mol-% DMON inserieren, wodurch eine Glasübergangstemperatur von 215°C erreicht wird. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren der mit den verschiedenen Katalysatoren hergestellten Copolymere sowie die WAXS-Spektren sind unterschiedlich^[9]. Der amorphe Anteil ohne geordnete Strukturen ist bei der Katalyse mit Verbindung **3** höher als bei der mit den C_s -symmetrischen Metallocenen **1** und **2**.

Zur Charakterisierung der Copolymerisation wurde der Copolymerisationsparameter r_1 bestimmt. Dieser gibt an, um wieviel schneller als DMON Ethen in das Copolymer eingebaut wird, wenn zuletzt Ethen inseriert wurde. Ebenso wurde der Parameter r_2 bestimmt, der das Verhältnis der Geschwindigkeiten des Einbaus von DMON und Ethen anzeigt. Darüber hinausgehende Abhängigkeiten wurden vorerst nicht berücksichtigt, da kein passendes Modell für den Insertionsmechanismus vorliegt. Die Berechnung erfolgte nach den Modellen von Mayo und Lewis, Finemann und Ross^[10] aus den kinetischen Daten und der ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung des Polymers. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für drei Katalysatoren.

Tabelle 2. Copolymerisationsparameter der Ethen/DMON-Copolymerisation bei 50 °C.

Katalysator	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
$\{\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2\}$ 2	7.0	0.02	0.14
$\{\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{ind})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2\}$ 3	6.4	0.10	0.64
$\{\{\text{Me}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{HfCl}_2\}$ 4	7.1	0.04	0.28

Das Zirconocen **3** inseriert Ethen nur 6.4mal schneller als DMON und hat damit den niedrigsten r_1 -Wert. Es inseriert das sperrige Cycloolefin also besser als die beiden C_s -symmetrischen Katalysatoren **1** und **2**. C_2 -symmetrische Verbindungen wie $[\text{en}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2]$ und $[\text{en}(\text{indH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ weisen r_1 -Werte von 15 bzw. 50 auf^[11]. Die Produkte $r_1 \times r_2$ sind kleiner als 1, wobei wiederum Verbindung **3** mit 0.64 dem Wert für statistisch verteilte Copolymere von 1 am nächsten kommt. Die beiden C_s -symmetrischen Katalysatoren liefern kleinere $r_1 \times r_2$ -Werte, was auf höhere Anteile einer alternierend verlaufenden Copolymerisation hindeutet.

Analoge Copolymerisationen wurden mit dem noch sperrigeren TMDA durchgeführt, wobei als Katalysatoren die Zirconocene **2** und **3** eingesetzt wurden. Tabelle 3 faßt die Ergebnisse

Tabelle 3. Copolymerisation von TMDA und Ethen mit zwei Zirconocen/MAO-Katalysatoren bei 50 °C [a].

Katalysator	C_T/C_E	A	M_n	Einbau [Mol-%]	T_g [°C]
$\{\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{fluor})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2\}$ 2	0	1800	400 000	0	(134.4)
	1.64	780	59 000	9	65.5 (132.1)
	3.29	232	30 000	18	96.1 (128.0)
	6.58	41	22 000	27	110 (124.4)
$\{\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{ind})(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2\}$ 3	3.29	33	17 000	20	(128.2)

[a] C_T/C_E : molares Einsatzverhältnis TMDA/Ethen; A : Aktivität in kg Polymer pro Mol Metallocen und Stunde; M_n : viskosimetrisch bestimmtes mittleres Molekulargewicht; Einbau: von TMDA im Copolymer; T_g : Glasumwandlungstemperatur, Schmelzpunkt in Klammern.

zusammen. Wie schon bei dem System DMON/Ethen zu beobachten war, nimmt mit dem Cycloolefin/Ethen-Verhältnis im Reaktionsansatz der Anteil an im Polymer eingebautem Cycloolefin zu. Dabei sinken die Aktivitäten und Molekulargewichte. Wiederum inseriert der Katalysator **3** mehr TMDA als das Metallocen **2**. In den Copolymeren treten vermehrt teilkristalline Polyethylenstrukturen auf, die sich anhand eines Schmelzpunktes in den DSC-Analysen nachweisen lassen. Im Vergleich zum DMON/Ethen-Copolymer zeigen jedoch bei den TMDA/Ethen-Copolymeren bei gleichen Mengen an eingebautem Cycloolefin höhere Glasübergangstemperaturen. Im System TMDA/Ethen wurden bei 50 °C der r_1 -Wert zu 15.6, der r_2 -Wert zu 0.06 und damit $r_1 \times r_2$ zu 0.94 bestimmt (vgl. Tabelle 3).

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß es bei der Copolymerisation von Cycloolefinen mit Ethen große Unterschiede in Abhängigkeit von den verwendeten Katalysatoren gibt. Das Zirconocen **3** erzeugt Copolymere mit optimalen Mengen an eingebauten sperrigen Comonomeren.

Eingegangen am 7. April 1995 [Z 7875]

Stichworte: Copolymerisationen · Cycloolefin-Copolymere · Katalyse · Metallocene

- [1] W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 515–526; W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109–119; S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460–5462; S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1780–1785; W. Kaminsky, A. Noll, *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 175–182; H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121–133.
- [2] G. Dall'Asta, *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 1–19; G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 765–772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 723–729; T. Sagane, A. Mizuno, T. Takata, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2697–2711; C. Mehler, W. Risse, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 455–459; D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1141–1195; Lit. [9a].
- [3] W. Spaleck, *Hoechst High Chem.* **1993**, *14*, 44–48; R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1341–1351.
- [4] J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544–6545; A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 299–310.
- [5] A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, W. Spaleck (Hoechst AG), DE-B 3907965, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 165103].
- [6] M. L. H. Green, N. Ishihara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 657–665; N. Ishihara, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 553–562.
- [7] W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, *20*, 257–271; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [8] Daten zur Strukturbestimmung: Kristalle aus Toluol; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 12.358(2)$, $b = 13.969(3)$, $c = 12.482(3)$ Å, $\beta = 111.74(2)^\circ$, $V = 2161.8(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.556$ g cm⁻³; 5377 gemessene Reflexe, davon 4985 unabhängig; Meßbereich $\theta = 2.30$ – 27.55° ; Meßtemperatur 153 K; Zahl der verfeinerten Parameter 292, Reflex-Parameter-Verhältnis 17.07, Kleinstes-Fehlerquadrat-Verfahren, $R = 0.0361$; Diffraktometer Hilger & Watts (Y 290). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401676 angefordert werden.
- [9] a) G. M. Benedikt, B. L. Goodall, N. S. Marchant, L. F. Rhodes, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 105–114; b) G. H. Llinas, R. O. Day, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Organometallics* **1993**, *12*, 1283–1288.
- [10] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601; M. Finemann, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- [11] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83–93.

(S)-Selektive Aldolspaltung und (R)-selektive β -Eliminierung durch einen Antikörper mit Aldolaseaktivität**

Jean-Louis Reymond*

Wegen der mikroskopischen Reversibilität läßt sich ein katalytisch eröffneter Reaktionspfad zwischen zwei chemischen Zuständen in beiden Richtungen begehen. Enzyme, die in vivo reversible Prozesse katalysieren, liefern dafür gute Beispiele. Dagegen läßt sich die mikroskopische Reversibilität bei maßgeschneiderten Biokatalysatoren nur selten beobachten, weil die betreffenden Reaktionen gewöhnlich zu stark exotherm und/oder irreversibel verlaufen^[1]. Die hier beschriebene reversible Katalyse durch einen Antikörper mit Aldolaseaktivität weist einen unerwarteten stereochemischen Verlauf auf: Die (S)-Selektivität des Katalysators bei der Aldoladdition und -spaltung geht einher mit einer (R)-Selektivität bei der β -Eliminierung^[2]. Wir erklären dieses Verhalten mit einer Konformationskontrolle.

[*] Prof. J.-L. Reymond
Department of Molecular Biology, The Scripps Research Institute
10666 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. + 619/554-6778
E-mail: jlouis@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 49736) gefördert.