

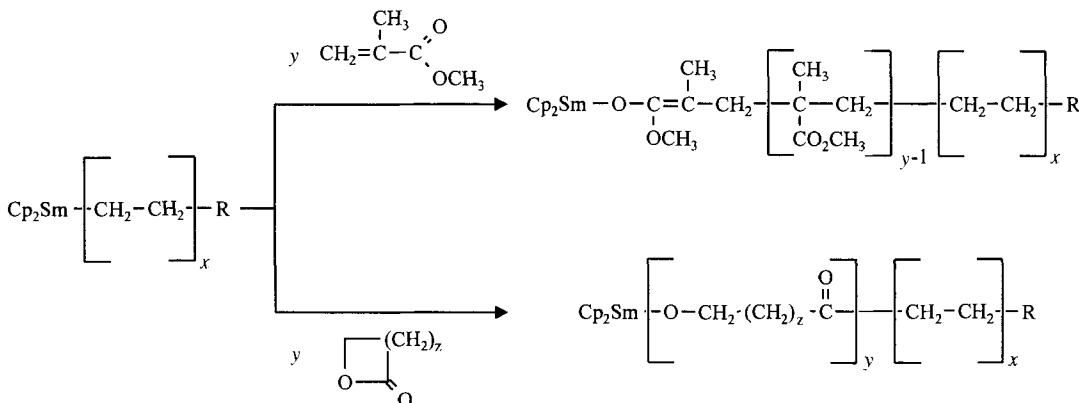
Komplexe „später“ Übergangsmetalle: Katalysatoren für eine neue Generation organischer Polymere

Adnan S. Abu-Surrah und Bernhard Rieger*

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Karl Ziegler und Giulio Natta in den frühen fünfziger Jahren zur Polymerisation von einfachen Olefinen^[1] besteht ein großes Interesse an selektiven Polymerisationskatalysatoren der „frühen“ Übergangsmetalle. In den letzten Jahren hat die Entwicklung molekular definierter Metallocendichloride zu einer Renaissance auf diesem Gebiet geführt. Durch den Einsatz maßgeschneiderter Komplexe als Katalysatoren sind neue Poly(α -olefine) zugänglich geworden; zusätzlich ergaben sich weitreichende Erkenntnisse über die grundlegenden Reaktionsmechanismen, die sowohl für das Wachstum der Polymerkette am Katalysatorzentrum als auch für die Kontrolle der Polymermikrostruktur verantwortlich sind^[2]. Da jedoch Komplexe der frühen Übergangsmetalle empfindlich auf funktionelle Gruppen, insbesondere auf solche mit Donoreigenschaften reagieren, erlaubt diese Katalysatorgeneration nur die Verwendung einer begrenzten Anzahl von polaren Monomeren, deren Funktionalitäten zudem sterisch abgeschirmt sein müssen^[3]. Copolymeren aus Ethen und einfach zugänglichen polaren Monomeren werden in großem Maßstab bis heute ausschließlich radikalisch in Hochdruckverfahren hergestellt^[4].

Da sich Propen radikalisch jedoch nur oligomerisieren lässt, sind hochmolekulare Propen-Copolymere auf diese Weise nicht zugänglich. Nur durch nachträgliches Aufpropfen von Acrylaten auf isotaktische Polymere ließen sich bisher polar modifizierte Poly(α -olefine) herstellen. Somit ist die kontrollierte Copolymerisation von Ethen und Propen mit polaren Olefinen, z.B. leicht zugänglichen Acrylaten oder Vinylthern, seit mehr als 40 Jahren ein wichtiges Ziel der Makromolekularen Chemie. Derartige Copolymeren dürften als Phasenvermittler in Polymermischungen oder als oberflächenaktive Substanzen Verwendung finden und interessante Eigenschaften im Hinblick auf Haftung, Einfärbarkeit und Feuchtigkeitsadsorption aufweisen.

Ein erster Erfolg in dieser Richtung wurde kürzlich durch die Verwendung von Organometallverbindungen der Seltenen Erden erzielt (Schema 1). Mit Hilfe von Lanthanoidkomplexen konnten AB-Blockcopolymere synthetisiert werden, die aus einer Polyethen- und einer Polyacrylat- oder Polyesterseinheit bestehen. Zuerst wird in dieser Reaktion Ethen an einem Samaro-



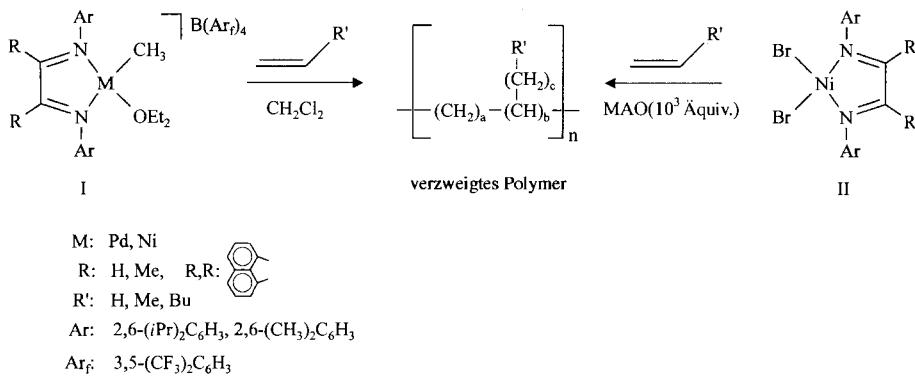
Schema 1. Synthesen von AB-Blockcopolymeren mit Samarocen-Katalysatoren. R = Polymerkette.

cenkomplex polymerisiert. Der zweite Block lässt sich anschließend durch eine Gruppenübertragungspolymerisation von Methylmethacrylat oder durch ringöffnende Lactonpolymerisation einbauen^[5].

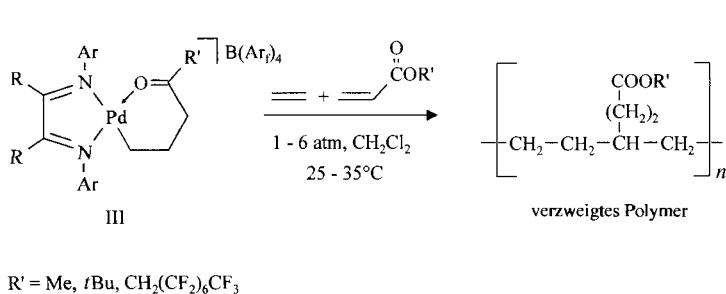
Schon sehr früh gab es Hinweise darauf, daß Alkylkomplexe der späten Übergangsmetalle, z.B. Eisen und Cobalt, zur Insertionspolymerisation von Acrylsäurederivaten eingesetzt werden können^[6]. Yamamoto et al. haben Diethyl(bipyridin)eisen(II) und vergleichbare Cobaltkomplexe erfolgreich zur Homopolymerisation von Acrylnitril eingesetzt. Allerdings erfolgt an diesen Komplexen aufgrund der labilen Koordination der Bipyridin-Liganden eine schnelle Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies durch β -H-Wanderung, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung der wachsenden Polymerkette, so daß nur geringe Mengen an Polymer gebildet werden^[7]. 1995 fanden nun Brookhart et al., daß spezielle Palladium(II)- und Nickel(II)-Katalysatoren Ethen und Propen schon bei niedrigem Druck zu hochmolekularen Polymeren umsetzen können (Schema 2)^[8]. Dabei handelt es sich entweder um monokationische Alkylkomplexe des Typs: $[(N \cap N)M(CH_3)(\text{Lösungsmittel})][B(Ar_f)_4]$ oder um Methylalumoxan(MAO)-aktivierte $NiBr_2$ -Komplexe mit zweizähnigen Iminliganden^[9], die ein sterisch anspruchsvolles Substitutionsmuster aufweisen.

Die sperrigen aromatischen Substituenten der Diiminliganden verhindern die Kettenübertragung auf ein koordiniertes Monomer. Zusätzlich erhöht das Gegenion $\{[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4B\}^-$ die Löslichkeit des Katalysators. Beide Aspekte sind wichtige Voraussetzungen, die derartige Palladium(II)-Komplexe zu den ersten Übergangsmetallverbindungen machen, die Ethen und Propen mit einfachen Acrylmonomeren zu hochmolekularen Copolymeren umsetzen können (Schema 3)^[10, 11]. Als gut handhabbare Vorstufen der katalytisch aktiven Spezies lassen sich die Diethylether-Addukte **I** (Schema 2) oder die stabileren Chelatkomplexe **III** (Schema 3), die aus den korrespondierenden Monoalkylkomplexen $[(N \cap N)Pd(CH_3)Cl]]$, Acrylmonomer und $NaB(Ar_f)_4$ zugänglich sind, einsetzen. Die resultierenden Ethencopolymere haben

* Prof. Dr. B. Rieger, A. S. Abu-Surrah
Abteilung Makromolekulare Chemie der Universität
D-89069 Ulm
Telefax: Int. +731/502-2883



Schema 2. Olefinpolymerisation mit Ni^{II}- und Pd^{II}-Katalysatoren.

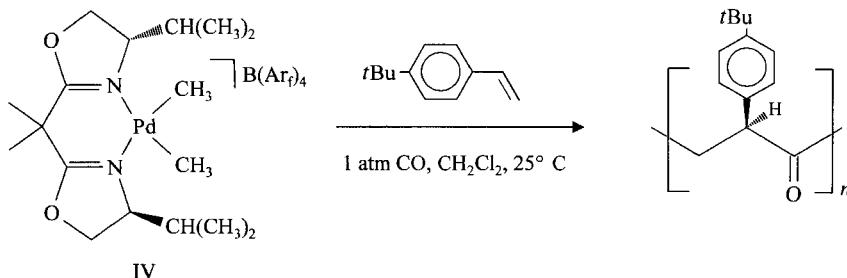


Schema 3. Synthese von Langketten-verzweigten Copolymeren aus Ethen und Acrylaten durch Insertionspolymerisation an Pd^{II}-Katalysatoren. R und Ar, siehe Schema 2.

hochverzweigte Strukturen, wobei sich die Estergruppen bevorzugt an den Enden der Verzweigungen befinden.

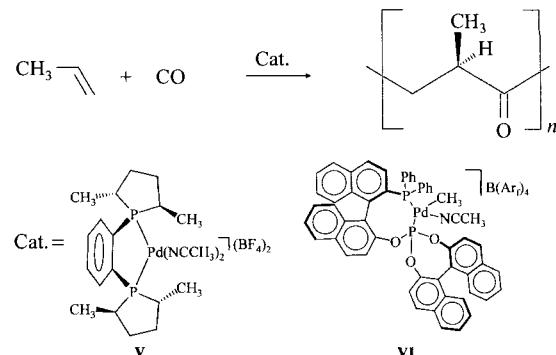
Ähnliche Pd^{II}-Komplexe (IV, Schema 4) mit enantiomerenreinen C₂-symmetrischen Bis(dihydrooxazol)-Liganden wurden von Brookhart et al. für asymmetrische Polymerisationsreaktionen eingesetzt^[12]. Durch eine streng alternierende Copolymerisation von sterisch anspruchsvollen Olefinen, z.B. 4-*tert*-Butylstyrol, und Kohlenmonoxid entstehen optisch aktive, isotaktische Polyketone.

Derartige alternierende Polymere, die einfache Olefine enthalten, sind durch Phosphanpalladium(II)-Komplexe zugänglich. Sen et al.^[13] sowie Takaya et al.^[14] erhielten hochisotaktische, alternierende Propen/Kohlenmonoxid-Copolymere durch Verwendung von Pd^{II}-Komplexen von (*R*)-Me-DUPHOS (V) oder dem unsymmetrischen Liganden (*R,S*)-BINAPHOS (VI)^[15] (Schema 5). Diese Polyketone sind eine neue und vielseitige Klasse von Polymeren, deren Eigenschaften von kristallin-thermoplastisch^[16] bis hin zu hochmolekular-elastomer reichen^[17].



Schema 4. Synthese von isotaktischen, optisch aktiven Polyketonen mit chiralen Bis(dihydrooxazol)palladium(II)-Katalysatoren. Ar, siehe Schema 2.

Im Gegensatz zu regio- und stereoregulären Poly(α -olefinen), die eine Spiegelebene senkrecht zur Hauptkette aufweisen, sind die Polyketone chiral. Durch den Einsatz enantiomerenreiner Katalysatoren lassen sich stereoisomere Polymere mit unterschiedlicher optischer Aktivität erzeugen. Ob sich durch Bildung von Komplexen mit anderen chiralen Polymeren, z.B. mit Polylactiden, neue Materialeigenschaften ergeben, werden zukünftige Arbeiten zeigen^[18].



Schema 5. Alternierende enantioselektive Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid. Ar, siehe Schema 2.

Stichworte: Copolymerisationen · Katalyse · Polyketone · Polymerisationen · Polyolefine

- [1] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1965**, *68*, 393; *ibid.* **1964**, *76*, 553; d) siehe auch *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] H. H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. zit. Lit.
- [3] M. R. Resti, G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9679.
- [4] a) K. W. Doak in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6 (Hrsg.: H. F. Mark), Wiley, New York, **1986**, S. 386.
- [5] a) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908; b) H. Yasuda, N. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kubino, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115; c) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Tanehisa, *ibid.* **1993**, *26*, 7134.
- [6] A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1970**, *136*, 297.
- [7] a) A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5989; b) A. Yamamoto, K. Morifushi, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *ibid.* **1968**, *90*, 1878; c) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1104; d) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Polym. Lett.* **1971**, *9*, 281; e) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *ibid.* **1972**, *10*, 835.
- [8] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [9] a) M. H. Normant, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **1969**, *268*, 1811; b) G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151; c) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rükle, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977; d) J. H. Groen, C. J. Elsevier, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 3445.
- [10] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.

- [11] a) Drent et al. beschrieben schon 1994 eine Pd^{II}-katalysierte Copolymerisation von Ethen und Methylmethacrylat zu Oligomeren: E. Drent, D. H. L. Pello, W. W. Jager, *Eur. Pat. Appl.* **1994**, 589527. b) Klabunde et al. berichteten vor fast zehn Jahren über Copolymerisationsexperimente mit Ethen und polaren Monomeren. Alle Versuche mit Methylmethacrylat oder Vinylacetat verliefen negativ. Nur Comonomere mit mindestens zwei CH₂-Gruppen zwischen der Vinyleinheit und der funktionellen Gruppe führten zu Copolymerprodukten: U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123. c) Norbornenderivate, die Estergruppen enthalten, können mit (Allyl)Palladium(II)-Komplexen polymerisiert werden: A. Reimnuth, J. P. Mathew, J. Melia, W. Risse, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1996**, 17, 173.
- [12] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3641; b) M. Brookhart, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, F. C. Rix, S. Tahiliani, M. I. Wagner, D. Elder, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1994**, 35 (2), 530.
- [13] Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4455.
- [14] K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9911.
- [15] Me-DUPHOS: (–)-1,2-Bis[(2R,5R)-2,5-dimethyl-1-phospholanyl]benzol; (R,S)-BINAPHOS: (R)-2-(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-2'-yl-(S)-1,1'-binaphthalin-2,2'-diylphosphite.
- [16] a) E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663; c) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, P. H. M. Budzelaar, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 263.
- [17] a) A. S. Abu-Surrah, R. Wursche, B. Rieger, G. Eckert, W. Pechhold, *Macromolecules* **1996**, 29, 4806; b) B. Rieger, A. S. Abu-Surrah, Ch. Horn, R. Spahl, H.-J. Müller, *DE Pat. Appl.* **1996**, 19610358.4; c) A. S. Abu-Surrah, G. Eckert, W. Pechhold, W. Wilke, B. Rieger, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1996**, 17, 559.
- [18] a) D. Brizzolara, H.-J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A. J. Domb, *Macromolecules* **1996**, 29, 191.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb ab sofort Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb eines Arbeitstages eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen* angewendet.