

- [1] a) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; b) U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 809; c) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446.
 [2] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
 [3] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. J. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875; b) H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287.
 [4] Neue Literatur, siehe z. B.: a) M. A. McKerver, M. Pitarch, *Chem. Commun.* **1996**, 1689; b) S. F. Martin, H.-J. Chen, A. K. Courtney, Y. Liao, M. Pätz, M. N. Ramser, A. S. Wagman, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7251; c) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942; d) J. D. Winkler, J. E. Stelmach, J. Axten, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4317; e) C. M. Huwe, O. Kiehl, S. Blechert, *Synlett* **1996**, 65; f) S. Hölder, S. Blechert, *ibid.* **1996**, 505.
 [5] W. E. Crowe, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10998.
 [6] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162.
 [7] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 2117.
 [8] M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 410.
 [9] a) Anonym, *Plastics World*, Mai **1985**, 22; b) *Plastics Technology*, April **1985**, 19.
 [10] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
 [11] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
 [12] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

Lewis-Säuren begünstigen die Umwandlung eines Metallocentrihydrids in einen Diwasserstoffkomplex und die H₂-Freisetzung aus ihm: das System [Cp₂NbH₃] + BH₃ **

Santiago Camanyes, Feliu Maseras, Miquel Moreno, Agustí Lledós*, José M. Lluch* und Juan Bertrán

Bis 1984 war man der Meinung, daß bei der Koordination von Wasserstoff an ein Übergangsmetall die H-H-Bindung gebrochen wird und zwei Hydridliganden entstehen.^[1] Inzwischen kennt man daneben auch eine stetig wachsende Zahl von Übergangsmetallkomplexen, in denen molekularer Wasserstoff koordinativ gebunden ist.^[2] Polyhydridsysteme werden unter diesem Aspekt neu untersucht und eröffnen alternative Zugänge zu derartigen Diwasserstoffkomplexen. Tatsächlich sind diese beiden Strukturtypen eng verwandt.^[3] So wurde für Metallocentrihydride ein thermisch zugänglicher Diwasserstoffzustand nachgewiesen.^[4] Dieser Zustand wurde als Erklärung für die abnorm großen, temperaturabhängigen H-H-NMR-Kopplungskonstanten herangezogen – ein Phänomen, das mit dem quantenmechanischen Austausch innerhalb eines Hydridpaares einhergeht.^[4, 5] In neueren Studien führte der Ersatz eines Hydrid- durch einen π -Acceptorliganden in Niobocen- und Tantalocentrihydriden zu den ersten stabilen Diwasserstoffkomplexen von Metallen der Gruppe 5.^[6] Weiterhin wurde diskutiert, daß die Bildung eines Addukts zwischen diesen Metallocentri-

hydriden und einer Lewis-Säure die Elektronendichte am Metall herabsetzen würde und dadurch die Diwasserstoffspezies ebenfalls stabilisieren könnte.^[7] Solche Argumente wurden beispielsweise angeführt, um die in Lewis-Säure-Addukten von Niobocentrihydriden beobachteten Austauschkopplungen zu erklären.^[7, 8]

Beim Erhitzen spalten die Metallocentrihydride im allgemeinen molekularen Wasserstoff ab.^[9] Bezeichnenderweise erfolgt diese Reaktion in Gegenwart einer Lewis-Säure R₂BH unter weitaus milderen Bedingungen.^[10] In dieser Zuschrift präsentieren wir ab-initio-Dichtefunktional-Rechnungen,^[11] die zeigen, daß die Bildung eines Addukts zwischen einem Trihydridokomplex und einer Lewis-Säure zu einem stabilen Diwasserstoffkomplex führt und zusätzlich die Abspaltung molekularen Wasserstoffs wesentlich erleichtert. Diese Rechnungen wurden am System [Cp₂NbH₃] + BH₃ durchgeführt,^[12–17] wobei BH₃ als einfachstes Modell einer Lewis-Säure ausgewählt wurde. In Abbildung 1 sind die relativen Energien aller stationären Punkte, also aller Punkte mit einem Gradienten von Null, die wir erhielten, schematisch dargestellt. Die zugehörigen Geometrien zeigt Abbildung 2, wobei **1** das Trihydrid [Cp₂NbH₃] ist.

BH₃ kann mit jedem der drei Hydridliganden von [Cp₂NbH₃] in Wechselwirkung treten, wobei zwei verschiedene Addukte resultieren (**2a** und **2b**). Die geometrische Analyse von **2a** weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen BH₃ und dem zentralen Hydridliganden hin. So nimmt der Abstand zwischen dem Nb-Atom und diesem H-Atom um 0.08 Å zu. Darüber hinaus weicht die BH₃-Einheit deutlich von der Planarität ab und ähnelt be-

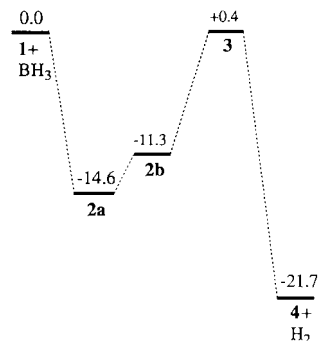


Abb. 1. Energien [kcal mol⁻¹] der gefundenen stationären Punkte. **1**, **2a**, **2b** und **4** entsprechen echten Minima, **3** einem Übergangszustand.

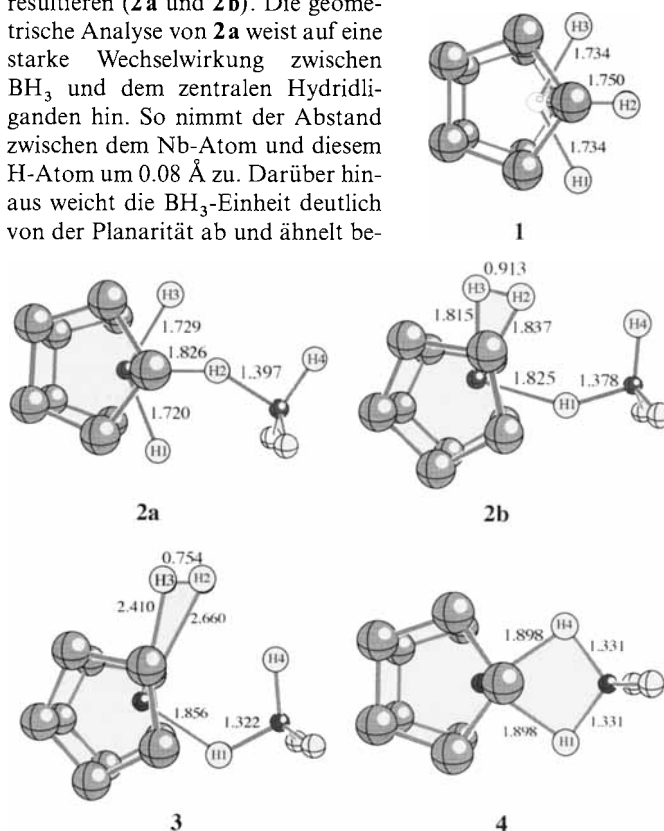


Abb. 2. Geometrien der gefundenen stationären Punkte **1**–**4**. Bindungslängen in Å.

[*] Prof. Dr. A. Lledós, Prof. Dr. J. M. Lluch, Dipl.-Chem. S. Camanyes, Dr. M. Moreno, Prof. Dr. J. Bertrán
 Unitat de Química Física, Departament de Química
 Universitat Autònoma de Barcelona
 E-08193 Bellaterra, Barcelona (Spanien)
 Telefax: Int. + 3/581-2920
 Dr. F. Maseras
 Laboratoire de Structure et Dynamique
 des Systèmes Moléculaires et Solides
 U.M.R. 5636, Université de Montpellier II
 F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[**] Wir danken der spanischen Dirección General de Enseñanza Superior (DGES) für finanzielle Unterstützung (Projekt nr. PB95-0637 und PB95-0639).

reits dem tetraedrischen BH_4^- -Ion. Die Affinität von Lewis-Säuren zu Hydridliganden in Metallocenkomplexen ist für $[\text{Cp}_2\text{MH}_3]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)^[18a] und $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}]$ ^[18b] experimentell nachgewiesen. Die Stabilisierung von **2a** gegenüber den getrennten Reaktionspartnern ist mit $14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (siehe Abb. 1) beträchtlich und belegt deren starke Wechselwirkung. Dennoch ist dieser Effekt deutlich schwächer als beim $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ -Paar, für das wir auf unserem Niveau eine Stabilisierung von $32.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten. Für Vergleichszwecke sei erwähnt, daß eine ab-initio-MP2-Rechnung mit einem Triple- ζ -DP-Basisatz für die Dissoziationsenergie des $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ -Komplexes einen Wert von $30.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt^[19] und daß als experimenteller Wert $31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeleitet wurde.^[20]

Interessanterweise führt der Angriff von BH_3 auf einen lateralen Hydridliganden zum Diwasserstoffkomplex **2b**, dessen Energie nur $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher ist als die des Addukts **2a**. Die Bildung des stabilen Diwasserstoffkomplexes ist dem Einfluß der Lewis-Säure zuzuschreiben, die die Elektronendichte am Metall herabsetzt. Hält man in **1** zwei der H-Atome in der Diwasserstoffstruktur von **2b** fest und optimiert dann die Geometrie, so ist die resultierende Struktur $6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als die Trihydridminimumsstruktur. Ausgehend von der Diwasserstoffstruktur führen Optimierungen immer zum Ausgangspunkt, dem Trihydridkomplex **1**, zurück, sobald man die Beschränkung aufhebt. Dies bestätigt, daß der Diwasserstoffkomplex durch die Lewis-Säure stabilisiert wird. Die Strukturen von **2a** und **2b** ähneln denen von $[\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$, PMe_2Ph) und $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{CO})]^+$, bei denen zwei Isomere, ein transoides Dihydrid und ein cisoider Diwasserstoffkomplex, nachgewiesen werden konnten.^[6]

Die Existenzfähigkeit der Diwasserstoffstruktur **2b** gab Anlaß zu der Vermutung, daß die Zugabe einer Lewis-Säure die Eliminierung von molekularem Wasserstoff aus einem Trihydrid erleichtern könnte. Tatsächlich gelang es uns, im Fall von **2b** den Übergangszustand **3** für diesen Prozeß zu lokalisieren. Er ist etwa $11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **2b** und $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **2a**. Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, ist er aber lediglich $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als die getrennten Reaktanten $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ und BH_3 . Dies deckt sich mit der experimentellen Beobachtung, daß in Gegenwart einer Lewis-Säure die Wasserstoffentwicklung bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt.^[10] Bei der direkten Wasserstoffabspaltung aus dem Trihydrid **1** zum koordinativ ungesättigten $[\text{Cp}_2\text{NbH}]$ dagegen steigt die Gesamtenergie monoton um $30.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ an. Abbildung 2 zeigt auch die Geometrie des Übergangszustandes **3**. Eine Analyse dieser Geometrie macht die Gründe dafür augenfällig, warum der BH_3 -Rest die Wasserstoffeliminierung begünstigt. In **3** ist das künftige Wasserstoffmolekül bereits vorgebildet (der H-H-Abstand beträgt 0.754 \AA , was dem Wert in freiem Wasserstoff stark ähnelt) und schon fast vom Rest des Moleküls abgelöst (die Nb-H-Abstände betragen 2.410 und 2.660 \AA). Um den Verlust von zwei H-Atomen auszugleichen, wird eine neue Bindung zwischen dem Metall und einem der H-Atome des BH_3 -Restes (H4) aufgebaut (der Nb-H4-Abstand beträgt 2.713 \AA). Die Hauptkomponenten des Übergangsvektors weisen ebenfalls auf einen Mechanismus hin, bei dem die Eliminierung des Wasserstoffmoleküls an eine Bewegung des H1-BH_3 -Fragments gekoppelt ist, die einer Reorganisation in einen Tetrahydroboratliganden entspricht, der η^2 an das Nb-Atom koordiniert ist. Dies findet sich im Endprodukt der Reaktion, dem Komplex **4**, bestätigt. Seine Geometrie (Abb. 2) entspricht dem Koordinationsmuster, das für diesen Komplex bereits vor langer Zeit röntgenographisch nachgewiesen wurde.^[21] Eine sehr ähnliche Struktur hat auch $[\text{Cp}_2\text{Nb}\{\text{BH}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})\}]$, das bei der Zugabe von 9-Borabicyclo-

nonan zu $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ entsteht.^[10] Durch die Lewis-Säure bleibt das Endprodukt koordinativ gesättigt, so daß die Gesamtreaktion stark exotherm wird.

Wir haben in dieser Mitteilung gezeigt, daß nach den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen die Wechselwirkung zwischen einer Lewis-Säure und einem Metallocentrihydrid die Diwasserstoffstruktur des Komplexes stabilisiert und die Eliminierung von molekularem Wasserstoff erleichtert. Diese Erkenntnis könnte im Hinblick auf Übergangsmetallkomplex-Hydridspeicher von großer Bedeutung sein. Wir sind überzeugt, daß sich diese Rückschlüsse verallgemeinern lassen, obwohl das BH_3 -Molekül nur ein sehr einfaches Modell einer Lewis-Säure ist, und führen zur Zeit Rechnungen für realistischere Lewis-Säuren durch.

Eingegangen am 18. Juli 1996 [Z 9345]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Diwasserstoffkomplexe · Hydridkomplexe · Lewis-Säuren · Niob

- [1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.
- [2] Übersichtsartikel: a) P. J. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155; b) D. M. Heinekey, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913; c) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [3] a) *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1991**; b) Z. Lin, M. B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 845.
- [4] a) J. C. Barthelat, B. Chaudret, J. P. Daudey, P. DeLoth, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9896; b) H.-H. Limbach, M. Maurer, G. Scherer, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1369; c) S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4617.
- [5] a) K. W. Zilm, D. M. Heinekey, J. M. Millar, N. G. Payne, S. P. Neshyba, J. C. Duchamp, J. Szczyrba, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 920; b) D. M. Heinekey, *ibid.* **1991**, *113*, 6074.
- [6] a) S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H. Abou el Makarim, J.-C. Barthelat, J.-P. Daudey, C. Moise, J.-C. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9335; b) F. A. Jalón, A. Otero, B. R. Manzano, E. Villaseñor, B. Chaudret, *ibid.* **1995**, *117*, 10123; c) S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H. Abou el Makarim, J.-C. Barthelat, J.-P. Daudey, S. Ulrich, H.-H. Limbach, C. Moise, *ibid.* **1995**, *117*, 11602.
- [7] A. Antiñolo, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, M. Fajardo, B. Chaudret, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5156.
- [8] A. Antiñolo, F. Carrillo, B. Chaudret, J. Fernandez-Baeza, M. Lanfranchi, H.-H. Limbach, M. Maurer, A. Otero, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5163.
- [9] J. A. Labinger in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, **1983**, S. 773–775.
- [10] J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661.
- [11] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- [12] Alle Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 94-Softwarepaket [13] durchgeführt, wobei die DFT-Methode und ein nichtlokales B3LYP-Funktional [14] verwendet wurden. Diese Methode führt im Falle der $[\text{Cp}_2\text{MH}_3]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [4c] nachgewiesenermaßen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Bei allen Geometrieoptimierungen wurden die Cp-Ringe als C_5 -symmetrisch angesehen. Die stationären Punkte wurden mit Hilfe des Gradienten-Minimierungsalgorithmus von Schlegel [15] identifiziert. Die Optimierung konvergiert zu einer Minimums- oder Übergangsstruktur, wenn man vorgibt, daß die Näherungsableitungsmatrix Null bzw. einen einzigen negativen Wert als Eigenwert hat.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andrés, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople: Gaussian 94, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [14] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [15] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [16] Die 28 kernnahen Elektronen des Niobs wurden durch einen effektiven Kernpotentialoperator approximiert [17a]. Der Basisatz für das Metall entsprach dem Pseudopotential [17a] mit einer Standard-double- ζ -LANL2DZ-Kontraktion der Valenzorbitale [13]. Für das Boratom und die Wasserstoffatome der BH_3 -Einheit sowie für die Wasserstoffatome am Metall wurde der 6-31G(d,p)-

- Basissatz [17b-d], für die C- und H-Atome der Cp-Liganden der Double- ζ -6-31G-Valenzbasissatz [17e] verwendet.
- [17] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **1971**, *54*, 724; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; d) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921; e) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *ibid.* **1972**, *56*, 2257.
- [18] a) W. S. Trahanovsky, P. Myong-Gi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5412; b) E. E. H. Otto, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 209.
- [19] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [20] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [21] N. I. Kirillova, A. I. Gusev, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 718.

Eine Tandem-Strategie zur Herstellung von Pfropf- und dendrimerartigen Pfropfcopolymeren durch „lebende“ radikalische Polymerisation**

Robert B. Grubbs, Craig J. Hawker,* Julian Dao und Jean M. J. Fréchet*

Die exakte Kontrolle der Makromolekülarchitektur gewinnt in der Polymerwissenschaft zunehmend an Bedeutung, wobei sich das Interesse darauf richtet, Materialien mit neuen und/oder verbesserten Eigenschaften herzustellen.^[1] Im allgemeinen verwendet man zwei Methoden, um diese Ziele zu erreichen. Zum einen führt man Verzweigungen im Polymerrückgrat ein, zum anderen stellt man Blockcopolymeren zwischen ansonsten nicht kompatiblen Materialien her. Dendrimere sind beeindruckende Beispiele für die Auswirkung von Verzweigungen auf makromolekulare Strukturen; sie unterscheiden sich in mehreren ihrer physikalischen Eigenschaften deutlich von denen normaler linearer Polymere. Auch die einzigartigen Merkmale von Block-, Pfropf- und Sterncopolymeren wurden ausführlich beschrieben.^[2]

Dendrimere konnten nur über zeitaufwendige, mehrstufige Synthesen hergestellt werden, was ihre Verfügbarkeit stark einschränkte.^[3] Zahlreiche ähnliche, wenn auch strukturell weniger perfekte Klassen von dreidimensionalen Polymeren wurden in der Hoffnung untersucht, daß deren Eigenschaften denen der Dendrimere nahekämen. Unter diesen Systemen finden sich hypervverzweigte^[4] und dendrimerartige Pfropfmakromoleküle (dendrimerartige Pfropfmakromoleküle),^[5] sogenannte Combburst- oder baumartige Pfropfpolymeren. Die Herstellung von Dendrimer-Polymeren ist von besonderem Interesse, da dabei typischerweise kommerziell erhältliche Monomere verwendet werden können, um in nur wenigen Schritten außerordentlich große und hochverzweigte Strukturen aufzubauen. In Pionierarbeiten zur Realisierung dieser dendrimerartigen Pfropfmakromoleküle verwen-

dete man Methoden der lebenden anionischen^[6] und kationischen Polymerisation,^[7] die häufig für die Herstellung von Blockcopolymeren angewandt werden.

Um die Vielfalt der möglichen Monomere und Polymerstrukturen zu erweitern, untersuchten wir den Einsatz der „lebenden“ radikalischen Polymerisation zur Herstellung neuer Pfropf- und Dendrimer-Polymeren. Die Synthesestrategie basiert auf einem zweistufigen Ansatz mit freien Radikalen, bei dem der anfänglichen Nitroxid-vermittelten „lebenden“ radikalischen Polymerisation^[8,9] eine „lebende“ Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)^[10] folgt, um Pfropf- und dendrimerartige Pfropfpolymeren zu erzeugen. Aufgrund ihrer chemischen Unterschiede bietet sich die Möglichkeit, beide Prozesse miteinander zu verknüpfen. Während Nitroxid-vermittelte Polymerisationen bei Temperaturen um 125 °C thermisch aktiviert ohne wachstumsförderndes Reagens ablaufen, verlangt die ATRP-Methode die Zugabe eines $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/2,2'$ -Bipyridin-Komplexes zur Reaktionslösung, um die Polymerisation voranzutreiben. Deshalb kann ein lineares Rückgrat, das latent ATRP-initiiierende Positionen enthält, durch Nitroxid-vermittelte „lebende“ radikalische Polymerisation aufgebaut werden. Anschließend kann es ohne weitere chemische Modifizierungen dazu verwendet werden, das Wachstum gepfropfter Ketten durch Zugabe des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/2,2'$ -Bipyridin-Komplexes zu initiieren. Solch eine Tandem-Strategie ermöglicht also ohne weiteres die Synthese einer Vielzahl verzweigter makromolekularer Strukturen mit variabler chemischer Zusammensetzung in nur zwei Schritten.

In Abbildung 1 ist die Methode dargestellt; dabei erzeugt die Nitroxid-vermittelte „lebende“ radikalische Polymerisation eines 19:1-Gemisches aus Styrol und *p*-(4'-Chlormethylbenzoxymethyl)styrol **1** mit dem Initiator **2** das lineare Polymer **3**.

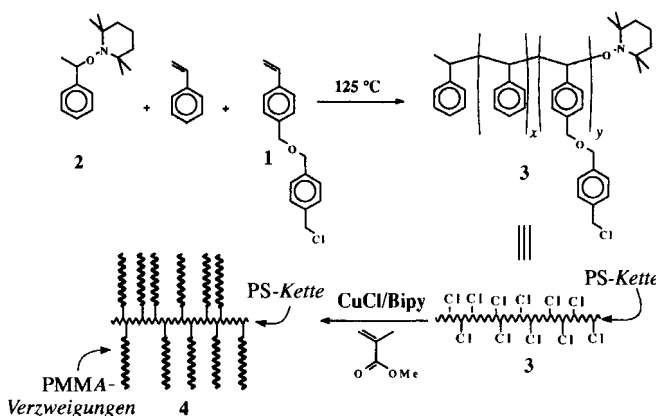


Abb. 1. Herstellung eines Pfropfcopolymers über zwei aufeinanderfolgende „lebende“ Polymerisationen. Die Strukturen **3** und **4** sind schematisch dargestellt. Bipy = 2,2'-Bipyridinderivat (siehe auch Tabellen 1, 2).

An anderer Stelle wurde detailliert ausgeführt,^[8] daß sowohl das Molekulargewicht von **3** ($M_n = 16\,300$, $M_w/M_n = 1.14$) als auch seine Zusammensetzung genau über das Molverhältnis von Monomer zu Initiator kontrolliert werden können.^[11] Die „lebende“ radikalische Polymerisation ist toleranter gegenüber Schwankungen des reaktiven funktionalisierten Monomers **1**.^[12]

Die im ersten Schritt der Synthese in das Polymer **3** eingeführten Chlormethylgruppen können nun als multiple, initiale Pfropfpositionen für die auf ATRP-basierende „lebende“ radikalische Polymerisation von Monomeren mit Acrylsäure- oder Styrol-Grundstruktur verwendet werden. Dementsprechend entstand bei der Polymerisation von Methylmetacrylat aus **3** in

[*] Dr. C. J. Hawker, J. Dao
IBM Research Center, Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
Telefax: Int. +408/927-3310
E-mail: hawker@almaden.ibm.com
Prof. Dr. J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Cornell University, Ithaca, NY, 14853-1301 (USA)
Telefax: Int. +607/255-4137
E-mail: polymer@cornell.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9641291, DMR-9121654 und dem Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies), dem AFOSR-MURI Programm sowie den Firmen Bayer und Locite gefördert.