

- [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. McKervey, 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.

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 R_2BH unter weitaus mildeeren Bedingungen.^[10] In dieser Zuschrift präsentieren wir ab-initio-Dichtefunktional-Rechnungen,^[11] die zeigen, daß die Bildung eines Adduks 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 $[Cp_2NbH_3] + BH_3$ durchgeführt,^[12–17] wobei BH_3 als einfaches 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 erhalten, schematisch dargestellt. Die zugehörigen Geometrien zeigt Abbildung 2, wobei **1** das Trihydrid $[Cp_2NbH_3]$ ist.

BH_3 kann mit jedem der drei Hydridliganden von $[Cp_2NbH_3]$ in Wechselwirkung treten, wobei zwei verschiedene Addukte resultieren (**2a** und **2b**). Die geometrische Analyse von **2a** weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen BH_3 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 BH_3 -Einheit deutlich von der Planarität ab und ähnelt be-

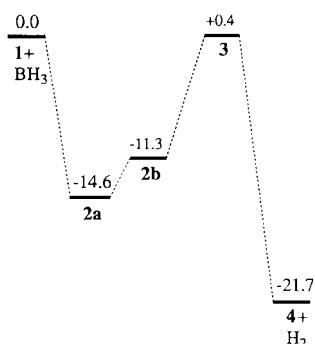


Abb. 1. Energien [kcal mol^{-1}] der gefundenen stationären Punkte. **1**, **2a**, **2b** und **4** entsprechen echten Minima, **3** einem Übergangszustand.

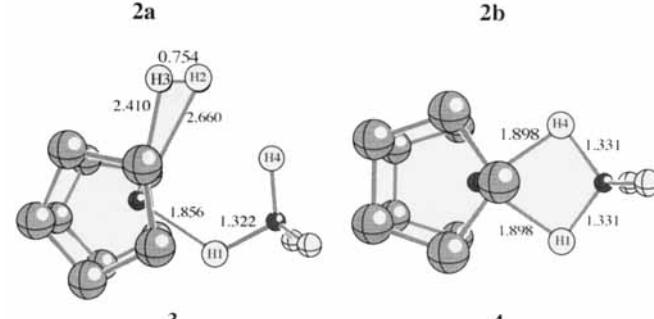
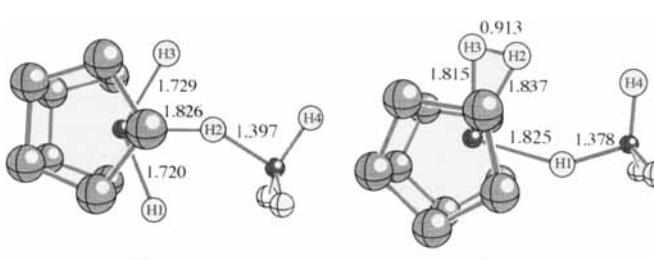


Abb. 2. Geometrien der gefundenen stationären Punkte **1**–**4**. Bindungslängen in Å.

Lewis-Säuren begünstigen die Umwandlung eines Metallocentrihydrids in einen Diwasserstoffkomplex und die H_2 -Freisetzung aus ihm: das System $[Cp_2NbH_3] + BH_3$ **

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.^[11] 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 abnormen, temperaturabhängigen H-H-NMR-Kopplungskonstanten herangezogen – ein Phänomen, das mit dem quantenmechanischen Austausch innerhalb eines Hydridpaars 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 Adduks zwischen diesen Metallocentri-

[*] 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. +3/581-29 20

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 (Projektnr. 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 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 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 kcal mol⁻¹ ergibt^[19] und daß als experimenteller Wert 31.1 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 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 kcal mol⁻¹ energiereicher als die Trihydridminimumsstruktur. Ausgehend von der Diwasserstoffstruktur führen Optimierungen immer zum Ausgangspunkt, dem Trihydridokomplex **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 cisoидer Diwasserstoffkomplex, nachgewiesen werden konnten.^[16]

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 kcal mol⁻¹ energiereicher als **2b** und 15.0 kcal mol⁻¹ energiereicher als **2a**. Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, ist er aber lediglich 0.4 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 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 Å, 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 Å). Um den Verlust von zwei H-Atomen auszugleichen, wird eine neue Bindung zwischen dem Metall und einem der H-Atome des BH_3 -Rests (H4) aufgebaut (der Nb-H4-Abstand beträgt 2.713 Å). Die Hauptkomponenten des Übergangsvektors weisen ebenfalls auf einen Mechanismus hin, bei dem die Eliminierung des Wasserstoffmoleküls an eine Bewegung des H1-BH₃-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 · Hydridokomplexe · 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. Antíñolo, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, M. Fajardo, B. Chaudret, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5156.
- [8] A. Antíñolo, 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] nachgewesenermaßen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Bei allen Geometrieoptimierungen wurden die Cp-Ringe als $C_{s\infty}$ -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 Näherungsleitungsmauer 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 Basissatz 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. Brinzing, *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 Ppropf- und dendrimerartigen Ppropfcopolymeren 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 Blockcopolymere 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-, Ppropf- 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 nahekommen. Unter diesen Systemen finden sich hyperverzweigte^[4] und dendrimerartige Ppropfmakromoleküle (dendrigraft macromolecules),^[5] sogenannte Combburst- oder baumartige Ppropfpolymeren. Die Herstellung von Dendrigraft-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 Ppropfmakromoleküle 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 Ppropf- und Dendrigraft-Polymeren. Die Synthesestrategie basiert auf einem zweistufigen Ansatz mit freien Radikalen, bei dem der anfänglichen Nitroxid-vermittelten „lebenden“ radikalischen Polymerisation^[8, 9] eine „lebende“ Atom transfer-Radikalpolymerisation (ATRP)^[10] folgt, um Ppropf- und dendrimere Ppropfpolymeren 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 Cu¹Cl/2,2'-Bipyridinkomplexes zur Reaktionslösung, um die Polymerisation voranzutreiben. Deshalb kann ein lineares Rückgrat, das latent ATRP-initierende Positionen enthält, durch Nitroxid-vermittelte „lebende“ radikalische Polymerisation aufgebaut werden. Anschließend kann es ohne weitere chemische Modifizierungen dazu verwendet werden, das Wachstum gepropfter Ketten durch Zugabe des Cu¹Cl/2,2'-Bipyridinkomplexes 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'-Chlormethylbenzyloxymethyl)styrol **1** mit dem Initiator **2** das lineare Polymer **3**.

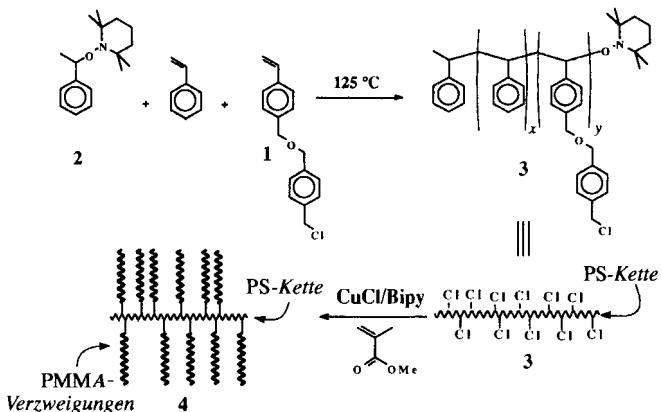


Abb. 1. Herstellung eines Ppropfcopolymeren über zwei aufeinanderfolgende „lebende“ Polymerisationen. Die Strukturen **3** und **4** sind schematisch dargestellt. Bipy = 2,2'-Bipyridinderivat (siehe auch Tabellen 1, 2).

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 Ppropfpositionen für die auf ATRP-basierende „lebende“ radikalische Polymerisation von Monomeren mit Acrylsäure- oder Styrol-Grundstruktur verwendet werden. Dementsprechend entstand bei der Polymerisation von Methylmethacrylat 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.