

Katalysatoren für die lebende Insertionspolymerisation von Alkenen: mit Ziegler-Natta-Chemie zu neuartigen Polyolefin-Architekturen

Geoffrey W. Coates,* Phillip D. Hustad und Stefan Reinartz

Professor Maurice Brookhart und Professor Robert H. Grubbs zum 60. Geburtstag gewidmet

Koordinations-Insertions-Polymerisationen sind, was die Stereokontrolle anbelangt, ihren anionischen, kationischen und radikalischen Gegenstücken schon lange überlegen. Innerhalb des Bereichs lebender Polymerisationen (d. h. Polymerisationen mit rascher Initiierung und vernachlässigbarer Zahl von Kettenabbrüchen oder -übertragungen) waren diese Insertionsverfahren auf Metallbasis ionischen und radikalischen Reaktionen dagegen bis vor etwa fünf Jahren unterlegen. Inzwischen wurden lebende Insertionspolymerisationen von nichtaktivierten

Olefinen zu leistungsfähigen Syntheseverfahren für neuartige Polymerarchitekturen entwickelt. Auf diesem Weg ist heute eine Bandbreite von Materialien zugänglich, die von einfachen Homopolymeren wie linearem und verzweigtem Polyethylen über ataktische oder taktische Poly(α -olefine) und endgruppenfunktionalisierte Polymere bis hin zu Blockcopolymeren reicht. Dieser Aufsatz fasst neuere Entwicklungen in diesem schnell wachsenden Forschungsgebiet an der Schnittstelle von präparativer und mechanistischer metallorganischer Che-

mie, Polymerchemie und Materialwissenschaft zusammen. Wir gehen dabei besonders auf Eigenschaften und neuartige Architekturen von Polymeren ein, von denen die meisten vor zehn Jahren noch nicht existierten. Ferner berichten wir über wichtige Fortschritte beim Design von Liganden und Katalysatoren.

Stichwörter: Alkene • Blockcopolymer • Homogene Katalyse • Lebende Polymerisationen • Ziegler-Natta-Katalyse

1. Einleitung

Polymere Materialien sind gegenwärtig so unverzichtbar für unsere moderne Gesellschaft wie zu keinem Zeitpunkt zuvor. Die potenziellen Anwendungen eines Polymers werden durch seine physikalischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt, die von der Morphologie des Polymers (der Anordnung im Festkörper) abhängen. Die Morphologie ergibt sich weitgehend aus der Zusammensetzung und Architektur des Polymers. Die Entwicklung von Synthesen für die Polymerisation einer Vielfalt von Monomeren unter Kontrolle der Stereochemie und des Molekulargewichts des Polymers ist daher eine seit langem bestehende wissenschaftliche Herausforderung. Das Primärziel bei der Syntheseentwicklung in der Polymerchemie ist seit 50 Jahren die Entwicklung von Kettenwachstumsverfahren, die die Verknüpfung von Monomereinheiten ohne Kettenabbruch ermöglichen.

Solche Techniken, jetzt bekannt als lebende Polymerisationen,^[1] erlauben sowohl die präzise Kontrolle des Molekulargewichts als auch die Synthese einer großen Vielfalt von Polymerarchitekturen.^[2] Beispielsweise führt die Initiierung mehrerer Polymerketten an einem Zentrum zur Bildung eines sternförmig verzweigten Polymers, während die aufeinander folgende Zugabe von zwei Monomeren zu einem Initiator ein Diblockcopolymer liefert.^[3] Verfahren für die lebende Polymerisation ermöglichen ferner die Synthese von Polymeren mit funktionalisierten Endgruppen, sofern spezielle Initiierungs- und/oder Abbruchmethoden angewendet werden. Bei herkömmlichen Alkenpolymerisationen kann jedes Katalysatormolekül durch Kettenübertragung oder -abbruch Tausende von Ketten liefern, wohingegen Katalysatoren für lebende Polymerisationen pro Katalysatormolekül nur eine Kette bilden. (Anm.: In diesem Aufsatz nennen wir Verbindungen für die Alkenpolymerisation „Katalysatoren“ und nicht „Initiatoren“, um das fundamentale Katalyseereignis der Monomerverkettung, und nicht die Bildung von Polymerketten zu betonen.) Den wahren Wert lebender Polymerisationen erkennt man an der Möglichkeit zur schier unbegrenzten Erzeugung neuartiger Materia-

[*] Prof. Dr. G. W. Coates, P. D. Hustad, Dr. S. Reinartz
Department of Chemistry and Chemical Biology
Baker Laboratory, Cornell University
Ithaca, New York 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-4137
E-mail: gc39@cornell.edu

lien aus einem elementaren Satz leicht zugänglicher Monomere.

Gemessen am jährlichen Produktionsvolumen sind Polyolefine die kommerziell bei weitem wichtigste Klasse synthetischer Polymere. Seit den Anfängen dieser Chemie mit den Entdeckungen von Ziegler^[4] und Natta^[5] wurden bemerkenswerte Fortschritte beim kontrollierten Einbau von Comonomeren und drastische Verbesserungen der Katalysatoraktivität erzielt. Die heute verfügbaren Katalysatoren für die homogene Olefinpolymerisation sind, was die Kontrolle der makromolekularen Stereochemie anbelangt, einzigartig innerhalb der Polymerchemie.^[6] Katalysatoren für die Olefininsertion waren allerdings in bislang einem Punkt anderen Kettenwachstumsinitiatoren unterlegen: Während bei anionischen,^[7] kationischen^[8] und radikalischen^[9–11] Polymerisationen große Fortschritte bei lebenden/kontrollierten Verfahren erzielt wurden, kannte man bis zur jüngsten Vergangenheit nur sehr wenige Metallkomplex-katalysierte lebende Olefinpolymerisationen. Bedeutende Fortschritte in den letzten fünf Jahren gaben uns den Anstoß, den Wissensstand über Katalysatoren für solche Alkenpolymerisationen zusammenzufassen, bei denen Kettenübertragungen oder -abbrüche in nur verschwindend geringem Umfang auftreten. Wir beschränken uns dabei auf lebende Polymerisationen nicht-aktivierter Alkene mit Insertionsverfahren. Die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP), die Polymerisation konjugierter Diene und Acrylate, die Gruppentransfer-Polymerisation und die CO/Alken-Copolymerisation werden nicht behandelt.

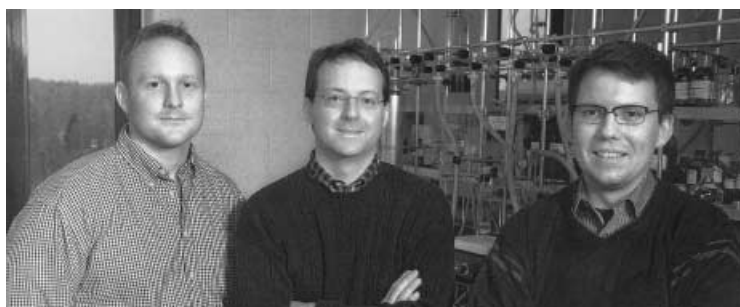
Die sieben allgemein akzeptierten Kriterien für das Vorliegen einer lebenden Polymerisationen lauten:

- 1) Die Polymerisation verläuft bis zum vollständigen Monomerumsatz, und bei weiterer Monomerzugabe wird das Kettenwachstum fortgesetzt.
- 2) Das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n des Polymers nimmt linear mit dem Umsatz zu.^[12]
- 3) Die Zahl aktiver Zentren bleibt für die Dauer der Polymerisation konstant.
- 4) Das Molekulargewicht kann über die Stöchiometrie genau eingestellt werden.
- 5) Die Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, d. h. $M_w/M_n \approx 1$.
- 6) Durch sequentielle Monomerzugabe sind Blockcopolymere zugänglich.
- 7) Die Synthese von endgruppenfunktionalisierten Polymeren ist möglich.^[13]

Nur wenige Systeme, für die ein lebender Mechanismus angenommen wird – ob ionisch, radikalisch oder metallvermittelt – erfüllen alle Kriterien. In diesem Aufsatz sind daher alle Systeme eingeschlossen, die eine substanzielle Zahl an Schlüsselkriterien erfüllen.

Bei katalytischen Alkenpolymerisationen treten häufig Kettenübertragungen und Eliminierungen auf, die das Wachstum einer Polymerkette stoppen und zu einem neuen Kettenstart durch den Katalysator führen (Schema 1). Beispielsweise kann bei Metallocen-Katalysatoren die Alkeninsertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, die den Katalysator und die Polymerkette verknüpft,^[14] durch β -Wasserstoff-

Geoffrey W. Coates wurde 1966 in Evansville, Indiana, geboren. Er erhielt 1989 den B.A.-Grad in Chemie vom Wabash College und 1994 den Ph.D.-Grad in Organischer Chemie von der Stanford University. In seiner Doktorarbeit untersuchte er unter der Anleitung von Robert M. Waymouth die Stereoselektivität von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Metallocenbasis. Anschließend erhielt er ein Postdoc-Stipendium der National Science Foundation und forschte bei Robert H. Grubbs am California Institute of Technology. Im Sommer 1997 schloss er sich dem Department of Chemistry an der Cornell University an, wo er gegenwärtig Professor of Chemistry ist. Seine Hauptforschungsinteressen gelten Design, Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Polymeren mit Schwerpunkt Katalyse und Stereokontrolle.



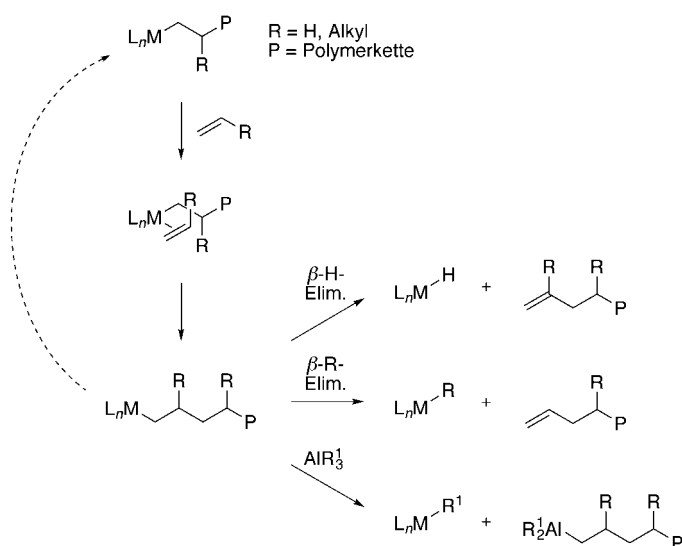
P. D. Hustad

G. W. Coates

S. Reinartz

Phillip D. Hustad wurde 1975 in Bristol, Tennessee, geboren. Er erhielt 1997 den B.S.-Grad in Chemie vom Emory & Henry College in Emory, Virginia. Fasziniert durch Studienarbeiten unter Prof. Koji Nakanishi an der Columbia University begann er seine Doktorarbeit in Chemie an der Cornell University. Unter Anleitung von Geoffrey W. Coates forscht er gegenwärtig über Entwicklung und Anwendungen neuartiger Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

Stefan Reinartz wurde 1972 in Hilden geboren. Er studierte Chemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf, der Université de Nantes und der University of North Carolina in Chapel Hill (UNC). Nach Erhalt seines Diploms 1998 kehrte er an die UNC zurück und promovierte dort 2001 in Anorganischer Chemie. Thema seiner Dissertation unter der Anleitung von Joseph L. Templeton und Maurice Brookhart war die Chemie von Organoplatin-Komplexen und ihre Bedeutung für Bindungsaktivierungen. Gegenwärtig ist er Postdoc (DAAD-Stipendium) bei Geoffrey W. Coates an der Cornell University.



Schema 1. Mechanismen für die Kettenverlängerung und -übertragung bei Ziegler-Natta-katalysierten Olefinpolymerisationen.

und/oder β -Alkyl-Eliminierungen zum Stillstand kommen.^[15] Werden Aluminiumalkyl-Cokatalysatoren eingesetzt, kann ein Abbruch auch durch eine Kettenübertragung auf das Aluminiumzentrum eintreten.^[15] In vielen Systemen liegt die Dauer der Kettenbildung im Bereich von Sekunden, weswegen eine sequentielle Monomerzugabe und damit Blockcopolymer-Synthesen nicht möglich sind. Mehrere Strategien wurden entwickelt, um die Kettenabbruchgeschwindigkeit gegenüber der Kettenwachstumsgeschwindigkeit zu verringern, sodass lebende Systeme entstehen. Die einfachste Methode, aus nichtlebenden Systemen solche mit lebendem oder wenigstens kontrolliertem Verhalten zu machen, ist in vielen Fällen das Absenken der Reaktionstemperatur. Da β -Wasserstoff- und β -Alkyl-Eliminierungen unimolekular verlaufen, das Kettenwachstum dagegen bimolekular, werden solche Eliminierungen durch ein Absenken der Temperatur stärker beeinflusst als die Verknüpfungen. Weil andererseits das Ausfallen von Polymeren bei tiefen Temperaturen das kontrollierte Verhalten einer lebenden Polymerisation beeinträchtigt, ist es im Allgemeinen günstiger, die Umsetzungen bei Raumtemperatur auszuführen. Ein zweiter Weg, den man zur Entwicklung lebender Systeme beschreitet, ist das Design neuartiger Katalysatoren auf der Basis von empirischen Modifizierungen oder Rechenverfahren.^[16] Inzwischen wurden Katalysatoren eingeführt, mit denen bei Raumtemperatur keine normalen Abbruchreaktionen eintreten. Schließlich sollte auf Alkylaluminium-Cokatalysatoren, die zu Kettenübertragungen führen können, verzichtet werden. Die Entwicklung schwach koordinierender Anionen ermöglichte hier deutliche Fortschritte bei lebenden Olefinpolymerisationen.^[17]

2. Vanadium-Katalysatoren für lebende Olefinpolymerisationen

Die Polymerisation von Olefinen wurde in den fünfziger Jahren zu einem Forschungsschwerpunkt der Organometall-

chemie, als Ziegler und Natta entdeckten, dass Titanchlorid in Gegenwart von Aluminiumalkylen ein effizienter Katalysator für die Polymerisation von Ethen und Propen ist.^[4, 5] Im Anschluss an diesen Durchbruch wurde gezeigt, dass auch Vanadiumverbindungen in Kombination mit Aluminiumalkylen aktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation sind. Durch Modifikation der Liganden und Aktivatoren wurden Katalysatoren auf Vanadiumbasis erhalten, die Olefine bei tiefen Temperaturen lebend polymerisieren. Die Synthese einer breiten Vielfalt von endgruppenfunktionalisierten Polypropylenen (PPs) und PP-haltigen Blockcopolymeren belegt die Nützlichkeit dieser Katalysatoren. Solche Polymerisationen sind allerdings auf Temperaturen von höchstens -40°C beschränkt, und lebendes Verhalten tritt nur mit wenigen Monomeren auf.

2.1. Polymerisation von Propen

In den sechziger Jahren entdeckte Natta, dass mit Diethylaluminiumchlorid aktiviertes Vanadiumtetrachlorid bei -78°C syndiotaktisch angereicherte Polypropylene liefert.^[18] Die Polymerisationsgeschwindigkeit war über eine lange Reaktionszeit (ca. 50 h) konstant, und das Molekulargewicht nahm während 25 h nahezu linear mit der Zeit zu. Das Konzentrationsverhältnis $[\text{Al}]/[\text{V}]$ hatte einen sehr großen Einfluss auf die Lebensdauer der aktiven Ketten: Eine höhere Konzentration an Cokatalysator führte zu einer niedrigeren Lebensdauer, was darauf schließen ließ, dass Kettenübertragungen auf Aluminiumzentren als Abbruchreaktion auftraten. Die Syndiospezifität des Katalysators resultierte aus der regioregulären sekundären (2,1)-Insertion von Propen.^[19] Auch die Gegenwart von Anisol wirkte sich sehr stark auf die katalytische Aktivität und mittlere Lebensdauer aktiver Ketten aus.^[20] Später fand man, dass Polypropylene, die mit solchen Katalysatorsystemen erhalten wurden, unimodal sind und eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen ($M_w/M_n = 1.4 - 1.9$).^[21]

Wenngleich diese Polypropylene in nahezu lebenden Reaktion erhalten wurden, dauerte es mehr als zehn Jahre, bis das erste Beispiel einer echten lebenden Olefinpolymerisation entdeckt wurde. 1979 berichteten Doi et al. über die erste katalytische Olefinpolymerisation, die alle Kriterien erfüllte, die für die eindeutige Einstufung als lebendes System maßgeblich sind. Der Katalysator, $[\text{V}(\text{acac})_3]$ **1a** (Abbildung 1; acac = Acetylacetonat), aktiviert mit Et_2AlCl , lieferte bei -78°C partiell syndiotaktische Polypropylene (81 % *r*-Diaden; $[r] = 0.81$)^[15] mit außerordentlich engen Molekularge-

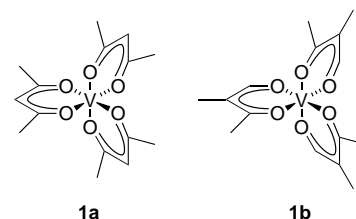
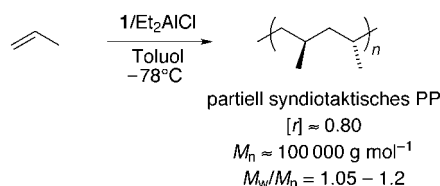


Abbildung 1. Vorstufen von Vanadium-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

wichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.05 - 1.20$; Schema 2).^[22, 23] Das Molekulargewicht nahm linear mit der Zeit zu und erreichte Werte von bis zu $100\,000\text{ g mol}^{-1}$. Die Zahl an Polymerketten blieb während der Reaktion konstant. Der Katalysator wies



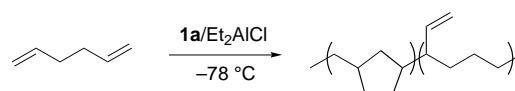
Schema 2. Lebende Polymerisation von Propen mit Vanadium-Katalysatoren.

allerdings nur bei Temperaturen unter -65°C lebendes Verhalten auf, und Reaktionen bei Temperaturen oberhalb von -48°C führten zu Polypropylenen mit breiteren Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.37 - 1.45$). Ferner wurde die katalytische Aktivität (ca. $4\text{ kg}_{\text{PP}}\text{ mol}_V^{-1}\text{ h}^{-1}$) dadurch beeinträchtigt, dass nur etwa 4 % der Vanadiumzentren aktiv waren. Die Art des Aluminium-Cokatalysators beeinflusste die Polymerisationsaktivität, das lebende Verhalten und die Stereoselektivität drastisch, was auf eine Bimetallverbindung als aktive Komponente schließen lässt. Insbesondere der elektronenärmere Cokatalysator EtAlCl_2 führte zu einer verbesserten Kettenübertragung auf Monomere und damit zu Polymeren mit Verteilungen nahe dem theoretischen Wert $M_w/M_n = 2.0$ für Polymerisationen mit Kettenübertragung.^[23, 24] Der aktivierende Einfluss von Anisol wurde für den Katalysator **1a**/ Et_2AlCl nachgewiesen.^[25] In Gegenwart des Additivs war die Zahl aktiver Vanadiumzentren dreimal so groß, ohne dass das lebende Verhalten oder die Syndiospezifität beeinträchtigt wurden.

Um den Prozess der Aktivierung besser kennenzulernen, untersuchten Doi et al. eine Reihe von Vanadiumkomplexen. Bereits subtile Veränderungen an den Liganden hatten einen drastischen Einfluss auf das katalytische Verhalten.^[26–28] So erwies sich der Komplex **1b** als sehr viel aktiver für die lebende Polymerisation von Propen als **1a** (ca. $100\text{ kg}_{\text{PP}}\text{ mol}_V^{-1}\text{ h}^{-1}$; Schema 2). Die größere Aktivität wurde einer größeren Zahl aktiver Vanadiumzentren bei der Umsetzung zugeschrieben, und die Zahl der Polymerketten pro Metallzentrum erreichte nahezu den Wert eins. Das erhaltene Polypropylen war wiederum partiell syndiotaktisch ($[r] = 0.80$), was in Einklang mit einem sekundären Insertionsmechanismus ist. Der Katalysator wies ferner bei Temperaturen von bis zu -40°C lebendes Verhalten auf und lieferte Polymere mit hohem Molekulargewicht (M_n bis zu $100\,000\text{ g mol}^{-1}$) und niedrigem Polydispersitätsindex ($M_w/M_n = 1.2 - 1.4$).

Abgesehen von diesen Erfolgen wurde nur mit wenigen Monomeren lebendes Verhalten dieser Vanadium-Katalysatoren beobachtet. Beispielsweise lieferte die Polymerisation von Ethen mit **1a**/ Et_2AlCl bei -78°C hochmolekulare Polyethylene (PEs; $>300\,000\text{ g mol}^{-1}$) mit Molekulargewichtsverteilungen entsprechend der wahrscheinlichsten Verteilung für einen Katalysator mit einheitlichen Katalysatorzentren ($M_w/M_n = 2.0$).^[29] Ethen/Propen-Copolymerisationen verliefen dagegen lebend; die Reaktion von Ethen und Propen mit **1b**/

Et_2AlCl bei -60°C führte rasch zur Bildung eines sehr hochmolekularen Copolymers ($M_n = 1\,020\,000\text{ g mol}^{-1}$) mit niedrigem Polydispersitätsindex ($M_w/M_n = 1.22$).^[30] Beide Katalysatoren erwiesen sich als inaktiv gegenüber höheren α -Olefinen. So führte die Umsetzung von 1-Penten mit **1a**/ Et_2AlCl zur Bildung von Heptan und 3-Methylhexan, den Produkten einer (2,1)- und (1,2)-regiochemischen Addition von 1-Penten an eine Vanadiummethylverbindung.^[31] Danach kam die Reaktion zum Stillstand, vermutlich wegen der sterischen Abschirmung des katalytischen Zentrums nach der Insertion. Mit 1,5-Hexadien lieferte der Katalysator dagegen lebende Polymere: Bei -78°C wurde ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht ($M_n = 6600\text{ g mol}^{-1}$) und enger Molekulargewichtsverteilung gebildet ($M_w/M_n = 1.4$).^[32] Dieses Polymer wies allerdings nicht die typische Methylen-1,3-cyclopentan-Mikrostruktur auf, die mit anderen Insertionspolymerisations-Katalysatoren erhalten wurde. Einer NMR-spektroskopischen Analyse zufolge ist die Mikrostruktur aus Tetramethylen-1-vinyl- (46 %) und Methylen-1,3-cyclopentan-Einheiten (54 %) zusammengesetzt (Schema 3). Auch die Copolymerisation von Propen und 1,5-Hexadien verlief lebend. Die Mikrostruktur hing dabei vom Molenbruch des Hexadiens im Copolymer ab: Bei hohen Diengehalten wurden gleiche Mengen beider Einheiten gebildet, bei niedrigen ausschließlich Tetramethylen-1-vinyl-. Der Bildungsmechanismus dieses einzigartigen Polymers ist jedoch unbekannt.

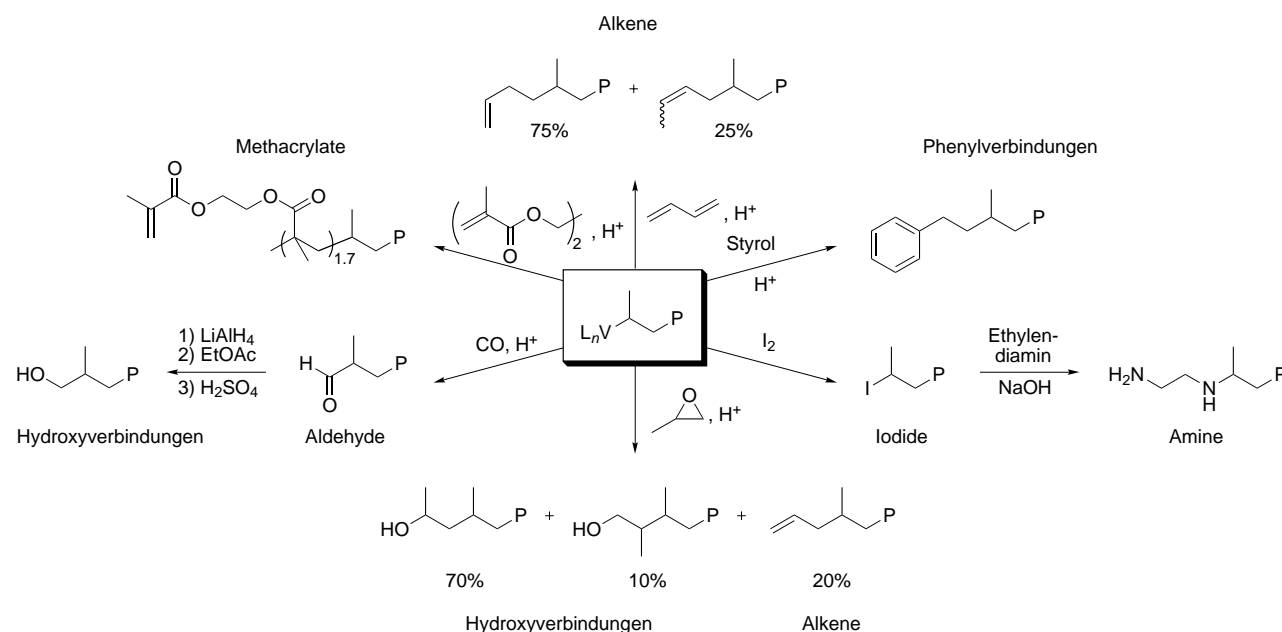


Schema 3. Polymerisation von 1,5-Hexadien mit einem Vanadium-Katalysator.

2.2. Endgruppenfunktionalisierte Polypropylene

Die Anwendung lebender Vanadium-Katalysatoren für die Synthese von maßgeschneiderten Polymeren wurde durch Doi et al. demonstriert.^[33–37] Durch Umsetzung aktiver Polymerketten mit Additiven wurden Polypropylene mit vielfältig funktionalisierten Endgruppen hergestellt (Schema 4). So wurden nicht nur wichtige mechanistische Informationen erhalten, die funktionalisierten Polymere wiesen auch einzigartige Eigenschaften auf und wurden als „Makroinitiatoren“ für die Synthese von Blockcopolymeren eingesetzt.

Die Zugabe von Iod bei -78°C zu einer lebenden Vanadium-Polypropylen-Spezies führte zur Desaktivierung unter Bildung eines monodispersen Iod-substituierten Polypropylens ($M_w/M_n = 1.15$).^[33] NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass die Struktur der Endgruppe aus der Reaktion von Iod mit einem sekundären Vanadiumalkyl resultiert, was auf einen (2,1)-Insertionsmechanismus hindeutet. Aus dem Iod-haltigen Polymer wurde durch Umsetzung mit Ethylendiamin im Überschuss in THF und nach basischer Aufarbeitung ein Polypropylen mit endständigen Aminogruppen hergestellt.^[35] Diese Polymere wurden auch als Makroinitiatoren für die Synthese der in Abschnitt 2.3 behandelten Diblockcopolymere eingesetzt.



Schema 4. Synthese endgruppenfunktionalisierter Polypropylene mit einem Vanadium-Katalysator.

Durch Reaktion lebender Vanadiumzentren mit Kohlenmonoxid erhielten Doi et al. Polypropylene mit endständiger Aldehydgruppe (Schema 4).^[38] Auch in diesem Fall inserierte das CO-Molekül quantitativ in Vanadium-Kohlenstoff-Bindungen an einem sekundären C-Atom. Durch Reduktion der Aldehydgruppen mit LiAlH_4 in Et_2O und saure Hydrolyse wurden Polypropylene mit endständiger Hydroxygruppe erhalten.^[36] Derartige Hydroxy-substituierte Polypropylene sind in moderater Ausbeute auch durch Umsetzung einer aktiven Vanadiumverbindung mit Propylenoxid zugänglich.^[36] Die Insertion des Epoxids in die wachsende Polymerkette verlief mit mäßiger Regioselektivität. Bevorzugt (7:1) verlief die Insertion am unsubstituierten Kohlenstoffatom unter Bildung eines sekundären Alkohols. Eine unerwünschte Eliminierungsreaktion lieferte daneben auch einen Polypropylenanteil mit endständiger Allylgruppe (20%).

Polypropylen-Makromonomere mit Methacrylatgruppen wurden durch Zugabe von Ethylenglycoldimethacrylat (EGDM) zu lebenden Kettenenden erhalten.^[39] Die Polymerisation von Propen wurde mit dem Komplex **1b**/ Et_2AlCl 1 h bei -60°C durchgeführt und lieferte ein niedermolekulares Polypropylen ($M_n = 3100 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.13$). Nach Zugabe von EGDM im Überschuss zu diesem lebenden Polymer wurden die Kettenenden binnen einer weiteren Stunde bei -55°C quantitativ abgesättigt ($M_n = 4000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.10$). Das EGDM-Homopolymer wurde nicht gebildet. Die Anwesenheit der Methacrylatgruppen im Polymer wurde IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Interessanterweise enthielt jedes Polymermolekül im Schnitt 1.7 EGDM-Gruppen.

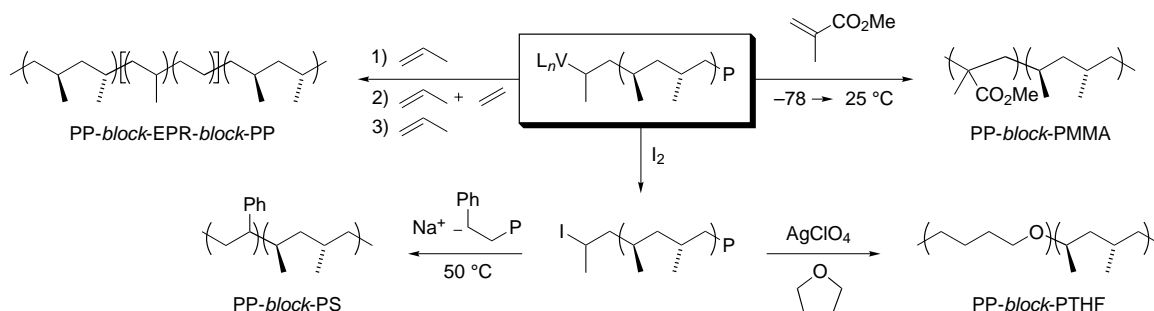
Schließlich untersuchten Doi et al. Reagentien, die Polypropylene mit endständigen Alkenyl- und Phenylgruppen liefern.^[36] Bei Zugabe von Butadien zu einem lebenden, mit **1a**/ Et_2AlCl synthetisierten Polypropylen wurde nach Abbruch der Reaktion ein Polymer mit olefinischen Endgruppen erhalten. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass

dabei sowohl eine (2,1)- als auch eine (1,4)-Insertion von Butadien stattfindet. Die resultierenden Polymere wiesen daher teils endständige (75%), teils interne Doppelbindungen (25%) auf. Polymere mit endständiger Phenylgruppe wurden analog durch Zusatz von Styrol zu einem lebenden Polypropylen erhalten, wobei eine Reaktion nur an der wachsenden Polymerkette eintrat und kein Styrol-Homopolymer gebildet wurde.

2.3. Synthese von Copolymeren und Blockcopolymeren

Eine der attraktivsten Eigenschaften lebender Katalysesysteme ist die Möglichkeit zum Aufbau definierter Blockcopolymere durch sequentielle Monomerzugabe. Mehrere Verfahren auf der Basis von Vanadium-Katalysatoren sind hierzu beschrieben worden. So berichteten Doi et al. über die Synthese von Blockcopolymeren vom Typ AB und ABA aus Ethen und Propen (Schema 5). Wie in Abschnitt 2.1 geschildert, lieferte die Reaktion von **1a**/ Et_2AlCl /Anisol mit Propen bei -78°C ein lebendes Polypropylen-Kettenende.^[25] Bei Zusatz einer kleinen Menge Ethen in Gegenwart von Propen bildete sich schnell ein Copolymer vom Typ AB mit Domänen aus syndiotaktisch angereichertem Polypropylen und Ethen/Propen-Kautschuk (EPR).^[40] Bei Ethenzugabe wurde ein starker Anstieg der Polymerausbeute und des Molekulargewicht pro Zeiteinheit beobachtet. Beide Werte sanken allerdings rasch wieder auf die für die Propen-Homopolymerisation typischen Werte, d.h., die Insertion von Ethen war nach kurzer Zeit vollständig. Danach stiegen Ausbeute und Molekulargewicht wieder stetig an, was auf die kontinuierliche Bildung eines Propen-Homopolymers und damit eines ABA-Triblockcopolymeres (*syn-PP-block-EPR-block-syn-PP*) hindeutet.

Mit Vanadium-Katalysatoren erhielt man neben unpolaren Blockcopolymeren auch solche aus polaren Monomeren. Die



Schema 5. Synthese von Blockcopolymeren mit einem Vanadium-Katalysator; EPR = Ethan/Propan-Kautschuk.

lebenden Kettenenden wurden dabei zu Initiatoren für radikalische oder kationische Polymerisationen umgewandelt (Schema 5). Doi et al. fanden, dass die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit **1a**/Et₂AlCl bei 25 °C in der Anfangsphase der Reaktion lebenden Charakter aufweist und Poly(methylmethacrylat) (PMMA) mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung ($M_n = 2400 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.2$) liefert.^[34] Copolymerisationen von MMA mit Styrol wiesen auf einen radikalischen Verlauf hin. Diese neuartige Methode zur MMA-Polymerisation wurde zur Synthese von Propen/MMA-Diblockcopolymeren eingesetzt. Zunächst wurde durch Reaktion von Propen mit **1a**/Et₂AlCl bei -78 °C ein lebendes Kettenende gebildet ($M_n = 16000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.2$). Durch Zugabe von MMA und Erwärmen auf 25 °C entstand ein höhermolekulares Polymer mit einem syndiotaktisch angereicherten PMMA-Block (15 Gew.-% PMMA, $M_n = 18000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.2$).

Auf diesem Weg synthetisierten Doi et al. auch ein Blockcopolymer mit einer Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)-Domäne. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurde zunächst ein Iod-substituiertes monodisperses Polypropylen ($M_n = 16500 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.15$) hergestellt^[33] und bei 0 °C in THF gelöst. Bei Zugabe von AgClO₄ fiel sofort AgI aus, und ein kationischer Makroinitiator wurde gebildet, der die Polymerisation von THF ermöglichte. Nach 96 h wurde ein höhermolekulares monodisperses Polymer ($M_w/M_n = 1.14$) isoliert. IR- und NMR-spektroskopisch wurden PP- und PTHF-Domänen nachgewiesen.

Schließlich können maßgeschneiderte Blockcopolymere durch die Kupplung von Iod-terminierten Polypropylenketten mit mono- oder multifunktionellen lebenden Polymeren hergestellt werden. Doi et al. synthetisierten mit diesem Ansatz ein gut definiertes Propen/Styrol-Diblockcopolymer.^[29] Die Umsetzung eines Iod-terminierten Polypropylens ($M_n = 22000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.14$) mit einem lebenden Polystyrolanion ($M_n = 13000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.27$) führte quantitativ zur Bildung des höhermolekularen Polymers aus beiden Komponenten ($M_n = 35000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.25$).

3. Seltenerdmetall-Katalysatoren für die kontrollierte Alkenpolymerisation

Schumann und Marks et al. berichteten schon 1985 über Organolanthanoid-Komplexe als aussichtsreiche Katalysatorkandidaten für die lebende Olefinpolymerisation.^[41] Die

dimeren Cp*-koordinierten Hydridkomplexe **2a–c** (Abbildung 2; Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) waren bei der Polymerisation von Ethen hochaktiv. Die Wechselzahl betrug z.B. für **2a** bei Raumtemperatur mehr als 1800 s⁻¹. Die

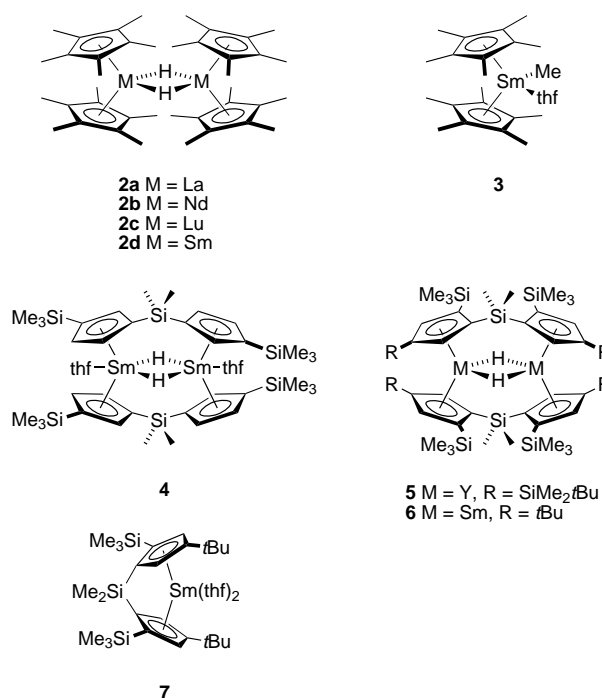


Abbildung 2. Lanthanoid-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

Molekulargewichtsverteilungen der mit dem Lutetium-Katalysator **2c** synthetisierten Polymere lagen stets unter zwei ($M_n = 96000 - 361000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.37 - 1.68$), und die mittlere Zahl an Polymerketten pro Lanthanoidzentrum betrug bei **2a–c** in jedem Fall weniger als eins. Für diese Systeme wurde daher angenommen, dass sie lebendes Verhalten aufweisen. Weiterhin zeigten Polymerisationen mit **2b** bei -78 °C, dass Temperatureinflüsse für mögliche Kettenabbrüche, z.B. durch β -Hydrid-Eliminierung, unbedeutend sind ($T = 25^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ s}$, $M_n = 590000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.81$; $T = -78^\circ\text{C}$, $t = 600 \text{ s}$, $M_n = 648000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.95$). Ein perfekt lebendes Verhalten dieser Hydrid-Katalysatoren wurde vermutlich durch Massentransportphänomene und eine initiationshemmende Dissoziation des dimeren Katalysators verhindert.

Yasuda et al. berichteten 1992 über die hohe Aktivität von **2d** bei der lebenden syndiospezifischen Polymerisation von MMA ($[r]=0.97$ bei -95°C , $[r]=0.91$ bei 0°C). Eine anionische Koordinationspolymerisation lieferte Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht (M_n bis zu $560\,000\text{ g mol}^{-1}$) und extrem engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1.05$).^[42] Im Anschluss an diese Entdeckung wurde über die sequentielle Copolymerisation von Ethen mit polaren Monomeren zu Blockcopolymeren berichtet, bei der sich der Mechanismus während der Polymerisation zu ändern scheint (Insertion \rightarrow anionische Koordination).^[43] Da hierzu bereits umfangreiche Übersichten erschienen sind, werden wir nur einige allgemeine Punkte hervorheben.^[44–47]

Yasuda et al. berichteten 1992 über den Einfluss des Samarium-Katalysators **3** auf die Blockcopolymerisation von Ethen (Insertionsmechanismus) mit einigen polaren Monomeren (keine Insertion) wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, δ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton (CL) bei Raumtemperatur.^[43] In einem zweistufigen Prozess wurde zunächst Ethen in Toluol unter Normaldruck zu einem reaktiven Polyethylen polymerisiert ($M_n = 6600\text{--}27\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.39\text{--}2.01$) und anschließend das jeweilige polare Monomer zugesetzt. Es entstanden kettenförmige Diblockcopolymere mit niedrigem Polydispersitätsindex (Schema 6). Bei umgekehrter Reihenfolge der Monomerzugabe wurden keine Blockcopolymere gebildet. Reaktionsprodukte mit kurzen polaren Blöcken, etwa PE-*block*-PMMA oder PE-*block*-poly(CL), haben nützliche Materialeigenschaften, z. B. gute Färbbarkeit.

Kürzlich entwickelten Yasuda et al. den zweikernigen Samariumkomplex **4** (Abbildung 2), der Ethen hochaktiv polymerisiert (M_n bis zu $50\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.63\text{--}1.68$) und in guter Ausbeute Diblockcopolymere wie PE-*block*-PMMA (M_n bis zu $70\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.67\text{--}1.69$) und PE-*block*-poly(CL) ($M_n = 70\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.65$) liefert.^[48] Die strukturell verwandten Komplexe **5** und **6** (Abbildung 2) wurden zu den ersten kontrollierten Blockcopolymerisationen von 1-Hexen und 1-Penten mit MMA und CL eingesetzt.^[49] Yasuda et al. berichteten auch über divalente Samariumkomplexe mit verbrückten Bis(Cp)-Liganden (Cp = Cyclopentadienyl), die sie zur Polymerisation von Ethen einsetzten.^[50] Insbesondere mit dem racemischen Komplex **7** wurden gute Ergebnisse nicht nur bei der Synthese

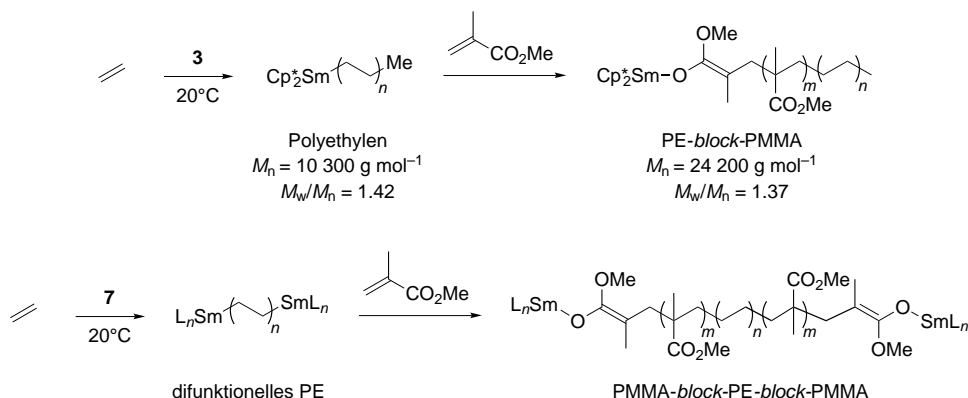
von Polyethylen, sondern auch bei der Polymerisation höherer α -Olefine erhalten. Die entstandenen Poly(α -olefine) waren hoch isotaktisch (z. B. Poly(1-penten) $M_w = 10\,600\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.48$; Poly(1-hexen) $M_w = 8300\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.55$). Die Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien führte zur Bildung von Poly(methylen-1,3-cyclopentan) mit einem Anteil an *cis*-Ringen von ca. 50 % ($M_w = 28\,500\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.88$). Die Katalyse durch **7** umfasst die Koordination des Ethenmoleküls an beide Samariumzentren und eine anschließende Elektronenübertragung unter Bildung einer telechelen Ethen-verbrückten zweikernigen Spezies. Daher führt die Blockcopolymerisation von Ethen mit MMA zu dem Triblockcopolymer PMMA-*block*-PE-*block*-PMMA (Schema 6).^[51] Für entsprechende trivalente Lanthanoidkomplexe mit verbrückten Bis(Cp)-Liganden wurde keine höhere Polymerisationsaktivität beobachtet.^[52]

Die genannten Prozesse auf Basis von Organolanthanoidkomplexen erfüllen nicht alle Kriterien, die eine Einstufung als lebende Olefinpolymerisation erlauben würden (insbesondere im Hinblick auf die Molekulargewichtsverteilungen). Die Kombination aus partiell kontrollierter Olefin-Insertionspolymerisation mit lebender anionischer Polymerisation polarer Monomere hat sich aber als sehr nützlich für die Synthese neuartiger Materialien mit interessanten Eigenschaften erwiesen.

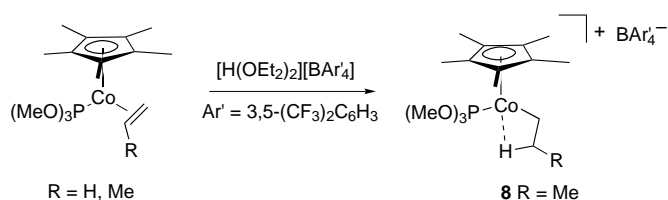
4. Cobalt-, Niob- und Tantal-Katalysatoren für die lebende Ethenpolymerisation

Anfang der neunziger Jahre wurde über einige Katalysatoren für die Ethenpolymerisation berichtet, die Polyethylene mit einer erstaunlich engen Molekulargewichtsverteilung liefern. Der Cobalt-Katalysator **8** ($\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$), erhalten durch Protonierung der Alken-komplexierten Vorstufe (Schema 7), lieferte bei niedermolekularen Proben Polyethylene mit niedrigen Polydispersitätsindizes ($M_n = 13\,600\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.17$). Mit steigendem Molekulargewicht stieg der Polydispersitätsindex, vermutlich aufgrund von Massentransportproblemen ($M_n = 48\,500\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.71$).^[53] Auch ein Ausfallen des Polymers wird als Grund für die Desaktivierung des Katalysators angesehen.

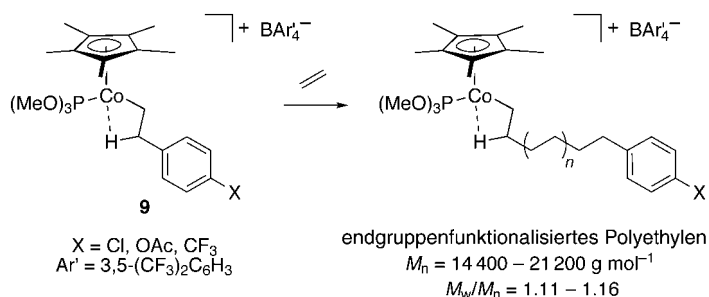
Brookhart et al. beschrieben einen leicht modifizierten Cobalt-Katalysator für die lebende Ethenpolymerisation und die Synthese von Polyethylenen mit endständigen funktionellen Gruppen.^[54] Die hoch elektrophilen Cobaltkomplexe **9** (Schema 8) lieferten nach dreistündiger Reaktion mit Ethen bei Raumtemperatur und Normaldruck und anschließender Hydrogenolyse der Co-Alkyl-Bindung Polyethylene mit endständigen Substituenten (M_n bis zu $20\,000\text{ g mol}^{-1}$) und niedrigen Polydispersitätsindizes ($M_w/M_n = 1.11\text{--}$



Schema 6. Synthese von Ethen/MMA-Diblock- und Ethen/MMA-Triblockcopolymeren mit Samarium-Katalysatoren.



Schema 7. Synthese von Cobalt-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.



Schema 8. Synthese endgruppenfunktionalisierter Polyethylen mit Cobalt-Katalysatoren.

1.16). Eine ^{13}C -NMR-Analyse zeigte eine unverzweigte Polymikrostruktur an. Da nur ein Signal der endständigen Methylgruppen beobachtet wurde, sollte der β -Aryl-substituierte β -agostische Komplex und nicht das α -Aryl-substituierte β -agostische Isomer als Initiator wirken (Schema 8), weil andernfalls zwei Signale für die beiden Methylgruppen in $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ aufgetreten wären. Eine Wechselwirkung der funktionellen Gruppe mit dem Cobaltzentrum, die zur Katalysatordesaktivierung führen könnte, findet nicht statt, weil das Metallzentrum die *para*-Position der Arylgruppe durch Kettenwanderung nicht erreichen kann. Auch hier traten bei höhermolekularen Polymeren breitere Molekulargewichtsverteilungen auf ($M_n > 40\,000 \text{ g mol}^{-1}$).

Analog wurde mit dem β -agostischen Komplex $[\text{Cp}^*\text{P(OMe)}_3]\text{CoCH}_2\text{CH}(\mu\text{-H})(\text{CH}_2)_4\text{SiR}_3[\text{BAR}_4]$ **10** ($\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) Silyl-substituiertes Polyethylen hergestellt. Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen von SiEt_3 -substituierten Polyethylenen ähnelten sehr denen der Aryl-substituierten Polymere. Das Molekulargewicht von Me_2SiCl -substituiertem Polyethylen war dagegen niedriger ($M_n = 10\,200 \text{ g mol}^{-1}$) und die Verteilung breiter ($M_w/M_n = 1.41$), vermutlich wegen einer Vergiftung des Katalysators. Die Verwendung solcher Cobaltkomplexe als Polymerisationskatalysatoren für enggruppenfunktionalisierte Polymere ist allerdings mit einigen Nachteilen verbunden. So ist das Molekulargewicht der gebildeten Polymere relativ niedrig, die Synthese der Katalysatoren ist aufwändig, und die Katalysatoren, insbesondere **10**, sind sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Der nächste große Fortschritt bei lebenden Olefinpolymerisationen gelang Mitte der neunziger Jahre mit der Entwicklung von Niob-Dien-Katalysatoren (Abbildung 3).^[55–57] Da diese Verbindungen der Gruppe V isoelektronisch mit den Bis(Cp)-Komplexen der Gruppe IV sind, folgerten Mashima et al., dass diese Vorstufen in Olefinpolymerisationen aktiv sein sollten. Nach einer Kurzmitteilung, in der die prinzipielle Wirksamkeit dieser Systeme belegt wurde,^[55] berichteten

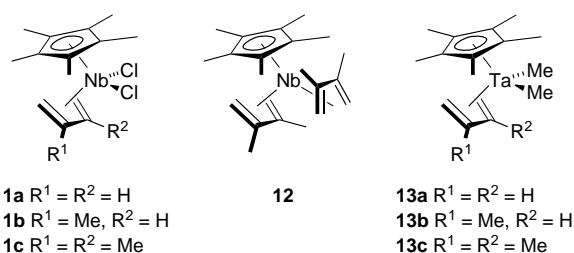


Abbildung 3. Vorstufen von Niob- und Tantal-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

Mashima et al. 1994 über lebende Ethenpolymerisationen mit den Niob-Dien-Komplexen **11a–c**/MAO (MAO = Methylaluminoxan) und **12**/MAO.^[56] Bei Temperaturen unter 0°C verliefen die Polymerisationen lebend und lieferten Polyethylen mit hohem Molekulargewicht (M_n bis zu $40\,000 \text{ g mol}^{-1}$) und extrem niedrigen Polydispersitätsindizes (M_w/M_n bis zu 1.05). Die Katalysatorvorstufen wurden in niedrigen bis mäßigen Ausbeuten aus $[\text{Cp}^*\text{NbCl}_4]$ und zwei Äquivalenten der entsprechenden Allyl-Grignard-Verbindung synthetisiert. Das Substitutionsmuster der Dieneinheit, die für die katalytische Aktivität essentiell ist, beeinflusst die Leistung des Katalysators. Mit 1,3-Butadien (**11a**) oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**11c**) als Liganden wurden ähnliche Aktivitäten beobachtet (38.7 bzw. $35.2 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Nb}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei 20°C). Der Komplex **11b** mit 2-Methyl-1,3-butadien als Ligand war etwas weniger aktiv ($19.2 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Nb}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Der Bis(dien)-Komplex **12** katalysierte die Polymerisation von Ethen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht. Eine Änderung der sterischen Verhältnisse am Katalysator durch Austausch des Cp^* - gegen den kleineren Cp-Liganden in **11** führte zu einer deutlich breiteren Molekulargewichtsverteilung des Polyethylen ($M_w/M_n = 1.40$). Vermutlich ist der Katalysator dann weniger stabil.

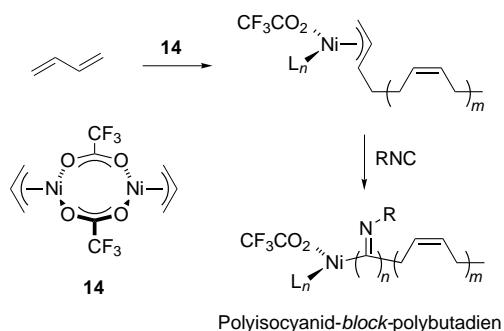
Mashima et al. beschrieben die Synthese der Tantaldimethylkomplexe **13a–c** (die entsprechenden Niobkomplexe zersetzten sich schnell über Carbenintermediate).^[57] Wenn gleich die Tantal Komplexe den Niobkomplexen **11** und **12** in Bezug auf katalytische Aktivität und Molekulargewichtsverteilung unterlegen waren, konnten sie für die kontrollierte Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Bei Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu einer Lösung von **13b** bei Raumtemperatur bildete sich laut NMR-Analyse das Ionenpaar $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\eta^4\text{-Isopren})\text{Me}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Das in situ gebildete η^4 -Butadien-Analogon **13a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ polymerisierte Ethen ($1.38 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Ta}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von AlEt_3 erhöhte. Nach Aktivierung mit MAO katalysierten die Dimethylkomplexe **13a–c** und die entsprechenden Dichlorkomplexe die Polymerisation ähnlich gut, ein Befund, der auf die Bildung ähnlicher aktiver Spezies hinweist.

5. Nickel- und Palladium-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation

Die Suche nach Katalysatoren für die lebende Polymerisation von α -Olefinen erhielt Mitte der neunziger Jahre durch

die Entwicklung von Nickel- und Palladiumdiimin-Katalysatoren weiteren Auftrieb.^[58] Solche Systeme auf der Basis später Übergangsmetalle haben zahlreiche Vorteile. So sind wegen der geringeren Oxophilie des Metallzentrums Copolymerisationen funktionalisierter Monomere möglich,^[59] und viele Katalysatorvorstufen mit späten Übergangsmetallen sind leicht zugänglich. Die glatte Synthese von Schlüsselverbindungen wie Alkyloliefinkomplexen ermöglicht darüber hinaus detaillierte mechanistische Untersuchungen.

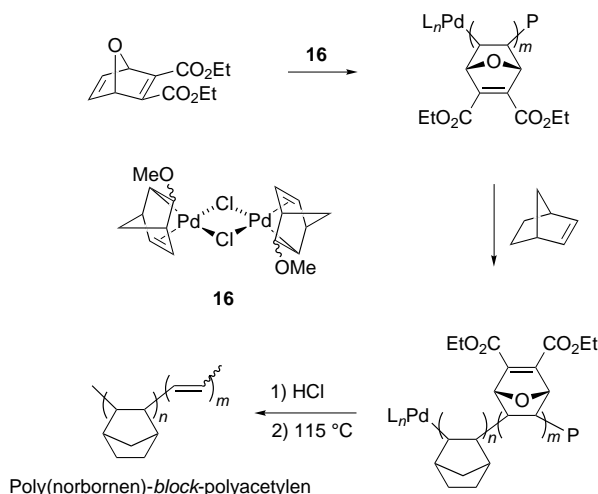
Allerdings existierten schon mehr als ein Jahrzehnt vor der Entdeckung von Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen für die lebende Polymerisation nichtaktivierter Olefine Nickelallyl-Katalysatoren für die lebende Polymerisation konjugierter Diene. Teyssié et al. berichteten 1984, dass Bis[(η^3 -allyl)(trifluoracetato)nickel] **14** bei Raumtemperatur die lebende Polymerisation von 1,3-Butadien zu Poly-(1,4-butadien) mit vorhersagbarem Molekulargewicht und variabler Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1.2-2.0$) katalysiert.^[60] Obwohl der Monomerumsatz maximal 77 % betrug, sprach die lineare Zunahme von M_n während der Reaktion für das Vorliegen einer lebenden Polymerisation. Deming und Novak, die **14** für die Polymerisation von *tert*-Butylisocyanid zu helicalen Polymeren einsetzten,^[61] nutzten das lebende Verhalten bei der Polymerisation von Butadien für die Synthese von Butadien/Isocyanid-Diblockcopolymeren (Schema 9).^[62] Für die Synthese von hydroxytelechelem Polybutadien und symmetrischen Polyisocyanid-*block*-polybutadien-*block*-polyisocyanid-Triblockcopolymeren wurden bimetallische Nickelinitiatoren entwickelt.^[63] Nickelallyl-Katalysatoren wurden auch bei der lebenden Polymerisation funktionalisierter und nichtfunktionalisierter Allene angewendet.^[64]



Schema 9. Nickel-katalysierte lebende Copolymerisation von Butadien und Isocyaniden.

Risse und Mehler berichteten über die lebende Polymerisation von Norbornen mit $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ **15**. Polynorbornene mit M_n bis zu 30000 g mol^{-1} wiesen bei niedrigen Monomerumsätzen enge Molekulargewichtsverteilungen auf, bei höheren Umsätzen wurden die Verteilungen breiter.^[65] Risse und Breunig beschrieben die Polymerisation von estersubstituierten Norbornenen mit **15**. In Abhängigkeit vom Substituenten wurden Polymere mit z.T. engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten und Blockcopolymere synthetisiert.^[66] Novak und Safir demonstrierten 1995 das Potenzial von Katalysatoren auf Palladiumbasis für die

lebende Olefinpolymerisation. Kohlenwasserstoff/Polyacetylen-Blockcopolymere wurden durch lebende Insertionspolymerisation mit dem robusten, luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen σ,π -Alkyl-substituierten Palladium(II)-Komplex **16** hergestellt (Schema 10).^[67] Die Polymerisation von Diethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarboxylat, das als ein geschütztes Acetylen aufgefasst werden kann, mit **16** verlief quantitativ unter Bildung eines Polymers mit aktivem Palladium-Kettenende. Die anschließende Zugabe von Norbornen zu diesem Makroinitiator lieferte ein Blockcopolymer. Beim Erwärmen trat eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu einem Poly(norbornen)-*block*-polyacetylen-Diblockcopolymer ein.



Schema 10. Synthese von Norbornen/Acetylen-Blockcopolymeren mit einem Palladium-Katalysator.

Brookhart et al. erzielten 1995 einen Durchbruch bei lebenden Olefinpolymerisationen durch die Entdeckung einer neuen Klasse von späten Übergangsmetallkatalysatoren. Nach der ersten Beschreibung der Synthese und der Polymerisationsaktivität von Palladium- und Nickel- α -Diimin-Komplexen^[68] wurde über die Anwendung des Nickelkomplexes bei der lebenden Polymerisation von α -Olefinen berichtet.^[69] Die Katalysatorvorstufe **17** (Abbildung 4)

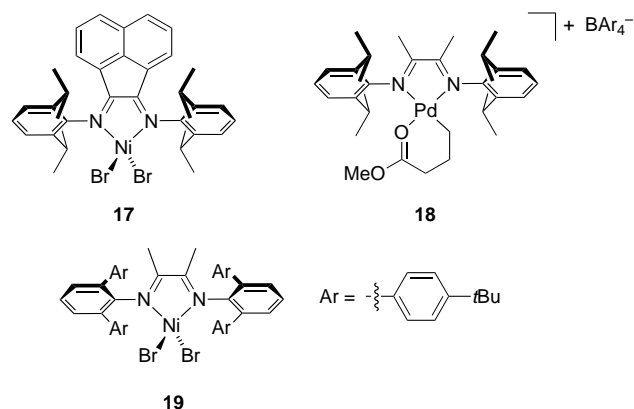
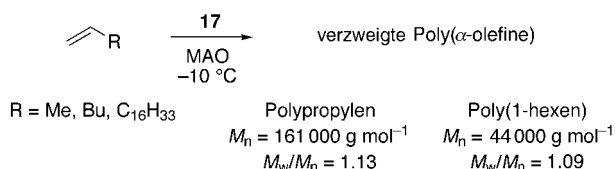


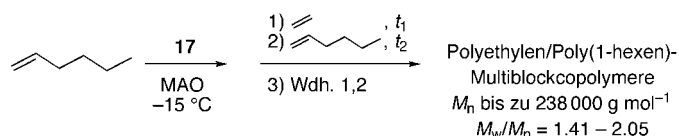
Abbildung 4. Nickel und Palladium- α -Diimin-Katalysatoren und Katalysatorvorstufen für die lebende Olefinpolymerisation.

polymerisierte nach Aktivierung bei Raumtemperatur in Toluol mit MAO α -Olefine sehr effizient (Wechselzahlen zwischen 300 und 3000 h⁻¹). Die Produkte waren hochmolekular (M_n bis zu 190 000 g mol⁻¹ bei Polypropylen) und wiesen relativ niedrige Polydispersitätsindizes auf ($1.4 < M_w/M_n < 1.8$). Da bei tieferen Temperaturen (-10°C) und niedrigerer Monomerkonzentration ungünstige Kettenübertragungen unterdrückt wurden, erhielt man Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen. Beispielsweise lieferte der Komplex **17**/MAO in Toluol mit Propen unter Normaldruck und bei -10°C hochmolekulares Polypropylen ($M_n = 161\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.13$; Schema 11).



Schema 11. Lebende Polymerisation von α -Olefinen mit einem Nickel-diimin-Katalysator.

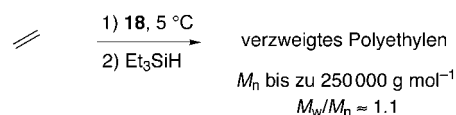
Seitenkettenwanderungen (aufeinander folgende β -Hydrid-Eliminierungen und Olefin-Reinsertionen mit entgegengesetzter Regiochemie) sind eine mechanistische Besonderheit bei der Anwendung von Palladium- und Nickeldiimin-Katalysatoren.^[68, 70, 71] Während die Polymerisation von Ethen zu einem hochverzweigten Polymer führt, tritt bei der Polymerisation höherer α -Olefine eine Kettenbegradigung ein; dies wird durch die Zahl an Verzweigungsstellen belegt, die niedriger ist als erwartet. Die einzigartige Kombination aus lebender α -Olefin-Polymerisation und Bildung wenig verzweigter Poly(α -olefine) eröffnete einen neuen Zugang zu Elastomeren. Während die Polymerisation von Propen mit **17** ein amorphes Produkt lieferte ($T_g = -16^\circ\text{C}$), entstand bei der Polymerisation von Octadecen ein Polymer mit unverzweigten, kristallinen Domänen ($T_m = 56^\circ\text{C}$). Ausgehend von diesen amorphen und kristallinen Domänen wurden mehrere Diblock- und Triblockpolymere hergestellt. So besteht das elastomere Poly(octadecen)-*block*-poly(octadecen-*co*-propylen)-*block*-poly(octadecen)-Triblockcopolymer aus semikristallinen Poly(1-octadecen)-Blöcken und einem amorphen Propen/Octadecen-Kern.^[69] Auf ähnliche Weise wurden Ethen/1-Hexen-Multiblockpolymere erhalten (Schema 12).^[72] Obwohl bei der Homopolymerisation von Ethen mit dem Nickel-Katalysator **17** selbst bei Temperaturen unter 0°C einige Kettenübertragungen auftreten, können ethenhaltige Elastomere erhalten werden. Zu einer Lösung von **17** in Toluol/1-Hexen wurde bei -15°C MMAO (MMAO = modifiziertes Methylaluminoxan) gegeben und anschließend wiederholt Ethen in kurzen Schüben zugesetzt. Weil die Poly-



Schema 12. Synthese von Polyethylen/Poly(1-hexen)-Multiblockcopolymeren mit einem Nickeldiimin-Katalysator.

merisation von 1-Hexen unter diesen Bedingungen lebend verläuft, wurde als Hauptprodukt ein Multiblockpolymer erwartet. In Abhängigkeit von den Zeitintervallen der Ethen- und der Hexenpolymerisationen und der Zahl der durchlaufenen Zyklen wurden Produkte mit z.T. ausgezeichneten elastomeren Eigenschaften erhalten (Dehnbarkeit bis zu 1090 %, Zugfestigkeit bis zu 860 psi).

Ethen wird durch Nickeldiimin-Katalysatoren nicht im Sinne einer lebenden Polymerisation umgesetzt. Gottfried und Brookhart berichteten kürzlich aber über Bedingungen, unter denen Ethen mit dem Palladium-Katalysator **18** zu amorphen Polymeren mit kontrolliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung polymerisiert werden kann (Schema 13).^[73] Monodisperse Polyethylene sind mit



Schema 13. Lebende Polymerisation von Ethen mit einem Palladiumdiimin-Katalysator.

diesem Katalysator nur dann zugänglich, wenn die Reaktion durch Zugabe von Triethylsilan angehalten wird. Die Pd-Alkyl-Bindungen werden dabei glatt zu gesättigten Kettenenden umgewandelt. Mit angesäuertem Methanol anstelle von Triethylsilan beobachtete man häufig Kettenkupplungen, und die entstandenen Polyethylene wiesen eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Der Polydispersitätsindex dieser Polyethylene lag bei Molekulargewichten von bis zu 250 000 g mol⁻¹ unter 1.1. Die gebildeten Polymere waren stark verzweigt (100 Verzweigungsstellen pro 1000 Kohlenstoffatome), und der Verzweigungsgrad war unabhängig von den Polymerisationsbedingungen. Bei niedrigeren Ethen-Drücken (1 atm) war die Molekulargewichtsverteilung etwas breiter ($M_w/M_n = 1.27$). Vermutlich nimmt die Initiationsgeschwindigkeit relativ zu der der Kettenfortpflanzung ab, weil der Palladiumchelatkomplex **18** gegenüber dem entsprechenden Katalysator im Ruhezustand, einem offenen Alkyl-olefinchelate, begünstigt ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 27°C führte der Zerfall des Katalysators zu einem nicht-linearen Anstieg des Molekulargewichts mit der Zeit und zu Polyethylenen mit breiteren Molekulargewichtsverteilungen.

Das Potenzial von Nickel- und Palladium- α -Diimin-Katalysatoren für lebende Polymerisationen ist noch nicht ausgeschöpft, weitere Fortschritte bei der Synthese neuartiger Materialien sind zu erwarten. Besonders interessant wären die Kontrolle der Stereochemie bei lebenden α -Olefin-Polymerisationen mit C_2 -symmetrischen Diimin-Katalysatoren und die Copolymerisation von Monomeren mit funktionellen Gruppen. Wir nennen hier zwei Beispiele: Die nichtlebende syndiospezifische Polymerisation von Propen mit Nickel- α -Diimin-Katalysatoren ist bekannt.^[74-77] Rieger et al. berichteten kürzlich über die Synthese von extrem sperrigen C_2 -symmetrischen Nickel- und Palladium- α -Diimin-Komplexen und ihre Anwendung in der Synthese von Polyethylenen mit hohem Molekulargewicht bei Umgebungstemperatur. Mit dem Katalysator **19**/MAO wurde lineares Polyethylen mit

niedrigem Polydispersitätsindex ($M_w = 4\,500\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.3$) erhalten.^[78] Coates et al. nutzten das lebende Verhalten und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen des Komplexes **17** (Abbildung 4) für die Copolymerisation von 1-Hexen mit einem funktionalisierten Olefin, das intermolekulare Wasserstoffbrücken bildet (Schema 14).^[79]



Schema 14. Synthese von Ureidopyrimidon-substituiertem Poly(1-hexen) mit einem Nickeldiimin-Katalysator.

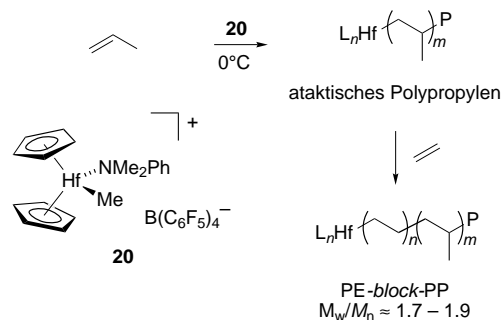
Ureidopyrimidon(UP)-substituierte Poly(1-hexene) mit niedrigem Comonomergehalt (ca. 2 %) wurden durch lebende Polymerisation synthetisiert ($M_n = 33\,000 - 104\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.2 - 1.4$). Die Produkte sind elastomer, was auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten hindeutet. Es sollte erwähnt werden, dass die polymeren Produkte wegen des Auftretens von Kettenwanderungen sicher komplexer sind als in Schema 14 gezeigt.

6. Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Katalysatoren für die lebende Alkenpolymerisation

Mit Komplexen von Metallen der Gruppe IV wurden große Fortschritte bei der Kontrolle der Polymerstereochemie und des Einbaus von Comonomeren erzielt, und man untersuchte diese Verbindungen in den letzten beiden Jahrzehnten daher intensiv als Katalysatoren für lebende Olefinpolymerisationen.^[6] Katalysatoren auf Metallocenbasis weisen bei tiefen Temperaturen lebendes Verhalten auf, da β -Hydrid- oder β -Alkyl-Eliminierungen unterdrückt werden. Auch über Nicht-Metallocene mit Stickstoff- oder Sauerstoff-Donorliganden wurde berichtet.^[80] Diese Katalysatoren werden in lebenden Olefinpolymerisationen bei Umgebungstemperatur angewendet und ermöglichen darüber hinaus eine verbesserte Kontrolle der Stereochemie. Durch diese Kombination eröffnen diese Komplexe einen Zugang zur Synthese von Polyolefinen, die mit konventionellen Polymerisationsmethoden nicht erhalten werden können.

6.1. Metallocenkomplexe

Turner und Hlatky beschrieben die Synthese eines Blockcopolymers aus Propen und Ethen mit einem kationischen Hafnocen als Katalysator (Schema 15).^[81] Die Molekulargewichtsverteilung war nicht zufrieden stellend, wenngleich während der Reaktion keine Kettenübertragung auftrat. Zunächst wurde bei 0°C Propen zu einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{HfMe}(\text{PhNMe}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **20** gegeben. Nach vollständi-



Schema 15. Synthese von Ethen/Propen-Diblockcopolymeren mit einem Hafnocen-Katalysator.

gem Verbrauch von Propen wurde Ethen zugesetzt. Laut Extraktionsergebnissen wurden 75 % der Polypropylenketten in Diblockcopolymere aus ataktischem Polypropylen und Polyethylen hoher Dichte eingebaut. Das Copolymer entstand auch bei Zugabe der Monomere in umgekehrter Reihenfolge, die Molekulargewichtsverteilung war dann aber breiter (1.89 statt 1.72) und der Propengehalt geringer (30 % statt 37 %). Wegen der relativ kurzen Lebensdauer der lebenden Polymerketten werden Triblockcopolymere nicht effizient gebildet.

Bochmann et al. berichteten über die hohe Aktivität von $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ **21** in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei der Polymerisation von Propen zu hochmolekularem ataktischem und elastomerem Polypropylen (M_n bis zu $4\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$, Abbildung 5).^[82] Bei diesen Polymerisationen wurde kein MAO eingesetzt. Die Bildung von Polymerfraktionen mit sehr

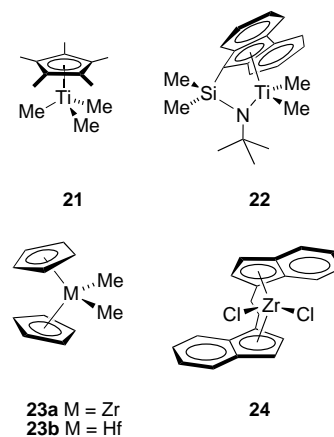


Abbildung 5. Vorstufen von Metallocen-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation bei tiefen Temperaturen.

engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.1$) ist daher bemerkenswert. Es wurde gefolgert, dass etwa die Hälfte der aktiven Titanzentren lebendes Verhalten aufweist. Bei Raumtemperatur in Petroleum als Lösungsmittel wurden Polymere mit relativ niedrigem Polydispersitätsindex ($M_w/M_n = 1.6$) erhalten, obwohl die Katalysatorleistung geringer war. Insgesamt weist der Katalysator **21**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei Raumtemperatur einige Merkmale lebenden Verhaltens auf, z. B. beobachtet man eine lineare Zunahme der Polymerausbeute mit der Katalysatorkonzentration und der Zeit. Die Zugabe

von AlMe_3 oder $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (auch in substöchiometrischen Mengen) führte zu einer drastischen Abnahme der katalytischen Aktivität und zu Polymeren mit bimodalen Molekulargewichtsverteilungen. Die Polymerisation von 1-Hexen unter ähnlichen Bedingungen lieferte ataktisches Poly(1-hexen) mit breiterer Molekulargewichtsverteilung (M_n ca. $10\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n \approx 2.4$).^[83]

Mit üblichen Metallocen/MAO-Katalysatoren wird die β -Hydrid-Eliminierung bei Temperaturen unter -40°C gegenüber der Kettenfortpflanzung vernachlässigbar.^[84] Die Arbeitsgruppen um Shiono und Fukui untersuchten daher Olefinpolymerisationen mit Metallocen-Katalysatoren oder solchen mit gespanntem Ligandensystem bei sehr tiefen Temperaturen. Um Kettenübertragungen auf Aluminium zu vermeiden, verwendeten Shiono et al. in einem ersten Ansatz Boranaktivatoren.^[85] Der Titan-Katalysator **22** lieferte nach Aktivierung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei -50°C syndiotaktisch angereicherte Polypropylene ($[rrrr] = 0.24$) mit engen Molekulargewichtsverteilungen (M_n bis zu $20\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.15 - 1.40$). Auch die Polymerisation von 1-Hexen unter ähnlichen Bedingungen verlief im Sinne einer lebenden Reaktion. Bei Erwärmung auf 0°C wurde der Katalysator vollständig deaktiviert. Durch Verwendung von völlig trockenem MAO (ohne Spuren von AlMe_3) konnten Kettenübertragungen auf Aluminium, die durch AlMe_3 -Verunreinigungen verursacht werden, vollständig unterdrückt werden. Dadurch waren mit **22**/MAO sogar bei 0°C mäßig syndiotaktische Polypropylene ($[rrrr] = 0.42$) mit lebendem Verhalten zugänglich ($M_n = 10\,100\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.35$).^[86]

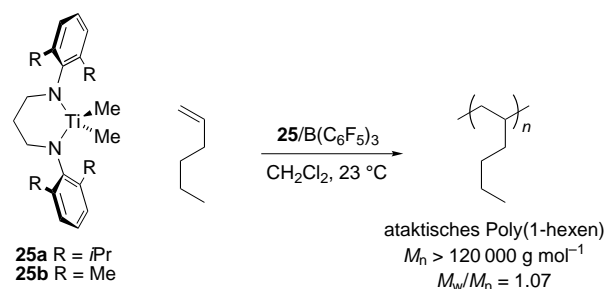
Fukui et al. fanden, dass der einfache $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -aktivierte Bis(Cp)-Katalysator **23a** Propen bei -78°C in Gegenwart von Triäthylaluminium als Cokatalysator lebend polymerisiert.^[87] Die Zahl der Polymerketten blieb im Verlauf der Reaktion konstant, d.h., Kettenübertragungen traten bei dieser tiefen Temperatur nicht auf. Die Molekulargewichte der gebildeten Polymere waren zwar ziemlich niedrig ($M_w < 10\,000\text{ g mol}^{-1}$), die Molekulargewichtsverteilungen waren aber außerordentlich eng ($M_w/M_n = 1.06$), und die Ausbeuten nahmen linear mit der Zeit zu. Mit Kohlenmonoxid wurden die lebenden Polypropylen-Kettenenden unter Bildung von endständigen Aldehydgruppen quantitativ umgesetzt.^[88] Auch das Hafnium-haltige System **23b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wies bei -50°C lebendes Verhalten auf. Weiterhin wurde 1-Hexen durch den C_2 -symmetrischen Ansa-Metallocen-Katalysator **24**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei -78°C lebend zu hoch isotaktischem monodispersen Poly(1-hexen) polymerisiert ($M_w/M_n = 1.2 - 1.3$). In diesem Fall war die katalytische Aktivität allerdings niedrig, und es entstanden nur niedermolekulare Polymere ($M_n < 5400\text{ g mol}^{-1}$). Vermutlich wegen β -Alkyl-Eliminierungen lieferte **24**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Propen bei -78°C Polypropylen mit nur niedriger Isotaktizität und ohne lebendes Verhalten. Tritto et al. wiesen kürzlich nach Aktivierung mit MAO „quasi-lebendes“ Verhalten von **24** bei Ethen/Norbornen-Copolymerisationen nach.^[89]

Kürzlich setzten Fukui und Murata das gemischte Metallocen-Katalysatorsystem $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ bei -50°C für die lebende Polymerisation von Propen ein.^[90] Auch hier lieferte die Reaktion des lebenden Polypropylens mit CO Aldehyd-substituierte Polypropylene. Ferner wurde

der gemischte Metallocen-Katalysator $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Fluorenyl})\text{ZrCl}_2]/\text{Al}(\text{nOct})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ bei -50°C in der lebenden syndiospezifischen Polymerisation von Propen angewendet.^[91] Schließlich beschrieben Brekner et al. den Einsatz „quasi-lebender“ Metallocen/MAO-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 0°C und 40°C in der Synthese von Cycloolefin-Copolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1.1 - 1.4$).^[92]

6.2. Diamidokomplexe

Seit Mitte der neunziger Jahre ist über einige Katalysatoren der Gruppe IV mit Amido-Hilfsliganden für die lebende Olefinpolymerisation berichtet worden. Diese Katalysatoren wurden zu mechanistischen Studien herangezogen, ihre Anwendung in Polymersynthesen war bislang aber auf ataktische Propen- und α -Olefin-Polymere beschränkt. Bislang ist auch nur ein Beispiel eines Olefin-Blockcopolymers beschrieben. 1996 führten McConville et al. eine neue Klasse von Diamido-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation ein. Die tetraedrischen Titandimethylkomplexe **25a, b** (Schema 16) mit Propen-verbrückten, arylsubstituierten Diamido-Hilfsliganden erwiesen sich nach Aktivierung mit MAO als

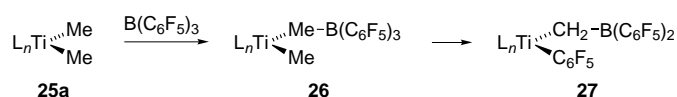


Schema 16. Lebende Polymerisation von 1-Hexen mit Titandiamido-Katalysatoren.

hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von 1-Hexen. Beispielsweise lieferte die Umsetzung der Katalysatorvorstufe **25a** mit MAO bei Raumtemperatur ataktisches Poly(1-hexen) ($M_n = 47\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.73$). Kettenübertragungen auf den Aluminium-Cokatalysator scheinen die einzige Abbruchreaktion zu sein, da olefinische Signale im NMR-Spektrum des Polymers nicht auftreten. Die Aktivierung der Katalysatorvorstufe mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verhinderte Kettenübertragungen und führte zu einer lebenden Polymerisation von 1-Hexen und höheren α -Olefinen (Schema 16).^[93] Eine Verringerung der Raumerfüllung der Liganden durch Austausch der Isopropyl- gegen Methylgruppen in **25b** hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Katalysatorleistung. In CH_2Cl_2 als Lösungsmittel war die katalytische Aktivität drastisch höher, und es wurden hochmolekulare ataktische Polymere ($M_n > 120\,000\text{ g mol}^{-1}$) mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.07$) erhalten. Dieser Aktivitätsanstieg wurde mit der besseren Separierung des postulierten Katalysator-Ionenpaars im polareren Lösungsmittel erklärt. Demgegenüber sank die Aktivität in Gegenwart von

Toluol, vermutlich wegen dessen konkurrierender Bindung ans aktive Zentrum. Mechanistische Untersuchungen, darunter Isotopenmarkierungsexperimente und Iod-Abbruchreaktionen, lassen vermuten, dass die Olefininsertion hauptsächlich (1,2)-artig verläuft.^[94]

Die Titandimethyl-Komplexe **25a, b** wurden in einer einfachen Synthese durch eine Grignard-Reaktion mit den entsprechenden Dichloriden erhalten, die ihrerseits am besten aus den silylierten Diaminen $\text{Me}_3\text{SiArN}(\text{CH}_2)_3\text{NArSiMe}_3$ und TiCl_4 hergestellt wurden. Versuche, den postulierten kationischen Titanmethylkomplex zu isolieren, schlugen fehl. Bei diesen Untersuchungen erhielt man aber wichtige mechanistische Details der Katalysatordeaktivierung. Bei Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu einer Lösung des Dimethylkomplexes **25a** in Pentan entstand ein Niederschlag des katalytisch aktiven Boranaddukts **26** (Schema 17).^[95] In Suspensionen von **26** bildete sich unter langsamer Methanentwicklung das inaktive Methylen-verbrückte Derivat **27**, das durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert wurde. Damit ist nun eine mögliche Route der Katalysatordeaktivierung bekannt (Schema 17). Wie Shiono et al. jüngst berichteten, liefert **25a** mit Trialkylaluminium-freiem MMAO Polypropylene von enger Molekulargewichtsverteilung.^[96]



Schema 17. Desaktivierung der Titandiamido-Katalysatoren.

Bald nach den ersten Arbeiten von McConville et al. berichteten Schrock et al. über Zirkoniumkomplexe mit dreizähligen Diamidoliganden. Ihrer Hypothese zufolge sollte ein vierfach koordiniertes Kation bei der Reaktion stabiler sein als ein dreifach koordiniertes.^[97] Seit 1997 wurden in der Arbeitsgruppe um Schrock drei unterschiedliche Katalysator-klassen für die lebende unspezifische Polymerisation von 1-Hexen entwickelt (Abbildung 6). Bei den ersten beiden Klassen **28**^[97–101] und **29**^[102–104] sind die beiden Amido-Donoratome mit einem dritten Donor (Sauerstoff oder Stickstoff) verknüpft. Bei der dritten Klasse **30/31**^[105, 106] sind alle drei Donoratome durch ein gemeinsames Kohlenstoffatom verbunden. Lebende α -Olefin-Polymerisationen mit diesen Katalysatoren beschränken sich fast ausschließlich auf 1-Hexen, und die Molekulargewichtsverteilungen der gebildeten Polymere gehören zu den bislang schmalsten.

Schrock et al. entwickelten 1997 zunächst den sehr sperrigen und robusten dreizähligen Diamidoliganden $[(\text{[D]}_6\text{tBu})\text{N}-o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}$ (NON).^[97] Die Katalysatorvorstufen **28a–c** wurden in einer Grignard-Reaktion mit den entsprechenden Dichloridkomplexen synthetisiert. Letztere wurden aus dem dianionischen Liganden und $\text{M}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ und anschließender Umsetzung der Bis(dimethylamido)-Intermediate mit Me_3SiCl erhalten. Aus Kristallstrukturuntersuchungen von **28a** und **28b** ist bekannt, dass die Dimethylkomplexe im Festkörper trigonal-bipyramidal aufgebaut sind, wobei das Sauerstoffatom und eine Methylgruppe die apikalen Positionen besetzen.^[100] Durch Methidabstraktion aus **28b** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entstand das hinreichend stabile Ionenpaar

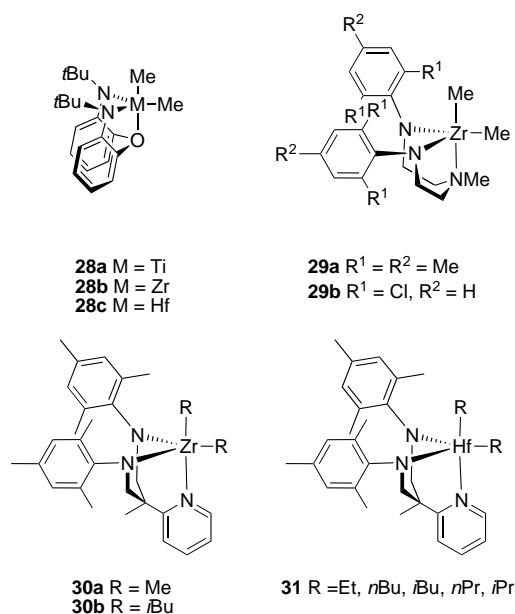


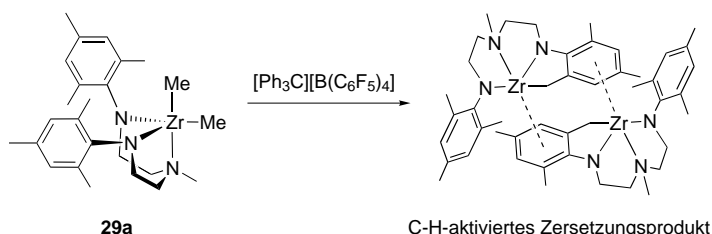
Abbildung 6. Vorstufen von Diamido-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

[(NON)ZrMe][MeB(C₆F₅)₃] **32**, das im Festkörper und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Sowohl **32** als auch das Dimethylanilinaddukt [(NON)ZrMe(PhNMe₂)]-[B(C₆F₅)₄] **33** katalysierten die Polymerisation von Ethen bei Raumtemperatur (100 kg_{PE} mol_{Zr}⁻¹ h⁻¹ mit **32**, 800 kg_{PE} mol_{Zr}⁻¹ h⁻¹ mit **33**). **33** polymerisierte auch 1-Hexen zu ataktischem Poly(1-hexen) (200 kg_{PH} mol_{Zr}⁻¹ h⁻¹, $M_n = 45\,000$ g mol⁻¹, $M_w/M_n = 1.2$). Bei 0 °C wurden Kettenübertragungen unterdrückt, und die Polymerisation verlief lebend ($M_w/M_n < 1.05$ in Gegenwart von mehr als 200 Äquivalenten 1-Hexen).

Markierungsexperimente lieferten Erkenntnisse über den Mechanismus der Polymerisation. Demnach herrschen bei 40 °C die (1,2)-Insertion des Olefins (1-Hexen oder 1-Nonen) und als primäre Abbruchreaktion die β -Hydrid-Eliminierung vor.^[98] Letztere verlief bei 0 °C langsam, vermutlich wegen der sterischen Hinderung am Metallzentrum, die eine „Rückwärtsbewegung“ der raumerfüllenden Polymerkette zum Liganden im Olefinhydridintermediat verhindert. Bei tiefen Temperaturen verliefen die Polymerisationen daher ohne nennenswerte Kettenübertragungen. Eine Verringerung der Raumerfüllung am Metallzentrum durch Austausch der *tert*-Butyl-Substituenten gegen Isopropyl- oder Cyclohexylgruppen führte dazu, dass die aktivierten Metaldialkylkomplexe aus 1-Hexen nur Oligomere bildeten.^[99] Mit Zirkoniumkomplexen mit dem analogen Schwefel-Donorliganden $[(\text{D}_6\text{tBu})\text{O}-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}]^{2-}$ (NSN) ließ sich 1-Hexen nicht polymerisieren.^[107]

Eine zweite Verbindungsklasse für die lebende Olefinpolymerisation führten Schrock et al. 1999 ein. Der Austausch des Sauerstoffdonors in **28b** durch einen Aminodonor führte zu dem starrerem dreizähligen Komplex **29a**.^[102] Die Aktivierung von **29a** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und anschließende Reaktion mit 1-Hexen ergab Poly(1-hexen) mit mittlerem Molekulargewicht, das gegenüber den mit **28** erhaltenen

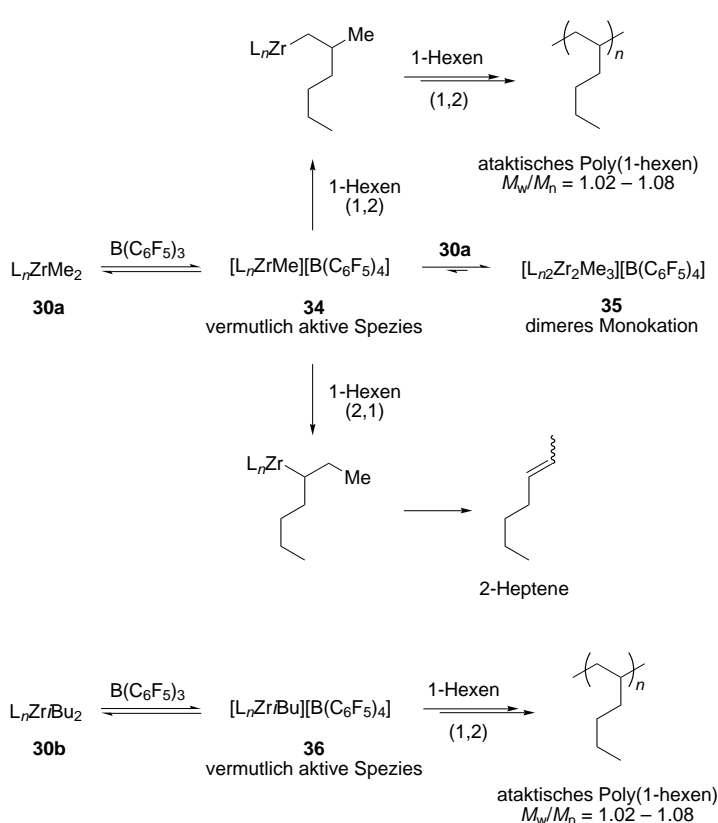
Polymere eine breitere Molekulargewichtsverteilung aufwies. Dieses nichtlebende Verhalten wurde mit der Zersetzung des Katalysators durch C-H-Aktivierung einer der *o*-Methylgruppen im Mesitylsubstituenten erklärt. Es entsteht ein dimeres Zersetzungsprodukt, das kristallographisch charakterisiert wurde (Schema 18).^[103] Eine ähnliche Zersetzung



Schema 18. Katalysatorzerstörung durch C-H-Aktivierung bei Polymerisationen mit **29a**.

eines kationischen Zirkoniumkomplexes durch C-H-Aktivierung einer benachbarten Methylgruppe war bereits durch Horton et al. an einer strukturell verwandten Triamidoverbindung beobachtet worden.^[108] Ein einfacher Austausch der 2,4,6-Trimethyl- durch 2,6-Dichlorphenyl-Substituenten in der Katalysatorvorstufe **29b** verhinderte C-H-Aktivierung, und die Polymerisation von 1-Hexen verlief dann im Sinne einer lebenden Polymerisation.^[103] Das mit **29b**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] bei 0 °C gebildete Polymer hatte bei einer extrem engen Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1.01 - 1.04$) ein höheres Molekulargewicht (M_n bis zu 79000 g mol⁻¹) als das mit **28** erhaltene.

Über die dritte Katalysatorklasse für die lebende Olefinpolymerisation berichteten Schrock et al. im Jahr 2000. Sie entwickelten den Diamidopyridinliganden MesNpy mit NNN-Gerüst, bei dem die drei Donoratome durch ein zentrales Kohlenstoffatom verbunden sind, und erhielten so die starren Zirkoniumkomplexe **30a, b**. Bei der Polymerisation von 1-Hexen mit **30a, b** tritt ein interessanter Initiator-effekt auf:^[105] Die Methidabstraktion aus dem Dimethylkomplex **30a** mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] ist ein komplexer Vorgang und führt zur Bildung von [(MesNpy)ZrMe][B(C₆F₅)₄] **34**, der vermutlich aktiven Spezies, im Gleichgewicht mit **30a** und dem dimeren Monokation [(MesNpy)₂Zr₂Me₃][B(C₆F₅)₄] **35** (Schema 19). Lösungen von **30a**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] katalysierten die Polymerisation von 1-Hexen, allerdings folgte der Verbrauch an 1-Hexen keinem Zeitgesetz erster Ordnung. Das mittlere Molekulargewicht des gebildeten Polymers lag zehn Mal höher als man für eine quantitative Initiation erwartet hätte. NMR-spektroskopisch wurde im Produkt 2-Hepten nachgewiesen, das vermutlich durch eine sekundäre (2,1)-Insertion von 1-Hexen in den aktiven Katalysator **34** und eine β -Hydrid-Eliminierung aus der resultierenden 3-Heptyl-Spezies gebildet wird. Neben dieser Hauptreaktion zu Hepten und einer katalytisch inaktiven Metallspezies nimmt ein kleinerer Teil der 3-Heptyl-Zwischenstufe auch am Kettenwachstum durch primäre (1,2)-Insertion teil. Trotz dieses komplizierten Mechanismus wies das gebildete Poly-(1-hexen) eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf ($M_w/M_n < 1.08$).



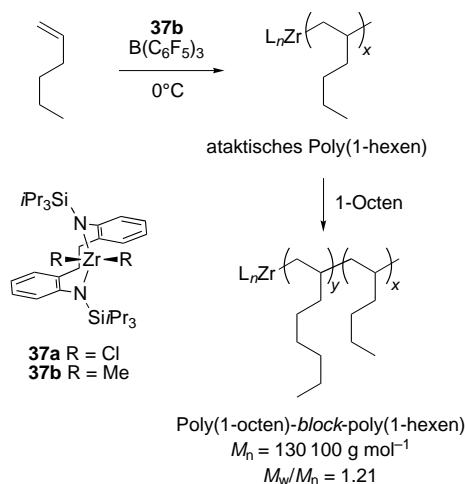
Schema 19. Initiatorwirkung bei Diamidopyridin-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

Aus **30b**, das Isopropyl- statt Methylgruppen enthält, wurde bei der Aktivierung mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] glatt das Monomer [(MesNpy)ZrBu][B(C₆F₅)₄] **36** gebildet (Schema 19). Da sich anders als im Fall von **30a** keine Dimere bildeten, waren alle Zirkoniumzentren für die Polymerisation verfügbar, und nach Beendigung der Reaktion wurde kein **30b** mehr nachgewiesen. Obwohl sich der aktive Katalysator **36** bei Abwesenheit von Monomeren durch β -Hydrid-Eliminierung zersetzt, trat bei Zugabe von 1-Hexen eine lebende Polymerisation ein. Die Tatsache, dass kein Hepten nachgewiesen wurde, lässt darauf schließen, dass als Hauptreaktion eine primäre (1,2)-Insertion von 1-Hexen in die sterisch besser abgeschirmte Zr-*i*Bu-Bindung stattfindet. Die gebildete 2-Heptyl-Spezies ist recht stabil gegen β -Hydrid-Eliminierungen. Die mit **30b**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] erhaltenen Polymere wiesen Molekulargewichte auf, die etwa dem dreifachen des theoretischen Werts (bezogen auf Zr) entsprachen; die Molekulargewichtsverteilungen waren extrem schmal ($M_w/M_n = 1.03$).

Schrock et al. berichteten über die Synthese, Charakterisierung und Aktivität kationischer Hafniumkomplexe der allgemeinen Formel [(MesNpy)HfR][B(C₆F₅)₄] **31** (R = Et, *n*Bu, *i*Bu, *n*Pr, *i*Pr).^[106] Diese sind unterhalb von 10 °C überraschend stabil gegen β -Hydrid-Eliminierungen und polymerisierten 1-Hexen unter diesen Bedingungen lebend. Die Insertion von 1-Hexen in die Hafnium-Alkyl-Bindung verläuft etwa halb so schnell wie mit dem analogen Zirkoniumkomplex **30**.

Ein letztes Beispiel für lebende Olefinpolymerisationen mit Katalysatoren der Gruppe IV mit Diamido-Hilfsliganden

stammt von Kim et al.^[109] Nach Aktivierung katalysierten die zweizähligen, von Anilin abgeleiteten Vorstufen **37a, b** die Polymerisation von Ethen, Propen und höheren α -Olefinen (Schema 20). Beispielsweise betrug die Aktivität von **37a**/MAO mit Ethen (1 atm) bei Raumtemperatur



Schema 20. Synthese von 1-Hexen/1-Octen-Blockcopolymer mit einem Diamido-Katalysator.

5300 kg_{PE}mol_{Zr}⁻¹h⁻¹. Die gebildeten Polymere waren allerdings polydispers und niedermolekular ($M_n < 9000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.09\text{--}2.35$). Bei 0 °C traten weniger β -Eliminierungen auf, und das Molekulargewicht stieg. Kettenübertragungen auf den Aluminium-Cokatalysator führten allerdings wieder zu Produkten mit breiter Molekulargewichtsverteilung. Mit B(C₆F₅)₃ als Aktivator für den Dimethylkomplex **37b** bei 0 °C ergaben sich hochmolekulare ataktische Polymere mit niedrigen Polydispersitätsindizes. Die Polymerisation von 1-Hexen lieferte ataktisches Poly(1-hexen), dessen Molekulargewicht linear mit dem Umsatz zunahm und das eine enge Molekulargewichtsverteilung aufwies ($M_n = 118\,300\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.23$). Der lebende Charakter der Polymerisation wurde auch an der Bildung eines 1-Hexen/1-Octen-Blockcopolymers ($M_n = 108\,700\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.21$) nach sequentieller Zugabe der beiden α -Olefine deutlich (Schema 20).

6.3. Zirkoniumamidinate

Zwar lieferten die von Doi et al. entwickelten Vanadium-Katalysatoren in lebenden Polymerisationen syndiotaktisch angereicherte Polypropylene (Abschnitt 2.1), der erste Katalysator allerdings, der zugleich zu lebendem Verhalten und Stereoselektivität führte, wurde von Jayaratne und Sita beschrieben.^[110] Mit einem Zirkoniumamidinat-Katalysator verlief die lebende isospezifische Polymerisation von 1-Hexen hoch stereoselektiv. Die Katalysatorvorstufen **38a–d** (Abbildung 7) sind durch Zugabe von Carbodiimiden zu [Cp*ZrMe₃] einfach zugänglich. Bei unterschiedlichen Substituenten R¹ und R² sind die Verbindungen chiral, allerdings sind die Racemisierungsbarrieren niedrig (temperaturab-

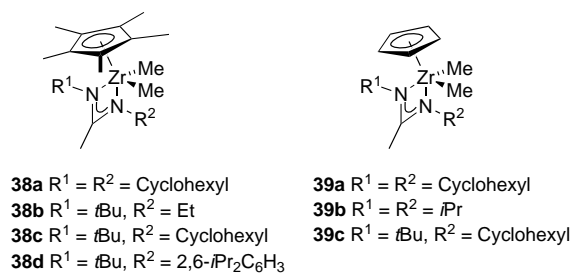
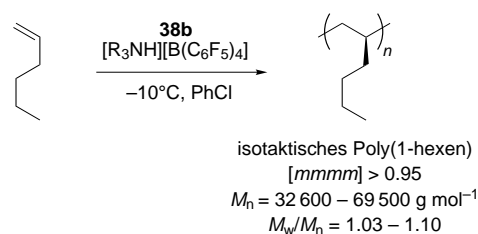


Abbildung 7. Vorstufen von Amidinat-Katalysatoren für die lebende Polymerisation von 1-Hexen.

hängige ¹H-NMR-Spektroskopie). Nach Aktivierung mit [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] in Chlorbenzol bei 0 °C katalysiert der symmetrische Komplex **38a** die Polymerisation von 1-Hexen zu einem monodispersen Polymer ($M_n = 11\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.10$). Die schmale Molekulargewichtsverteilung und das Fehlen von olefinischen Signalen, die für Kettenübertragungen charakteristisch sind, deuten auf eine lebende Polymerisation hin. Eine ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Mikrostruktur belegte allerdings das Fehlen einer Stereokontrolle während der Polymerisation.

Nach diesen ermutigenden Resultaten wurden die katalytischen Eigenschaften der C₁-symmetrischen Verbindungen **38b–d** untersucht.^[110] Die Aktivität der Vorstufen **38c, d** bei der Polymerisation von 1-Hexen war unzureichend, vermutlich wegen der sterischen Hinderung der Komplexe. Der aktivierte Komplex **38b** erwies sich als der bessere Katalysator für die Polymerisation von 1-Hexen bei 25 °C (Schema 21). Die Katalysatoraktivität und das resultierende Molekulargewicht waren höher, und das Polymer war hoch isotaktisch

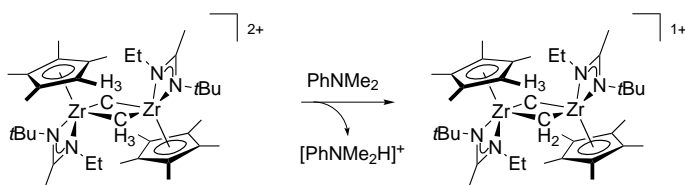


Schema 21. Lebende isospezifische Polymerisation von 1-Hexen mit Zirkoniumamidinat-Katalysatoren.

($[mmmm] > 0.95$). Allerdings ging mit dem Aktivitätsanstieg eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung einher ($M_w/M_n = 1.50$). Bei tieferen Temperaturen (–10 °C) wurden hoch stereoselektiv ($[mmmm] > 0.95$) höhermolekulare Polymere mit sehr niedrigen Polydispersitätsindizes ($M_w/M_n = 1.03\text{--}1.10$) gebildet. M_n nahm linear mit dem Umsatz zu, d. h., die Polymerisation verlief tatsächlich lebend. Die Zugabe von weiterem 1-Hexen (180 Äquiv.) zu einer lebenden Polymerkette ($M_n = 20\,700\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.03$) führte zu einem Polymer mit hohem Molekulargewicht ($M_n = 35\,400\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.13$).

Der Mechanismus der Stereokontrolle, die selektiv zu isotaktischem Poly(1-hexen) führt, ist unbekannt. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde ein schwaches Signal beobachtet, das einer *mmmr*-Pentade als einzigem Stereofehler zugeordnet

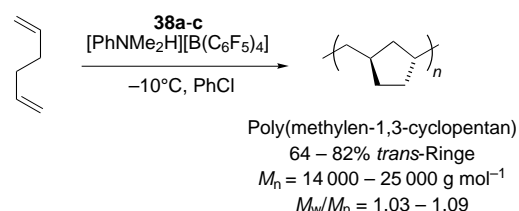
wurde. Dies steht in Einklang mit einer isotaktischen Blockmikrostruktur.^[110] Angesichts der niedrigen Racemisierungsbarriere in **38b** ist die hohe Selektivität erstaunlich. Sita nahm an, dass die Barriere im aktivierten Komplex höher sein könnte und die Strukturdefekte im Polymer infolge eines „Umklappens“ (flipping) des Amidinatrings auftreten. Einblicke in den Ursprung der Stereokontrolle erhielt man durch kristallographische Untersuchungen von **38b** und **38b**/[B(C₆F₅)₄].^[111] Die größere Elektrophilie des Metallzentrums im aktivierten Komplex führt zu einer Verkürzung der Zr-N-Bindungen, ein Indiz für eine höhere Racemisierungsbarriere. Diethylether koordiniert an die sterisch stärker abgeschirmte Seite des aktiven Katalysators, was darauf schließen lässt, dass auch Olefine bevorzugt an dieser Seite anlagern. In Abwesenheit von Lewis-Basen kristallisierte bei tiefen Temperaturen (−10 °C) ein Dimer mit verbrückenden Methylgruppen in einem planaren viergliedrigen Ring, innerhalb dessen sich zwei verbrückende agostische Wasserstoffatome befinden (Schema 22). An den größeren Zr-C_{Me}-Bindungslängen



Schema 22. Mögliche Desaktivierungsroute von Amidinat-Katalysatoren.

wird der stabilisierende Einfluss der α -agostischen Wechselwirkungen deutlich. Solche Wechselwirkungen sollten in dimeren Kationen zur Erniedrigung der Energiebarriere für Olefininsertionen führen (wie auch für einkernige Komplexe vorgeschlagen wurde).^[14] Bei der Kristallisation von **38b**/[B(C₆F₅)₄] bei 25 °C wurde eines der Metallzentren unter Bildung eines (μ -CH₂, μ -CH₃)-Monokations reduziert (Schema 22). Das Kation entsteht vermutlich bei der Deprotonierung des Dimers durch Dimethylanilin aus dem Kokatalysator und ist eine Senke für aktive katalytische Zentren.

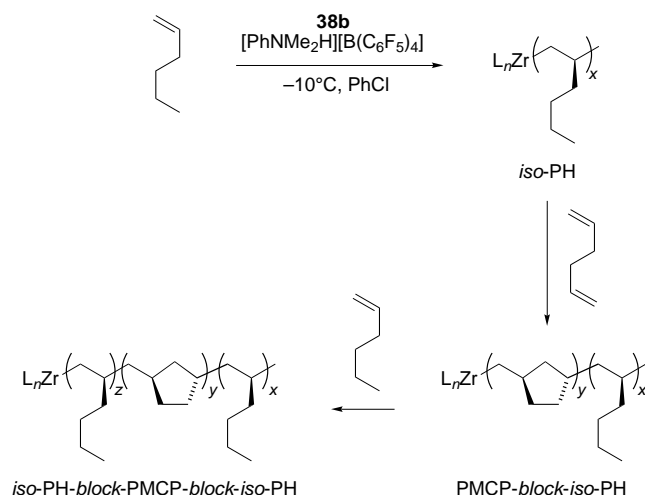
Das eigentliche Potenzial dieses lebenden und stereoselektiven Katalysators liegt in der Synthese von definierten Olefin-Blockcopolymeren mit sowohl kristallinen als auch amorphen Domänen. Wegen der Mikrophasentrennung solcher Blöcke werden diese Materialien verbreitet als Phasenvermittler und Elastomere eingesetzt. Sita et al. untersuchten die Cyclopolymerisation von nichtkonjugierten Dienen zu lebenden Polymeren mit hohen Glasübergangstemperaturen.^[112] So wurde 1,5-Hexadien mit den Katalysatoren **38a–c**/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] in Chlorbenzol bei −10 °C zu Poly(methylen-1,3-cyclopentanen) (PMCPs) mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.03–1.09$) polymerisiert (Schema 23). Das Fehlen von olefinischen Signalen im ¹H-NMR-Spektrum der Polymere und der lineare Verlauf von $\ln([M_0]/[M_t])$ gegen t sprachen für eine lebende Polymerisation. Eine Analyse der PMCP-Mikrostrukturen belegte die hohe Selektivität der Katalysatoren (Cyclisierungsgrad > 98%). Die Bildung *trans*-konfigurierter Ringe wird durch



Schema 23. Lebende Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadien mit Zirconiumamidinat-Katalysatoren.

raumerfüllende Katalysatorvorstufen begünstigt, entsprechend nahmen der Gehalt an *trans*-konfigurierten Ringen und die Kristallinität ($T_m = 98–102$ °C) mit zunehmender Größe der Amidinatliganden in der Reihe **38a** → **38b** → **38c** zu. Die Liganden haben ferner großen Einfluss auf die Taktizität der PMCPs: Während **38a** ataktisches Polymer liefert, verläuft die Polymerisation mit **38b** mit einem hohen Grad an Stereokontrolle unter Bildung von hoch isotaktischem PMCP.

Sita et al. nutzten die Eigenschaft der Zirconiumamidinat-Katalysatoren, lebende Polymere mit kristallinen Domänen zu bilden, für die Synthese von Blockcopolymeren aus 1-Hexen und 1,5-Hexadien (Schema 24).^[112] Die Zugabe von 1-Hexen zum aktivierten Komplex **38b**/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] in Chlorbenzol bei −10 °C lieferte ein

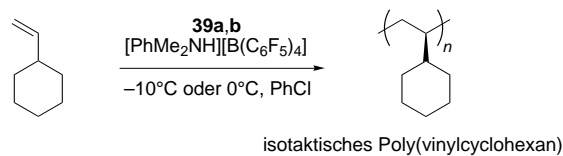


Schema 24. Synthese von 1-Hexen/Methylen-1,3-cyclopentan-Diblock- und Triblockcopolymeren mit einem Zirconiumamidinat-Katalysator.

lebendes isotaktisches Poly(1-hexen) ($M_n = 12\,200$ g mol^{−1}, $M_w/M_n = 1.03$); durch anschließenden Zusatz von 1,5-Hexadien bildete sich höhermolekulares Polymer ($M_n = 22\,800$ g mol^{−1}, $M_w/M_n = 1.05$). Das ¹³C-NMR-Spektrum des Produkts sind in Einklang mit einem Hexen/Methylen-1,3-cyclopentan-Diblockcopolymer und spiegeln die hohe Isotaktizität des Materials wider. Durch Zugabe von weiterem 1-Hexen wurde ein Triblockcopolymer ($M_n = 30\,900$ g mol^{−1}, $M_w/M_n = 1.05$) erhalten (Schema 24). Die Blockstruktur dieses Materials wurde kraftmikroskopisch nachgewiesen. In dünnen Filmen des Polymers tritt in einer Polyhexen-Matrix eine Phasentrennung zu PMCP-Säulen ein.

Sita et al. beschrieben modifizierte Amidinat-Katalysatoren **39a–c** für die lebende Olefinpolymerisation (Abbildung 7).^[113] Durch Ersetzen der Cp*-Liganden in **38** durch die weniger voluminösen Cp-Liganden stieg die Aktivität der aktivierten Komplexe. Beispielsweise polymerisierte **39b**/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] 1-Hexen (200 Äquiv.) in nur zwei Minuten zu 79 % und in weniger als zehn Minuten vollständig zu einem monodispersen Polymer ($M_n = 20\,800\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.03$). Die Kinetik der Polymerisation von 1-Hexen mit **39c** weist auf eine lebende Polymerisation hin, und die Gelpermeationschromatogramme (GPCs) aller Polymere ergaben schmale Verteilungen ($M_w/M_n = 1.03–1.09$). Die bessere Zugänglichkeit des Metallzentrums erhöhte zwar die katalytische Aktivität, beeinträchtigte aber die Stereoselektivität. Die Produkte der Polymerisationen sowohl mit den achiralen Verbindungen **39a, b** als auch mit dem C₁-symmetrischen, chiralen Komplex **39c** waren ataktisch. Dies belegt die Bedeutung des sperrigen Cp*-Liganden für die Stereodifferenzierung.

In Anbetracht der höheren Aktivität dieser Katalysatoren bei der Polymerisation von 1-Hexen wurde vermutet, dass die Komplexe auch die Polymerisation von sterisch stärker gehinderten Monomeren wie Vinylcyclohexan katalysieren.^[113] Tatsächlich polymerisierten **39a, b** nach Aktivierung bei -10°C Vinylcyclohexan nahezu quantitativ (Schema 25).



Schema 25. Isospezifische lebende Polymerisation von Vinylcyclohexan mit einem Zirkoniumamidinat-Katalysator.

Trotz der C_s-Symmetrie der achiralen Katalysatorvorstufen waren die Poly(vinylcyclohexan)-Mikrostrukturen stets hoch isotaktisch ($[mmmm] > 95\%$). Dies spricht für einen Mechanismus, bei dem das Kettenende die Polymerisation kontrolliert. Die Kinetik und die niedrigen Polydispersitätsindizes ($M_w/M_n = 1.04–1.10$) belegen das lebende Verhalten der Polymerisation. Auch ein neuartiges Triblockcopolymer aus Poly(vinylcyclohexan)- und Polyhexen-Domänen wurde auf diesem Weg durch sequentielle Monomerzugabe erhalten.

6.4. Aminbis(phenolat)-Komplexe

1999 berichteten Kol und Goldschmidt et al. über eine neuartige Klasse von Komplexen der Gruppe IV mit Aminbis(phenolat)-Liganden der Typen [ONO] und [ONNO].^[114] Schon in ersten Untersuchungen wurde der große Einfluss einer zusätzlichen Donorgruppe auf die katalytische Aktivität der C_s-symmetrischen Zirkoniumkomplexe **40a** und **41a** (Abbildung 8) deutlich.^[115] Der Komplex **40a** mit dem dreizähligen [ONO]-Liganden katalysierte nach Aktivierung mit B(C₆F₅)₃ bei Raumtemperatur die Polymerisation von 1-Hexen nur schwach ($23\text{ kg}_{\text{PH}}\text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1}\text{ h}^{-1}$). Es wurden ausschließlich Oligomere mit weniger als 20 Monomereinheiten in der

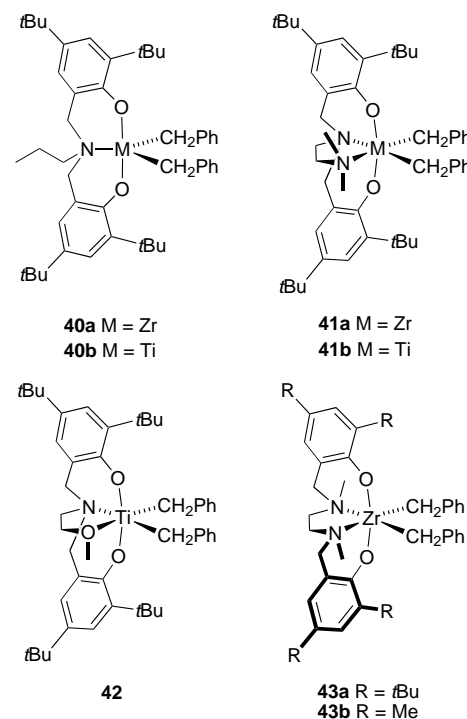
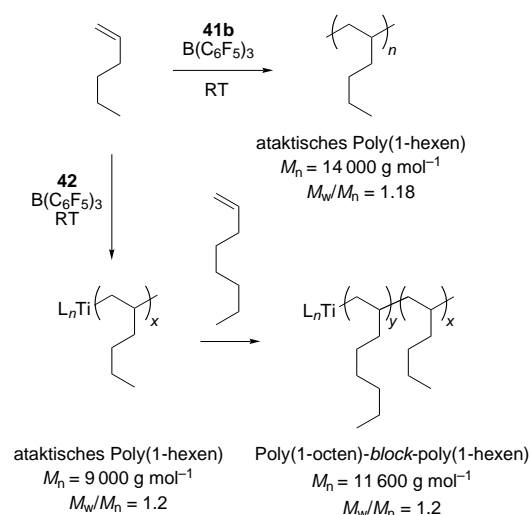


Abbildung 8. Vorstufen von Aminbis(phenolat)-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

Kette erhalten. Der Komplex **41a**/B(C₆F₅)₃ mit dem vierzähligen [ONNO]-Liganden war dagegen hochaktiv ($15\,500\text{ kg}_{\text{PH}}\text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) und lieferte hochmolekulares Poly(1-hexen) mit Polydispersitätsindizes, die auf eine Einzentrenkatalyse hinweisen ($M_n = 170\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.2$). Auch die Titankomplexe **40b** und **41b** wurden untersucht.^[116] **40b** mit einem Liganden vom Typ [ONO] war etwas aktiver als der [ONNO]-Komplex **41b**. Das Molekulargewicht erreichte bei der Polymerisation mit **40b** allerdings rasch ein Maximum ($M_n = 1500\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n \approx 2$). Die Polymerisation von 1-Hexen mit **41b**/B(C₆F₅)₃ verlief lebend ($M_n = 14\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_n/M_n = 1.18$), und das Molekulargewicht des gebildeten Poly(1-hexen) nahm linear mit der Zeit zu (Schema 26). NMR-spektroskopisch wurde das Fehlen olefinischer Endgruppen und die ataktische Mikrostruktur des Polyhexen belegt. Die zusätzliche Donorgruppe verhinderte hier Kettenübertragungen.

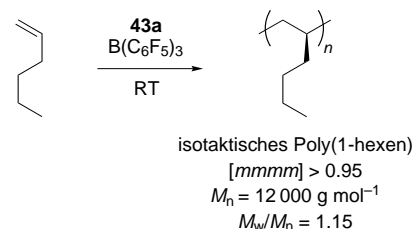
Kürzlich beschrieben Kol und Goldschmidt et al. einen weiteren Liganden mit vier Donorgruppen,^[117] der den C_s-symmetrischen Titankomplex **42** vom Typ [ONOO] mit drei Sauerstoff-Donorgruppen bildete. **42** katalysierte nach Aktivierung mit B(C₆F₅)₃ bei Raumtemperatur die Polymerisation von 1-Hexen ($20–35\text{ kg}_{\text{PH}}\text{ mol}_{\text{Ti}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; Schema 26). Das lebende Verhalten drückte sich in niedrigen Polydispersitätsindizes ($M_w/M_n = 1.07–1.12$) und linearer Zunahme des Molekulargewichts mit der Zeit aus. Diese Linearität, die selbst nach sehr langen Reaktionszeiten (31 Stunden) noch beobachtet wird, ist die Voraussetzung für die Bildung von hochmolekularem Poly(1-hexen) ($M_n = 445\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.12$). Die Polymerisationen verliefen auch bei höheren Temperaturen lebend, und selbst bei 65°C waren die Produkte noch weitgehend monodispers ($M_n = 22\,000\text{ g mol}^{-1}$,



Schema 26. Lebende Polymerisation von 1-Hexen und Blockcopolymerisation von 1-Hexen und 1-Octen mit Aminbis(phenolat)-Katalysatoren.

$M_w/M_n=1.30$). Wegen des lebenden Verhaltens war auch die Synthese von Blockcopolymeren aus 1-Hexen und 1-Octen möglich (Schema 26). So wurde bei Zugabe von 1-Hexen zu **42**/ $B(C_6F_5)_3$ in Chlorbenzol bei Raumtemperatur binnen 3.5 h Poly(1-hexen) gebildet ($M_n=9000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.2$). Die anschließende Zugabe von 1-Octen während 1.5 h lieferte ein höhermolekulares Polymer ($M_n=11\,600\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.2$), dessen ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem von ataktischem Poly(1-hexen-*block*-1-octen) übereinstimmte.

Kol et al. untersuchten Katalysatoren mit einem neuen Typ [ONNO]-Ligand (ähnlich funktionalisiert, aber mit anderem Verknüpfungsmuster), die C_2 -Symmetrie aufweisen und α -Olefine sterisch kontrolliert polymerisieren (**43a, b**).^[118] Diese Komplexe mit Diaminbis(phenolat)-Liganden (Abbildung 8) sind Analoga der Ansa-Metallocene. **43a** polymerisiert nach Aktivierung mit $B(C_6F_5)_3$ bei Raumtemperatur 1-Hexen ($18\text{ kg}_{\text{PH}}\text{ mol}_{\text{Zr}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; Schema 27). Das Molekulargewicht nimmt linear mit dem Umsatz zu (M_n bis zu $12\,000\text{ g mol}^{-1}$), und die Molekulargewichtsverteilung ist eng ($M_w/M_n=1.11\text{--}1.15$), d.h., die Polymerisation verläuft lebend. Anhand der ^{13}C -NMR-Spektren erwies sich das Polymer als hoch isotaktisch ($>95\%$). Die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten in **43a** sind für den lebenden Verlauf der Reaktion und die Stereoselektivität essentiell. Demgegenüber liefert die Polymerisation von 1-Hexen mit dem methylsubstituierten Komplex **43b**/ $B(C_6F_5)_3$ ataktisches Poly(1-hexen) mit breiter Molekulargewichtsverteilung ($M_n=23\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.57$).



Schema 27. Lebende isospezifische Polymerisation von 1-Hexen mit einem Diaminbis(phenolat)-Katalysator.

6.5. Bis(phenoximin)- und Bis(indolidimin)-Komplexe

Wissenschaftler bei Mitsui Chemicals entdeckten, dass Metallkomplexe der Gruppe IV mit Phenoximinliganden eine bemerkenswerte Klasse von Katalysatoren für Alkenpolymerisationen sind.^[119] Auf diesen ersten Ergebnissen basierend wurden inzwischen Fortschritte sowohl im Bereich stereoselektiver als auch im Bereich lebender Polymerisationen erzielt. Tian und Coates zum Beispiel testeten den Komplex **44a** im Mitsui-Design für die isospezifische Polymerisation von Propen. Wegen der strukturellen Verwandtschaft mit

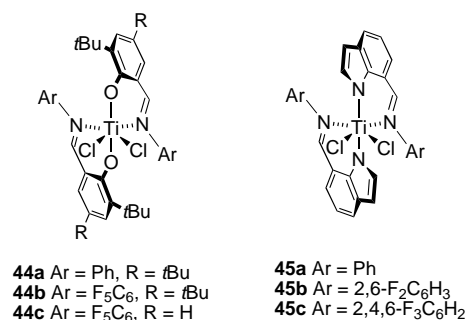
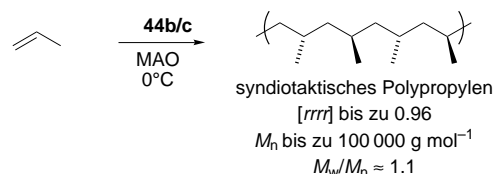


Abbildung 9. Vorstufen von Bis(phenoximin) und Bis(indolidimin)-Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation.

den Ansa-Metallocenen wurde erwartet, dass sich diese C_2 -symmetrischen Komplexe als Vorstufen für die isospezifische, katalysator kontrollierte Polymerisation von α -Olefinen eignen. Überraschenderweise lieferte **44a**/MAO aber im Wesentlichen syndiotaktische Polypropylene ($[rrrr]=0.78$).^[120] Eine Mikrostrukturanalyse des Polymers zeigte, dass eine stereochemische Kontrolle durch das Kettenende vorliegt, die durch einen ungewöhnlichen sekundären Insertionsmechanismus noch verstärkt wird.^[19, 120, 121] Aus GPC-Analysen ging allerdings hervor, dass keine Molekulargewichtskontrolle stattfindet ($M_w/M_n\approx 2$).

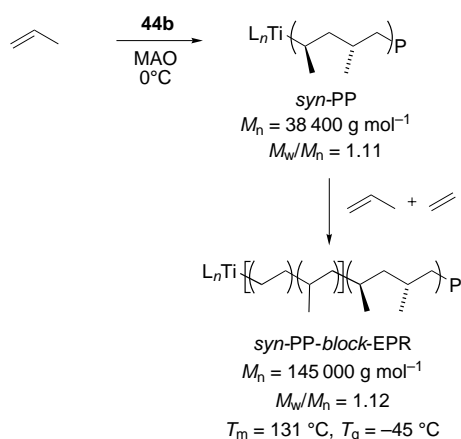
Verbesserte Phenoximin-Katalysatoren in Bezug auf katalytische Aktivität und Stereoselektivität erhielten Coates et al. durch Fluorierung der Anilinreste.^[122] **44b**/MAO war um eine Größenordnung aktiver als **44a** und lieferte hoch syndiotaktisches Polypropylen ($[rrrr]=0.96$; Schema 28). Das Polymer wies mit 148°C eine der höchsten Spitzenschmelztemperaturen syndiotaktischer Polypropylene auf. Die Molekulargewichtsverteilungen waren eng ($M_w/M_n\approx 1.1$), und die Polymere enthielten keine olefinischen Endgruppen. β -Hydrid- und β -Methyl-Eliminierungen wurden unterdrückt, Kettenübertragung auf den Aluminium-Cokatalysator, ein häufiges Problem bei Aktivierungen mit MAO, traten nicht



Schema 28. Hoch syndiospezifische lebende Polymerisation von Propen mit Bis(phenoximin)-Katalysatoren.

auf. Entsprechend der linearen Beziehung zwischen Molekulargewicht und Umsatz verlief die Reaktion lebend. Bei längeren Reaktionszeiten wurde zwar eine leichte Abweichung von der Linearität beobachtet, die Molekulargewichtsverteilungen blieben aber bis zu Molekulargewichten von $100\,000\text{ g mol}^{-1}$ schmal ($M_w/M_n=1.11$). Das Molekulargewicht hatte etwa den Wert, der sich aus dem Verhältnis Monomer/Initiator über die Produktmasse errechnet. Offenbar liefert jedes Katalysatormolekül genau eine Polymerkette. Sogar Polymere mit M_n -Werten von über $300\,000\text{ g mol}^{-1}$ wiesen recht enge Molekulargewichtsverteilungen auf ($M_w/M_n=1.34$), und die Polymerisationen verliefen auch bei Raumtemperatur lebend ($M_w/M_n=1.13$). Fujita et al. berichteten zeitgleich über Polymerisationen mit dem leicht modifizierten Bis(phenoxyimin)-Katalysator **44c** (Abbildung 9), dessen Phenoxyrest nur eine *tert*-Butyl-Gruppe enthält. **44c**/MAO polymerisierte Propen lebend (M_n bis zu $108\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.07\text{--}1.14$).^[123] Die Syndiotaktizität ($[rrrr]=0.76$) und die Spitzenschmelztemperatur der Produkte ($T_m=137^\circ\text{C}$) waren allerdings etwas niedriger als bei **44b**/MAO, obwohl Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht ($M_n=2000\text{ g mol}^{-1}$) fast perfekt syndiotaktisch sind.

Coates et al. setzten **44b** für die Synthese gut definierter Ethen/Propen-Copolymere mit kristallinen syndiotaktischen Polypropyldomänen ein (Schema 29).^[122] Bei Zugabe von **44b** zu einer Lösung von Propen und MAO bei 0°C bildete



Schema 29. Synthese von Ethen/Propen-Diblockcopolymeren mit einem Bis(phenoxyimin)-Katalysator; EPR = Ethen/Propen-Kautschuk.

sich binnen zwei Stunden ein lebendes Polypropylen ($M_n=38\,400\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.11$). Die anschließende Einleitung von Ethen mit leichtem Überdruck führte rasch zur Bildung eines höhermolekularen Polymers ($M_n=145\,100\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.12$). Das Produkt, ein *syn*-PP-*block*-EPR-Diblockcopolymer, wies eine Schmelztemperatur T_m von 131°C auf. Die Glasübergangstemperatur T_g der EPR-Domäne lag bei -45°C . Fujita et al. berichteten ebenfalls über die bemerkenswerte lebende Polymerisation von Ethen bei Temperaturen höher als Raumtemperatur^[124] (M_n bis zu $400\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.05\text{--}1.13$) und die Copolymerisation von Ethen und Propen mit **44c**.^[125] Monodisperse Ethen/Propen-Copolymere mit variierendem Propengehalt (15–48 Mol-%) wurden bei 25°C hergestellt ($M_n>80\,000\text{ g mol}^{-1}$,

$M_w/M_n=1.07\text{--}1.13$). Auch Diblock- und Triblockcopolymere aus Ethen-, Propen- und Ethen/Propen-Blöcken wurden synthetisiert.^[124, 125] Beispielsweise wurde ein *syn*-PP-*block*-EPR-Diblockcopolymer, das dem von Coates et al. beschriebenen ähnelt, durch Reaktion von Ethen mit einem lebenden Polypropylen erhalten ($M_n=27\,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.13$). Das Produkt ($M_n=161\,000\text{ g mol}^{-1}$) wies allerdings eine breitere Molekulargewichtsverteilung auf ($M_w/M_n=1.51$).^[125]

Fujita et al. entwickelten Katalysatoren mit Indolidiminliganden für die lebende Polymerisation von Ethen.^[126] Nach Aktivierung mit MAO bei 25°C lieferten diese Komplexe **45a–c** (Abbildung 9) Polyethylene mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_n=11\,000\text{--}41\,800\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.11\text{--}1.14$). Eine Erhöhung der Elektrophilie des Metallzentrums durch Fluorierung des Liganden führte zu einer höheren Aktivität. Als aktivste Vorstufe wurde **45c** ermittelt. Das Molekulargewicht nahm bei Polymerisationen mit **45c**/MAO linear mit dem Umsatz zu, d.h., die Reaktionen verliefen lebend. Bemerkenswerterweise kann auch Ethen mit **45c**/MAO bei 50°C zu Polyethylenen mit recht niedrigem Polydispersitätsindex ($M_w/M_n=1.24$) polymerisiert werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf den von Doi et al. vor mehr als 20 Jahren entwickelten Grundlagen, erlebte die lebende Olefinpolymerisation in den vergangenen fünf Jahren eine Renaissance. Zahlreiche effiziente und selektive Katalysatoren wurden entwickelt, mit denen Polyethylen sowie ataktische, isotaktische und syndiotaktische Poly(α -olefine) durch lebende Methoden zielgerichtet synthetisiert werden können. Auf diesem Weg wurden Polymere mit neuartigen Architekturen zugänglich, z.B. Blockcopolymere und kettenendfunktionalisierte Makromoleküle. Die Beziehungen zwischen Struktur und mechanischen/physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Materialien können nun detailliert untersucht werden.

Die größte Schwierigkeit, die bei solchen Polymerisationen auftritt, besteht darin, dass die ausgefeilten (und daher im Allgemeinen teuren) Metallkomplex-Katalysatoren bei der Polymerisation nur jeweils eine Kette liefern. Ein Austausch der gegenwärtig verwendeten „Allerwelts“-Polyolefine durch diese neuartigen Polymere ist daher unwirtschaftlich. Um neue Verfahren zu entwickeln, bei denen pro Initiatormolekül mehrere Polymerketten gebildet werden, bedarf es wohl noch einiger Forschungsarbeit. Ein Ansatzpunkt ist die Entwicklung von Reagentien, mit denen der Metall-Katalysator so von der wachsenden Polymerkette abgespalten wird, dass die Aktivität erhalten bleibt und eine neue Kette initiiert wird.

Alternativ muss nach anderen Methoden für die Synthese von Blockcopolymeren in nichtlebenden Systemen gesucht werden. Hier sind zu nennen: 1) „oszillierende“ Katalysatoren, die ihre Geometrie während des Kettenwachstums ändern;^[127] 2) Kettenübertragung zwischen Katalysatoren unterschiedlicher Stereospezifität;^[128] 3) Polymerisationsbedingungen, die die Stereochemie oder den Comonomereinbau mit einer Geschwindigkeit beeinflussen, die höher ist als die Kettenwachstumsgeschwindigkeit; 4) Stopped-Flow-Techniken.^[129]

Weitere Forschungen an der Schnittstelle von organometallischer Chemie und Polymerwissenschaften werden zweifellos beiden Gebieten zugute kommen. Aufgrund ihrer diskreten Natur erlauben lebende Systeme detaillierte mechanistische Untersuchungen an Katalysatoren; im Gegenzug sollten diese neuartigen Katalysatoren die Synthese und Untersuchung eines breiten Spektrums an Polymeren ermöglichen.

G.W.C. bedankt sich für ein Packard Foundation Fellowship in Science and Engineering, einen Dreyfus New Faculty Award, ein Alfred P. Sloan Research Fellowship, den Arnold and Mabel Beckman Foundation Young Investigator Award, einen NSF CAREER Award und den Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award. S.R. dankt dem DAAD für ein Postdoc-Stipendium.

Eingegangen am 7. November 2001 [A499]

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] M. Szwarc, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, IX–XV.
- [2] O. W. Webster, *Science* **1991**, 251, 887–893.
- [3] Für eine Einführung zu Blockcopolymeren siehe: a) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32–38; b) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**; c) F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898–905; d) M. Hillmyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 559–564.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426.
- [5] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708–1710.
- [6] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223–1252.
- [7] *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications* (Hrsg.: H. L. Hsieh, R. P. Quirk), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [8] *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications* (Hrsg.: K. Matyjaszewski), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [9] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661–3688.
- [10] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3746.
- [11] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [12] Molekulargewichte werden am einfachsten durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, bei der relative zahlen- und gewichtsmittelte Molekulargewichte bestimmt werden, wenn der Chromatograph mit monodispersen Standards des untersuchten Polymers kalibriert wurde. Da nur wenige Polyolefinstandards kommerziell verfügbar sind, insbesondere von Blockcopolymeren, wurden die meisten Molekulargewichtsdaten in dieser Übersicht auf Polystyrolstandards bezogen.
- [13] R. P. Quirk, B. Lee, *Polym. Int.* **1992**, 27, 359–367.
- [14] Für eine Einführung zum Mechanismus der Olefinpolymerisation mit Metallocen-Katalysatoren siehe: R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85–93.
- [15] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253–1345.
- [16] L. Q. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Y. Fan, *Organometallics* **1998**, 17, 3240–3253.
- [17] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391–1434.
- [18] A. Zambelli, G. Natta, I. Pasquon, R. Signorini, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1967**, 2485–2499.
- [19] Bei einer sekundären Insertion inseriert das Monomer so in die Polymerkette, dass das tertiäre Kohlenstoffatom an das Metallzentrum und die Polymerkette an das sekundäre Kohlenstoffatom von Propen gebunden wird.
- [20] A. Zambelli, I. Pasquon, R. Signorini, G. Natta, *Makromol. Chem.* **1968**, 112, 160–182.
- [21] Y. Doi, M. Takada, T. Keii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1802–1806.
- [22] Y. Doi, S. Ueki, T. Keii, *Macromolecules* **1979**, 12, 814–819.
- [23] Y. Doi, S. Ueki, T. Keii, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 1359–1361.
- [24] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [25] S. Ueki, Y. Doi, T. Keii, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 403–406.
- [26] Y. Doi, S. Suzuki, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 639–642.
- [27] Y. Doi, S. Suzuki, K. Soga, *Macromolecules* **1986**, 19, 2896–2900.
- [28] Y. Doi, S. Suzuki, G. Hizal, K. Soga, *Transition Met. Catal. Polym.* **1988**, 182–194.
- [29] Y. Doi, S. Ueki, T. Keii in *Coordination Polymerization* (Hrsg.: C. C. Price, E. J. Vandenberg), Plenum, New York, **1983**.
- [30] Y. Doi, N. Tokuhito, S. Suzuki, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, 8, 285–290.
- [31] Y. Doi, S. Ueki, S. Tamura, S. Nagahara, T. Keii, *Polymer* **1982**, 23, 258–262.
- [32] Y. Doi, N. Tokuhito, K. Soga, *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, 190, 643–651.
- [33] Y. Doi, Y. Watanabe, S. Ueki, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 533–537.
- [34] Y. Doi, T. Koyama, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 11–15.
- [35] Y. Doi, T. Keii, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 73–74, 201–248.
- [36] Y. Doi, G. Hizal, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1273–1279.
- [37] Y. H. Doi, M. Nunomura, N. Ohgizawa, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 245–249.
- [38] Y. Doi, M. Murata, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 811–814.
- [39] S. Ueki, H. Furuhashi, N. Murakami, M. Murata, Y. Doi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 92, 359–362.
- [40] Y. Doi, S. Ueki, T. Keii, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 225–229.
- [41] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091–8103.
- [42] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908–4910.
- [43] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino, *Macromolecules* **1992**, 25, 5115–5116.
- [44] H. Yasuda, E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2417–2441.
- [45] H. Yasuda, E. Ihara, T. Hayakawa, T. Kakehi, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A* **1997**, 34, 1929–1944.
- [46] H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745–1767.
- [47] H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 1955–1959.
- [48] G. Desurmont, Y. Li, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2000**, 19, 1811–1813.
- [49] G. Desurmont, T. Tokimitsu, H. Yasuda, *Macromolecules* **2000**, 33, 7679–7681.
- [50] E. Ihara, M. Nodono, K. Katsura, Y. Adachi, H. Yasuda, M. Yamagashira, H. Hashimoto, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **1998**, 17, 3945–3956.
- [51] G. Desurmont, M. Tanaka, Y. Li, H. Yasuda, T. Tokimitsu, S. Tone, A. Yanagase, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 4095–4109.
- [52] E. Ihara, S. Yoshioka, M. Furo, K. Katsura, H. Yasuda, S. Mohri, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2001**, 29, 1752–1761.
- [53] M. Brookhart, A. F. Volpe, Jr., J. M. DeSimone, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1991**, 32, 461–462.
- [54] M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromolecules* **1995**, 28, 5378–5380.
- [55] K. Mashima, S. Fujikawa, H. Urata, E. Tanaka, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10990–10991.
- [56] K. Mashima, S. Fujikawa, H. Urata, E. Tanaka, A. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1623–1624.
- [57] K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633–2640.
- [58] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169–1203.
- [59] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479–1493.
- [60] P. Hadjiandreou, M. Julemont, P. Teyssié, *Macromolecules* **1984**, 17, 2455–2456.
- [61] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules* **1991**, 24, 326–328.
- [62] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules* **1991**, 24, 5478–5480.
- [63] T. J. Deming, B. M. Novak, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2366–2374.

- [64] M. Suzuki, T. Takao, N. Sakamoto, I. Tomita, T. Endo, *Polym. J.* **1999**, 31, 1021–1024.
- [65] C. Mehler, W. Risse, *Macromolecules* **1992**, 25, 4226–4228.
- [66] S. Breunig, W. Risse, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 2915–2927.
- [67] A. L. Safir, B. M. Novak, *Macromolecules* **1995**, 28, 5396–5398.
- [68] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414–6415.
- [69] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664–11665.
- [70] V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 982–984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1001–1003.
- [71] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, 283, 2059–2062.
- [72] C. M. Killian, Dissertation, University of North Carolina, **1996**.
- [73] A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **2001**, 34, 1140–1142.
- [74] D. Pappalardo, M. Mazzeo, S. Antinucci, C. Pellecchia, *Macromolecules* **2000**, 33, 9483–9487.
- [75] C. Pellecchia, A. Zambelli, L. Oliva, D. Pappalardo, *Macromolecules* **1996**, 29, 6990–6993.
- [76] C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 333–338.
- [77] C. Pellecchia, A. Zambelli, M. Mazzeo, D. Pappalardo, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, 128, 229–237.
- [78] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, 20, 2321–2330.
- [79] L. R. Rieth, R. F. Eaton, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2211–2214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2153–2156.
- [80] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428–447.
- [81] H. W. Turner, G. G. Hlatky (Exxon), PCT Int. Appl. 9112285, **1991**.
- [82] J. Sassmannshausen, M. E. Bochmann, J. Rosch, D. Lilge, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 23–28.
- [83] M. C. Murray, M. C. Baird, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, 128, 1–4.
- [84] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1025–1032.
- [85] H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998**, 31, 3184–3188.
- [86] T. Hasan, A. Ioku, K. Nishii, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, 34, 3142–3145.
- [87] Y. Fukui, M. Murata, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 637–640.
- [88] Y. Fukui, M. Murata, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1430–1434.
- [89] J. C. Jansen, R. Mendichi, P. Locatelli, I. Tritto, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1394–1398.
- [90] Y. Fukui, M. Murata, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1473–1477.
- [91] Y. Fukui, M. Murata, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3205–3209.
- [92] H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 223, 121–133.
- [93] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10008–10009.
- [94] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, N. C. Payne, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, 128, 201–214.
- [95] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, 16, 1810–1812.
- [96] H. Hagimoto, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 73–76.
- [97] R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3830–3831.
- [98] R. Baumann, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 69–75.
- [99] R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L. C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7822–7836.
- [100] R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, 18, 3649–3670.
- [101] J. T. Goodman, R. R. Schrock, *Organometallics* **2001**, 20, 5205–5211.
- [102] L. C. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5797–5798.
- [103] R. R. Schrock, P. J. Bonitatebus, Y. Schrodi, *Organometallics* **2001**, 20, 1056–1058.
- [104] Y. Schrodi, R. R. Schrock, P. J. Bonitatebus, *Organometallics* **2001**, 20, 3560–3573.
- [105] P. Mehrkhodavandi, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7841–7842.
- [106] P. Mehrkhodavandi, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10746–10747.
- [107] D. D. Graf, R. R. Schrock, W. M. Davis, R. Stumpf, *Organometallics* **1999**, 18, 843–852.
- [108] A. D. Horton, J. de Mit, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, 15, 2672–2674.
- [109] Y. M. Jeon, S. J. Park, J. Heo, K. Kim, *Organometallics* **1998**, 17, 3161–3163.
- [110] K. C. Jayaratne, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 958–959.
- [111] R. J. Keaton, K. C. Jayaratne, J. C. Fetting, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12909–12910.
- [112] K. C. Jayaratne, R. J. Keaton, D. A. Henningsen, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10490–10491.
- [113] R. J. Keaton, K. C. Jayaratne, D. A. Henningsen, L. A. Koterwas, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6197–6198.
- [114] E. Y. Tshuva, M. Versano, I. Goldberg, M. Kol, H. Weitman, Z. Goldschmidt, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 371–373.
- [115] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, H. Weitman, Z. Goldschmidt, *Chem. Commun.* **2000**, 379–380.
- [116] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 611–614.
- [117] a) E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Chem. Commun.* **2001**, 2120–2121; b) E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics* **2002**, 21, 662–670.
- [118] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10706–10707.
- [119] a) S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.* **1999**, 1065–1066; b) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.* **1999**, 1263–1263; c) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 554–555; d) T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, *Eur. Pat. Appl.* 874005 (*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 331166); Mitsui Forschungsergebnisse in Bezug auf lebende Alkenpolymerisationen sind im folgenden Patent beschrieben: e) M. Mitani, Y. Yoshida, J. Mohri, K. Tsuru, S. Ishii, S. Kojoh, T. Matsugi, J. Saito, N. Matsukawa, S. Matsui, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *PCT Int. Appl.* WO2001055231 (*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 137852).
- [120] J. Tian, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3772–3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3626–3629.
- [121] a) J. Saito, M. Mitani, M. Onda, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Nakano, H. Tanaka, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1072–1075; b) M. Lamberti, D. Pappalardo, A. Zambelli, C. Pellecchia, *Macromolecules* **2002**, 35, 658–663; c) P. D. Hustad, J. Tian, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3614–3621.
- [122] J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5134–5135.
- [123] J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2001**, 576–577.
- [124] a) J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S. Ishii, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3002–3004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2918–2920; b) M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3327–3336.
- [125] S. Kojoh, T. Matsugi, J. Saito, M. Mitani, T. Fujita, N. Kashiwa, *Chem. Lett.* **2001**, 822–823.
- [126] T. Matsugi, S. Matsui, S. Kojoh, Y. Takagi, Y. Inoue, T. Fujita, N. Kashiwa, *Chem. Lett.* **2001**, 566–567.
- [127] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217–219.
- [128] Für neuere Beispiele zu stereospezifischen Blockpolymer-Synthesen unter Polymeraustausch siehe: a) J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wedler, H. H. Winter, *Macromolecules* **1997**, 30, 3447–3458; b) J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, 37, 2439–2445; c) S. Lieber, H. H. Brintzinger, *Macromolecules* **2000**, 33, 9192–9199; d) K. C. Jayaratne, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10754–10755.
- [129] B. Liu, H. Matsuoka, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1–24.