

Arylzinkkomplexe als Initiatoren zur Herstellung von Isobuten-Copolymeren mit hohem Isoprengehalt**

Shaun Garratt, Antonio Guerrero, David L. Hughes
und Manfred Bochmann*

Die Copolymerisation von Isobuten (IB) mit Isopren (IP) zu Butylkautschuk ist ein großtechnischer Prozess. Kommerziell wird ein $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch in Chlormethan verwendet, wobei darin freigesetzte Protonen die kationische Polymerisation initiieren. Ausreichend hohe Molekulargewichte werden allerdings nur bei tiefer Temperatur (-100°C) erreicht.^[1-3] Der IP-Einbaugrad ist üblicherweise auf ca. 1-2 Mol-% limitiert, da unter diesen Bedingungen Isopren stark retardierend wirkt,^[4] sodass sowohl das Polymermolekulargewicht als auch die Ausbeute mit steigender IP-Konzentration stark absinken. Copolymeren mit höherem Doppelbindungsanteil sind wegen besserer Vulkanisierungseigenschaften und Kompatibilität mit anderen ungesättigten Polymeren attraktiv.

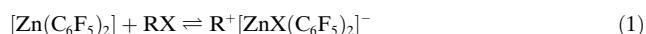
Mehrere Lewis-Säuren wurden als Initiatoren für IB-IP-Copolymerisationen beschrieben. So sind Gemische von Aluminiumhalogeniden und Alkylhalogeniden hocheffizient, wenn auch bei höherer IP-Konzentration Gelbildung und vermehrte Kettenverzweigung auftreten, selbst bei -70°C . Weitere Beispiele sind BCl_3 ,^[1,5] zweizähnige Borane^[6] und Übergangsmetallhalogenide wie TiCl_4 , VCl_4 und FeBr_3 .^[7-9] Die Kombination von metallorganischen Lewis-Säuren mit „superschwach“ koordinierenden Anionen hat sich ebenfalls als sehr effektiv erwiesen; Beispiele sind $[\text{AlCp}_2\text{Me}]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[10] $[\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[11] $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[12] ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und $[(\text{Cp}^R)_2\text{ZrX}_2]/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; $\text{X} = \text{Me}$, H).^[13-15] Dagegen existiert unseres

[*] Dr. S. Garratt, A. Guerrero, Dr. D. L. Hughes, Prof. M. Bochmann
Wolfson Materials and Catalysis Centre
School of Chemical Sciences and Pharmacy
University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1603-59-2044
E-mail: m.bochmann@uea.ac.uk

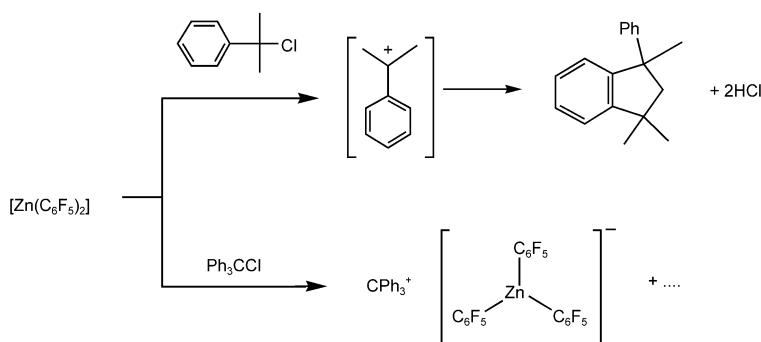
[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, Leverkusen, und Bayer Inc. (Kanada) gefördert. Bestimmungen des Gelgehalts wurden von der Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt. Wir danken Dr. M. Bohnenpoll und Dr. M. Drewitt für hilfreiche Diskussionen.

Wissens bisher kein Bericht über die Verwendung von Zinkverbindungen in Homo- und Copolymerisationen von Isobuten.

Zinkverbindungen haben den Vorteil, ungiftig und, verglichen mit Metallocen/Borat-Systemen, relativ billig zu sein. Wie wir jetzt fanden, ermöglichen Zinkinitiatoren außerdem die Synthese von Copolymeren mit hohen Molekulargewichten, aber niedrigem Gelgehalt. Während wasserfreies Zinkchlorid in Gegenwart von *t*BuCl oder Acetylchlorid weder in reinem IB noch in polaren Lösungsmitteln wie Chlormethan eine Reaktion zeigt, löst sich das aus ZnMe_2 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ leicht erhältliche $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ ^[16] relativ gut in Dichlormethan, IB oder IB/MeCl-Gemischen und reagiert mit Alkylhalogeniden unter Ionisierung und Initiierung der IB-Polymerisation [Gl. (1)]. Repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Tieftemperatur-NMR-Messungen bestätigen die Bildung von Carbokationen in diesem System. So lassen sich z. B. in Gemischen von Cumylchlorid und $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ in CD_2Cl_2 bei -78°C die Signale sowohl des PhCMe_2^+ -Ions als auch des durch kationische Cyclisierung gebildeten Phenyltrimethylindans nachweisen (Schema 1).^[17,18]



Schema 1. Nachweis von Carbokationen in Gemischen von Alkylchloriden und $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ in CD_2Cl_2 bei -78°C .

Die Bildung nichtnukleophiler Anionen auf Zinkbasis wurde durch die Reaktion von Ph_3CCl mit $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ belegt: Beim Vermischen entsteht sofort die typische Orangefarbe des CPh_3^+ -Ions, und Abkühlung auf -20°C ergibt

einen öligen Niederschlag, aus dem kristallines $[\text{CPh}_3][\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ isoliert werden kann. Das Anion $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ erinnert an die aus der Metallocenkatalyse bekannten „nichtkoordinierenden“ Perfluorarylborate^[19,20] und ist unseres Wissens das erste Beispiel eines Zinkat-Anions, dessen Nucleophilie so gering ist, dass es sich zur Stabilisierung von Carbokationen eignet.^[21]

Die Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[22] Sowohl das Kation als auch das Anion haben Propeller-Struktur und sind im Kristall ekliptisch gestapelt, wobei die C_6H_5 - und C_6F_5 -Substituenten im Wesentlichen parallel angeordnet sind (Abbildung 1). Zwar erinnert diese Packung an Donor-Acceptor- π -Stapelung von Arenen unterschiedlicher Elektronendichte, z. B. in $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{C}_6\text{F}_6$,^[23] andererseits ist die Festkörperstruktur von $[\text{CPh}_3][\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ schlicht die ökonomischste Packungsweise von Kationen und Anionen mit dreizähliger Symmetriearchse.

In Abwesenheit von Alkylhalogeniden produziert $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ in reinem IB lediglich geringe Mengen von hochmolekularem Poly-IB (ca. 1 g in 60 min). Zusatz von Isopren verringerte die Ausbeute (Tabelle 1, Versuch 1). Vermutlich ist die Polymerbildung in diesen Fällen auf die Reaktion der Zinkverbindung mit Spuren von Restfeuchtigkeit zurückzuführen. Vermischen von $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ und MeCOCl in Dichlormethan bei -78°C vor der Injektion in das Monomergemisch war nicht erfolgreich. Wurde dagegen 0.15 mmol Acetylchlorid gefolgt von 0.15 mmol $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ dem Monomer zugegeben, so resultierte schnelle Polymerisation (ca. 10% Umsatz in 1 min). In Gegenwart von Isopren sanken die Ausbeuten allerdings stark ab; so wurde bei 1.5 mL IP/100 mL IB in 30 Minuten lediglich 4 g Copolymer erhalten ($[\text{Zn}] = [\text{MeCOCl}] = 2 \text{ mM}$). Höhere IP-Konzentrationen reduzierten die Ausbeuten noch mehr, sodass bei 90 mL IB/10 mL IP nur noch ca. 0.5 g Copolymer gebildet wurden. Die Molekulargewichte waren ebenfalls wenig zufriedenstellend.

Weit höhere Umsätze und Molekulargewichte wurden dagegen erhalten, wenn $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}$ mit *tert*-Butylchlorid aktiviert wurde (Tabelle 1).^[24] Die meisten Reaktionen wurden in reinem Monomer bei -78°C durchgeführt (Gesamtvolumen ca. 100 mL, $[\text{Zn}] = [\text{tBuCl}] = 2 \text{ mM}$), wobei die Zinkkomponente zuletzt zugegeben wurde. Die Aktivitäten waren hoch (z. B.

Tabelle 1: (Co-)Polymerisation von Isobuten mit $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Toluol}/\text{tBuCl}$ als Initiator.^[a]

Versuch	Zn [mmol]	tBuCl [mmol]	IB [mL]	IP [mL]	t [min]	Ausbeute [g]	$\bar{M}_w/10^5$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	IP-Gehalt [Mol-%]	Gelanteil [Gew.-%]
1	0.2	–	100	1.5	60	0.6	12.23	2.2	1.4	[b]
2	0.2	0.2	100	–	5	4.1	12.89	1.7	–	[b]
3	0.2	0.2	100	1.5	30	5.0	7.94	1.6	1.5	[b]
4	0.2	0.2	97	3	30	4.5	9.06	2.2	2.7	1.5
5	0.3	0.3	95	5	30	3.8	8.88	2.4	4.2	[b]
6	0.3	0.3	93	7	30	4.0	7.82	2.6	6.4	3.8
7	0.3	0.3	90	10	60	3.2	5.92	2.5	9.0	4.6
8	0.3	0.3	90	10	30	2.5	4.87	2.2	10.7	[b]
9	0.3	0.3	85	15	30	1.8	2.55	2.0	14.7	[b]

[a] Reaktionsbedingungen: IB + IP \approx 100 mL, -78°C . Abbruch der Polymerisationen durch Injektion von Methanol. [b] Nicht bestimmt.

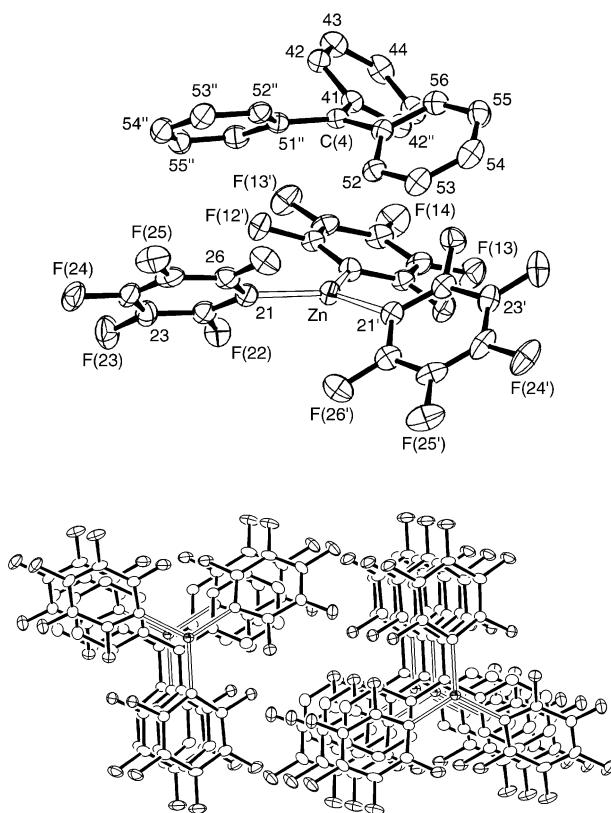


Abbildung 1. Oben: Kristallstruktur von $[\text{CPh}_3][\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Zn-C(11) 2.028(5), Zn-C(21) 2.019(3); C(21)-Zn-C(11) 119.49(10), C(21)-Zn-C(21') 121.02(19). Unten: Ekliptische Packung der C_6H_5 - und C_6F_5 -Ringe, mit Blickrichtung parallel zur α -Achse.

4.1 g Polymer in 5 min) und das Produkt hochmolekular ($\bar{M}_w \approx 1.3 \times 10^6$) bei enger Molekulargewichtsverteilung ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.7-2$). Die Zugabe von Isopren führte generell zu niedrigeren Aktivitäten und Molekulargewichten, aber in wesentlich geringerem Maße als in dem oben beschriebenen MeCOCl -System. So wurde mit $\text{IB/IP} = 100:1.5$ (mL) in 30 min 5 g Copolymer mit einem \bar{M}_w -Wert von $8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.6$) (Tabelle 1, Versuch 3). Unter diesen Bedingungen führte die Verwendung von $[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ anstelle von $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ nur zu fast unlöslichem, hoch vernetztem Polymer.

Mit zunehmender IP-Konzentration nahm die Aktivität langsam ab, die Molekulargewichte blieben aber vergleichsweise hoch. So wurde bei 10 Mol-% IP-Einbau ein \bar{M}_w -Wert von ca. $5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ gefunden, und selbst ein IP-Anteil von 14.7% ergab noch $\bar{M}_w \approx 2.5 \times 10^5$ (Tabelle 1, Versuche 8 und 9). Während mit anderen Initiatorsystemen höhere IP-Einspeisung oft zu einer nichtlinearen Entwicklung des Moleküls

führt (infolge vermehrter Verzweigung und Vernetzung), gibt es bei dem hier beschriebenen Zink-System keine Hinweise auf ein solches Verhalten (Abbildung 2). Der Isopreneinbaugrad nimmt linear mit der Ausgangskonzentration zu.

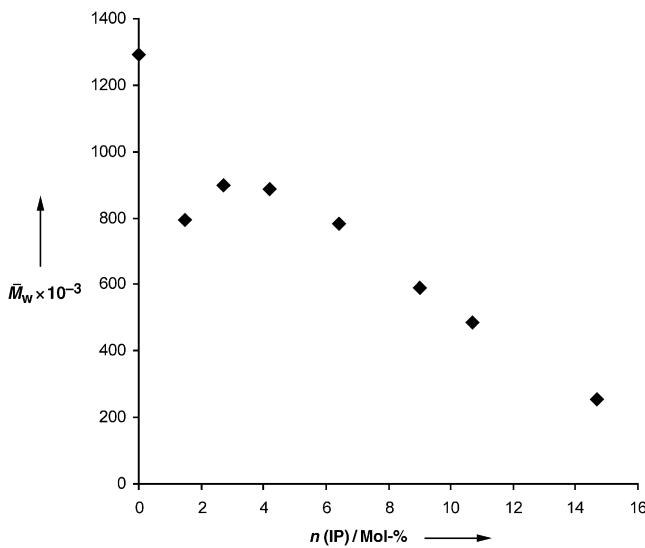


Abbildung 2. \bar{M}_w -Werte von IB-IP-Copolymeren als Funktion des IP-Einbaugrades; $T_p = -78^\circ\text{C}$, $n(\text{IP})$ = Isoprengehalt.

Erwartungsgemäß verringert sich das Polymermolekulargewicht mit steigender Polymerisationstemperatur (Abbildung 3, Tabelle 2). Allerdings liegen im gesamten Tempera-

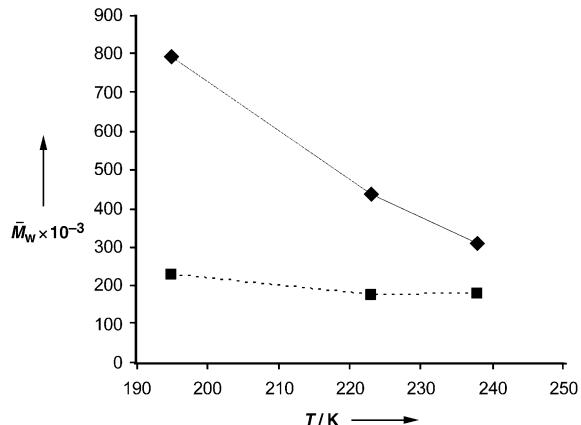


Abbildung 3. \bar{M}_w von IB-IP-Copolymeren (IP 1.5 Vol-%) als Funktion der Reaktionstemperatur, mit $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]/\text{tBuCl}$ (◆) und $[\text{Et}_2\text{AlCl}]/\text{tBuCl}$ (■) als Initiatoren. $[\text{Zn}] = [\text{tBuCl}] = 2 \text{ mM}$, $[\text{Al}] = 16 \text{ mM}$, $[\text{tBuCl}] = 1.15 \times 10^{-3} \text{ mM}$.

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeit von IB-Copolymerisationen.

Versuch	Zn [mmol]	tBuCl [mmol]	IB [mL]	IP [mL]	$T / ^\circ\text{C}$	t / min	Ausbeute [g]	$\bar{M}_w / 10^5$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	IP-Gehalt [Mol-%]
1	0.2	0.2	100	1.5	-78	30	5.0	7.94	1.6	1.5
2	0.1	0.1	100	1.5	-50	10	3.9	4.36	1.8	1.4
3	0.1	0.1	100	1.5	-35	10	5.6	3.10	1.7	1.5

turbereich die mit dem Zink-System erhaltenen M_w -Werte deutlich über denen von Polymeren, die unter vergleichbaren Bedingungen mit dem klassischen Initiator $[\text{Et}_2\text{AlCl}]$ / $t\text{BuCl}$ ^[3b] hergestellt wurden.

Die Aktivität des neuen Initiatorsystems lässt sich durch Erhöhung des $t\text{BuCl}/\text{Zn}$ -Verhältnisses oder durch Verwendung von $t\text{BuBr}$ oder $t\text{BuI}$ weiter steigern (Tabelle 3). Mit

Tabelle 3: Polymerisationen mit $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]/t\text{BuX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).^[a]

Versuch	X	Zn [mmol]	$t\text{BuX}$ [mmol]	IB [mL]	IP [mL]	Ausb. [g]	$M_w/10^5$	M_w/M_n	IP-Gehalt [Mol-%]
1	Br	0.3	0.6	95	5	3.9	4.12	2.3	5.2
2	Br	0.1	0.5	95	5	2.0	8.75	2.3	5.1
3	I	0.3	0.6	95	5	2.7	4.26	2.0	5.5

[a] Reaktionsbedingungen: -78°C , 30 min; Initiator-Stammlösungen in Dichlormethan bei -78°C ; Abbruch der Polymerisation durch Injektion von Methanol.

$t\text{BuBr}$ wurde ein leicht verbesselter Polymerisationsgrad beobachtet. So ergab sich mit $[\text{Zn}] = 3 \text{ mm}$ in 1 min ein Umsatz von über 10%, sodass die Zinkkonzentration herabgesetzt werden musste, um die Reaktion ausreichend kontrollieren zu können. Dies führte außerdem zu höheren Molekulargewichten.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass der Lewis-saure Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ in Kombination mit *tert*-Alkylhalogeniden das erste hocheffiziente IB/IP-Polymerisationssystem auf Zink-Basis ergibt. Bis zu 14.7 Mol-% Isopreneinbau wurden erreicht, ohne wesentliche Vernetzung oder Gelbildung. Die Anwendungsbreite des neuen Systems wird gegenwärtig weiter untersucht.

Eingegangen am 19. Januar 2004 [Z53787]
Online veröffentlicht am 15. März 2004

Stichwörter: Anionen · Copolymerisationen · Isobuten · Lewis-Säuren · Zink

- [1] a) J. P. Kennedy, E. Maréchal, *Carbocationic Polymerization*, Wiley, New York, **1982**; b) J. P. Kennedy, B. Iván, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser, München, **1991**; c) P. H. Plesch, *Macromol. Symp.* **1994**, 85, 1.
- [2] O. Nuyken, S. D. Pask in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 619.
- [3] a) J. P. Kennedy, *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Interscience, New York, **1968**, Kap. 5; b) J. P. Kennedy, P. D. Trivedi, *Adv. Polymer Sci.* **1978**, 28, 83; c) J. P. Kennedy, P. D. Trivedi, *Adv. Polym. Sci.* **1978**, 28, 115.
- [4] a) H. Gütterbock, *Polyisobutylene und Isobutylene-Mischpolymersäure*, Springer, Berlin, **1959**; b) J. P. Kennedy, R. G. Squires, *Polymer* **1965**, 6, 579.
- [5] B(Al)Cl₃: a) E. Marechal, L. Bull, H. A. Nguyen, *Polym. Bull.* **1987**, 17, 157; b) L. Balogh, L. Wang, R. Faust, *Macromolecules* **1994**, 27, 3453; c) L. Balogh, Z. Fodor, T. Kelen, R. Faust, *Macromolecules* **1994**, 27, 4648; d) J. P. Kennedy, S. C. Feinberg, S. Y. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 243; e) D. W. Grattan, P. H. Plesch, *Makromol. Chem.* **1980**, 181, 751; f) R. F. Storey, T. L. Maggio, *Macromolecules* **2000**, 33, 681; g) M. Bahadur, T. D. Shaffer, J. R. Ashbaugh, *Macromolecules* **2000**, 33, 9548.
- [6] S. P. Lewis, N. J. Taylor, W. E. Piers, S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14686.
- [7] VCl₄: a) M. Marek, L. Toman, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1973**, 42, 339; b) L. Toman, M. Marek, J. Jokl, *J. Polym. Sci. Part A* **1974**, 12, 1897; c) L. Toman, M. Marek, *Polymer* **1981**, 22, 1243; d) L. Toman, M. Marek, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, 15, 1533.
- [8] FeX₃: a) M. Marek, J. Pecka, V. Halaška, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, 13–14, 443; b) M. Marek, J. Pecka, V. Halaška, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2709.
- [9] TiCl₄: a) L. Toman, J. Pilař, M. Marek, *J. Polym. Sci. Part A* **1978**, 16, 371; b) I. Majoros, T. M. Maršálek, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, 34, 1675; c) A. Nagy, I. Majoros, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, 35, 3341; d) X. Cao, R. Faust, *Macromolecules* **1999**, 32, 5487; e) H. Schlaad, Y. Kwon, L. Sipos, R. Faust, B. Charleux, *Macromolecules* **2000**, 33, 8225; f) R. F. Storey, A. B. Donnalley, *Macromolecules* **2000**, 33, 53; g) R. F. Storey, C. L. Curry, L. K. Hendry, *Macromolecules* **2001**, 34, 5416; h) L. Sipos, X. Y. Cao, R. Faust, *Macromolecules* **2001**, 34, 456; i) H. Mayr, H. Schimmel, S. Kobayashi, M. Kotami, T. R. Prabakaran, L. Sipos, R. Faust, *Macromolecules* **2002**, 35, 4611; j) R. M. Peetz, A. F. Moustafa, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, 41, 740.
- [10] M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2226.
- [11] S. Jacob, Z. J. Pi, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1998**, 41, 503.
- [12] a) M. C. Baird, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1471; b) M. Lin, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 62; c) K. R. Kumar, C. Hall, A. Penciu, M. J. Drewitt, P. J. McInenly, M. C. Baird, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, 40, 3302.
- [13] a) A. G. Carr, D. M. Dawson, M. Bochmann, *Macromolecules* **1998**, 31, 2035; b) X. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, 17, 1004; c) A. G. Carr, D. M. Dawson, M. Bochmann, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 205.
- [14] a) T. D. Shaffer, J. R. Ashborough, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, 35, 329; b) M. Vierle, Y. Zhang, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1307.
- [15] S. Garratt, A. G. Carr, G. Langstein, M. Bochmann, *Macromolecules* **2003**, 36, 4276.
- [16] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, 20, 3772.
- [17] F. Ciminale, L. Lopez, V. Paradiso, A. Nacci, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13971.
- [18] Oberhalb von -80°C in Abwesenheit von Monomer wird außerdem Deprotonierung des Cumylations und Hydrolyse von $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ zu ZnCl_2 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ beobachtet.
- [19] a) E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255; c) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1181.
- [20] a) A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1998**, 11, 565; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [21] Li- und Mg-Salze von nichtfluorierten Triarylzinkaten sind bekannt: K. Thiele, H. Görts, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 555; M. Krieger, G. Geiseler, K. Harms, J. Merle, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1387.
- [22] Kristalldaten: $\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{F}_{15}\text{Zn}$, $M_w = 809.9$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 8.219(11)$, $b = 20.905(6)$, $c = 18.367(8)$ Å, $\beta = 95.51(6)$ °, $V = 3141(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.713$ g cm⁻³; $F(000) =$

1608, $T=140(1)$ K, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=9.0$ cm $^{-1}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=0.71069$ Å. Ein Kristall der Größe $0.8 \times 0.4 \times 0.2$ mm wurde unter Öl an einer Glasfaser fixiert und in einem kalten Stickstoffstrom an einem Rigaku/MSC-AFC7R-Diffraktometer mit Mo $_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. 3607 Reflexe bis $\theta_{\text{max}}=25^\circ$, davon 2773 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.060$) und 2282 „beobachtete“ ($I>2\sigma_I$); $wR_2=0.163$ und $R_1=0.066$ (2B) für alle 2773 Reflexe; $w=[\sigma^2(F_0^2)+(0.108P)^2+2.35P]^{-1}$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $R_1=0.059$ für „beobachtete“ Reflexe. CCDC 228529 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [23] a) C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021; b) J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655; c) J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- [24] Die Polymerisationen wurden wie in Lit. [15] beschrieben in ausgeheizten 250-mL-Dreihalskolben ausgeführt. Stammlösungen von $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ -Toluol und $t\text{BuX}$ wurden separat bei -78°C in Dichlormethan hergestellt, $[\text{Zn}]=0.1\text{M}$ und $[t\text{BuX}]=0.01\text{--}0.1\text{M}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ oder I). Die Polymere wurden durch Gelpermeationschromatographie in THF bei 25°C charakterisiert (Polymer Laboratories GPC-220-Instrument mit kombinierten Brechungsindex- und Lichtstreuungsdetektoren).