

In-situ-Funktionalisierung von Polyolefinen mit Heteroatomen: Reaktionswege und katalytische Kettenübertragung

Smruti B. Amin und Tobin J. Marks*

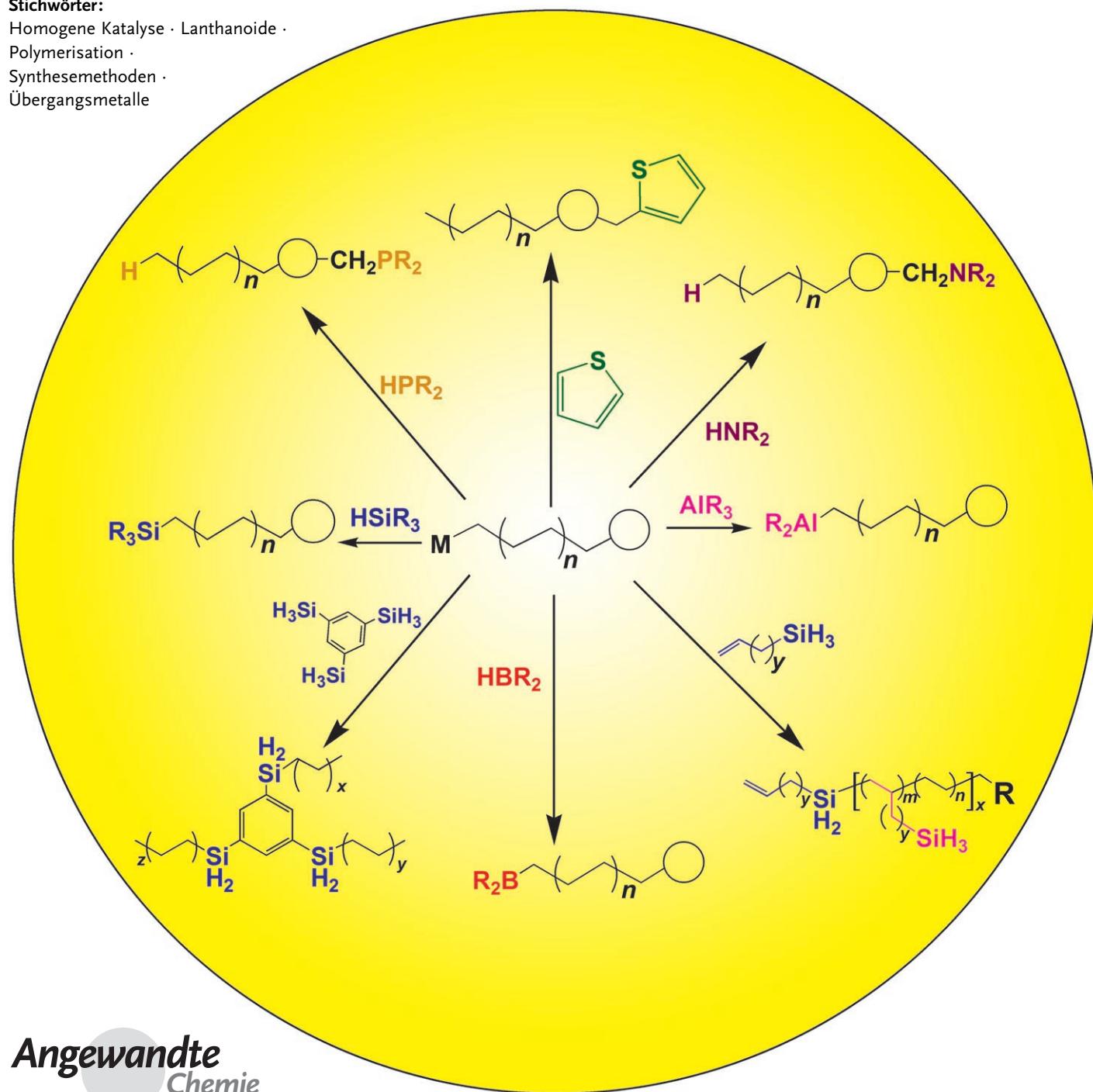
Stichwörter:

Homogene Katalyse · Lanthanoide ·

Polymerisation ·

Synthesemethoden ·

Übergangsmetalle



Kettenübertragungen sind effiziente und selektive chemische Prozesse für die d- und f-Metall-katalysierte In-situ-Funktionalisierung von Polyolefinen. Eine Reihe höchst unterschiedlicher elektronenarmer wie auch elektronenreicher Kettenüberträger eignet sich dafür, bei der Single-Site-Polymerisation von Olefinen einen selektiven Kettenabbruch mit gleichzeitiger Kohlenstoff-Heteroelement-Verknüpfung herbeizuführen. Als Kettenüberträger finden z. B. Silane, Borane, Alane, Phosphine und Amine Verwendung. Mit ihnen sind hohe Polymerisationsaktivitäten, eine Kontrolle von Molekulargewicht und Mikrostruktur der Polyolefine und eine selektive Kettenfunktionalisierung möglich. Für elektronenarme und elektronenreiche Reagenzien findet man deutlich unterschiedliche Mechanismen. Als Katalysatoren für diese selektiven Kettenabbruchs-/Funktionalisierungsprozesse eignen sich vielfältige Metallzentren (frühe Übergangsmetalle, Lanthanoide, späte Übergangsmetalle) und Single-Site-Hilfsliganden (Metallocene, Halbmetallocene, Nichtmetallocene).

1. Einleitung

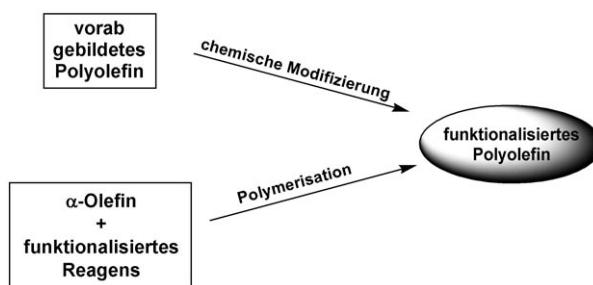
Kettenüberträger sind Reagentien, die das Kettenwachstum eines Polymers sowohl stoppen als auch von neuem starten können; des Weiteren sind sie in der Lage, das Molekulargewicht effizient zu steuern und gleichzeitig chemische Funktionen in die Polymerketten einzuführen. Funktionalisierte Polyolefine^[1] bieten gegenüber den nichtfunktionalisierten viele Vorteile, z.B. eine stärkere Adhäsion, Überstreichbarkeit und Kompatibilität mit anderen, polareren Materialien.^[2] In den letzten zehn Jahren gab es eine Reihe von Fortschritten bei der Funktionalisierung von Polyolefinen.^[1] Die beiden konventionellen Reaktionswege zur Polyolefin-Funktionalisierung sind: 1) Modifizierung im Anschluss an die Polymerisation und 2) direkte katalytische Einführung von funktionellen Gruppen (Schema 1).

Allgemein gilt, dass die nachträgliche Modifizierung^[3] vorab synthetisierter Polyolefine Probleme wie mangelnde Katalysatortoleranz gegen funktionelle Gruppen und eine mögliche Katalysatorvergiftung umgeht. Allerdings sind die polymeren Kohlenwasserstoffe selbst ausgesprochen unreaktiv, weshalb chemische Modifizierungen schwierig sind und unter Umständen drastische Reaktionsbedingungen erfordern, was wiederum die Selektivität während der Funktio-

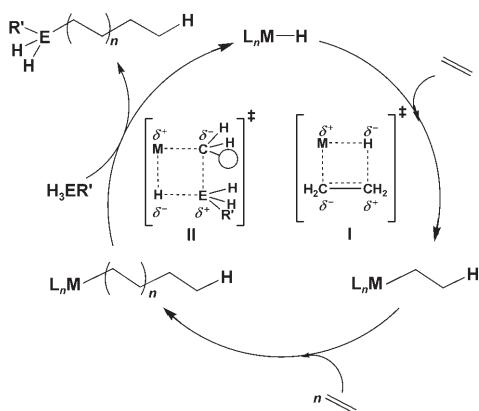
Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2035
2. Silanolytische Kettenübertragung	2039
3. Kettenübertragung mit Boranen	2045
4. Kettenübertragung mit Alananen (Kettenübertragung auf Aluminium)	2046
5. Elektronenreiche Kettenüberträger	2048
6. Zusammenfassung und Ausblick	2051

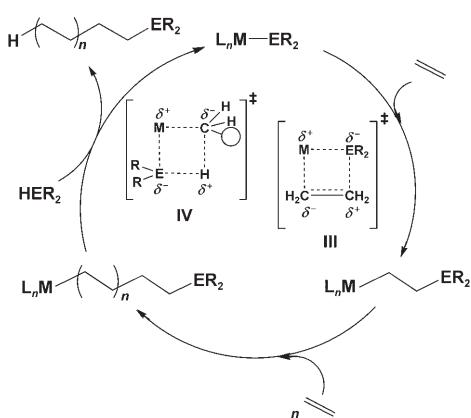
nalisierung im Allgemeinen stark herabsetzt. Werden dagegen bereits während der Polymerisation selektiv und katalytisch funktionelle Gruppen eingeführt, hat dies den Vorteil, dass kontrollierte Eintopsynthesen durchgeführt werden können. Eine effiziente Katalysemethode beruht auf der Copolymerisation mit polaren Comonomeren.^[4] Allerdings ist dieser Ansatz auf die weniger oxophilen Katalysatoren der späteren Übergangsmetalle beschränkt, die toleranter gegen polare funktionelle Gruppen sind und mäßige Wechselfrequenzen liefern. Ein anderer katalytischer Ansatz – der thematische Schwerpunkt dieses Aufsatzes – ist die Einführung von Kettenüberträgern in den Prozess der Olefinpolymerisation. Ungeachtet der möglichen Nachteile wie der Vergiftung des Katalysators wurden bereits mehrere Klassen von Kettenüberträgern und Reaktionsmechanismen identifiziert, die effiziente, katalytische Reaktionswege zu funktionalisierten Polyolefinen ermöglichen. Zwei höchst unterschiedliche Klassen von Kettenüberträgern, nämlich elektronenarme/neutrale und elektronenreiche, schlagen verschiedene Reaktionswege ein (Schema 2 bzw. 3). Die elektronenarmen/neutralen Kettenüberträger wie Silane,^[5] Borane^[6] und Alane^[7–12] wurden intensiv im Zusammenhang mit der Single-Site-Olefinpolymerisation^[13] erforscht. Ziel war die effiziente Herstellung von Polyolefinen mit Heteroatom-funktionalisierten Kettenenden (Schema 2, Abbildung 1). Des Weiteren wurden Silan- und Boran-funktionalisierte Comonomere bei einer Reihe von Copolymerisationen eingesetzt,^[5a,c,14] die katalytisch Polymere mit funktionalisierten Seitenketten liefern sollten (z. B. A; ○ = Polymerfragment).



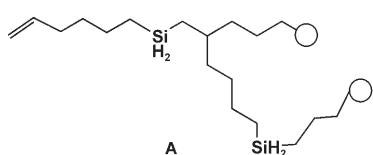
Schema 1. Reaktionswege zur Funktionalisierung von Polyolefinen.



Schema 2. Katalysezyklus der Single-Site-Olefinpolymerisation in Gegenwart elektronenarmer Kettenüberträger. ○ = Polymerkette; E = Si, B, Al; R' = Alkyl, Aryl.

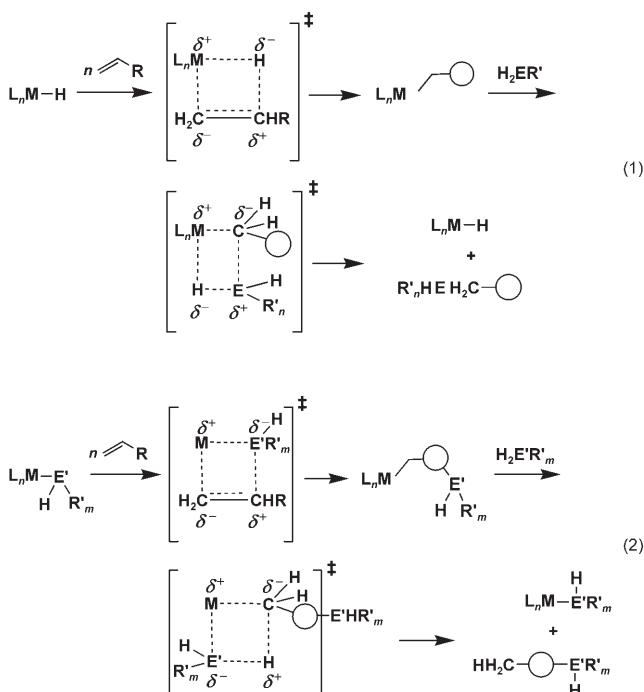


Schema 3. Katalysezyklus der Single-Site-Olefinpolymerisation in Gegenwart elektronenreicher Kettenüberträger. E = P, N; R = Alkyl, Aryl.



Ebenso wie die elektronenarmen Hydride der Gruppen 3 und 4 wurden auch die elektronenreichen Hydride der

Gruppen 5 und 6, z.B. Phosphine^[15] und Amine,^[16] bei Organolanthanoid-katalysierten Polymerisationen eingesetzt. Der Mechanismus der Reaktion ist hier jedoch ganz anders (Schema 3) als bei Verwendung elektronenarmer Kettenüberträger. Die elektronenarmen/neutralen und elektronenreichen Kettenüberträger nutzen zur katalytischen Funktionalisierung von Polyolefinkettenenden komplementäre Reaktionswege: Ein Weg verläuft über eine M-C/E-H-Umlagerung auf der Basis von Metallhydriden, der andere über eine Olefininsertion/Alkylprotolyse auf der Basis von Metall-E-Bindungen [Gl. (1) bzw. (2)].



Die Kettenübertragung mit elektronenarmen/neutralen und elektronenreichen Reagentien profitiert von wesentlichen Fortschritten in Bezug auf Reaktivität und Mechanismus der Hydrofunktionalisierung kleiner Moleküle. Beispielsweise liefert die Hydrosilylierung von Olefinen die grundlegenden stöchiometrischen Sequenzen, die es Organosilanen ermöglichen, als Kettenüberträger in der Olefinpolymerisation zu wirken (Schema 4).^[17] Bei dem Beispiel in



Tobin J. Marks ist Vladimir-Ipatieff-Professor für Chemie und Professor für Materialwissenschaften und Ingenieurwesen an der Northwestern University. Nach seinem BSc an der University of Maryland 1966 und der Promotion am MIT 1971 wechselte er an die Northwestern University. Er ist Mitglied der American Academy of Arts und der U.S. National Academy of Sciences. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die präparative und mechanistische metallorganische Chemie und Katalyse sowie elektronische und photoelektronische organische, metallorganische und anorganische Materialien.



Smruti B. Amin wurde in Hoffman Estates, IL geboren. 2003 erhielt sie den BSc an der University of Illinois in Urbana-Champaign. Derzeit promoviert sie in der Fakultät für Chemie an der Northwestern University bei Prof. Tobin J. Marks. Sie ist Preisträgerin des Ford Graduate Student Research Award in Polymeric Materials: Science and Engineering 2006 und des UIUC Marvel Award 2003.

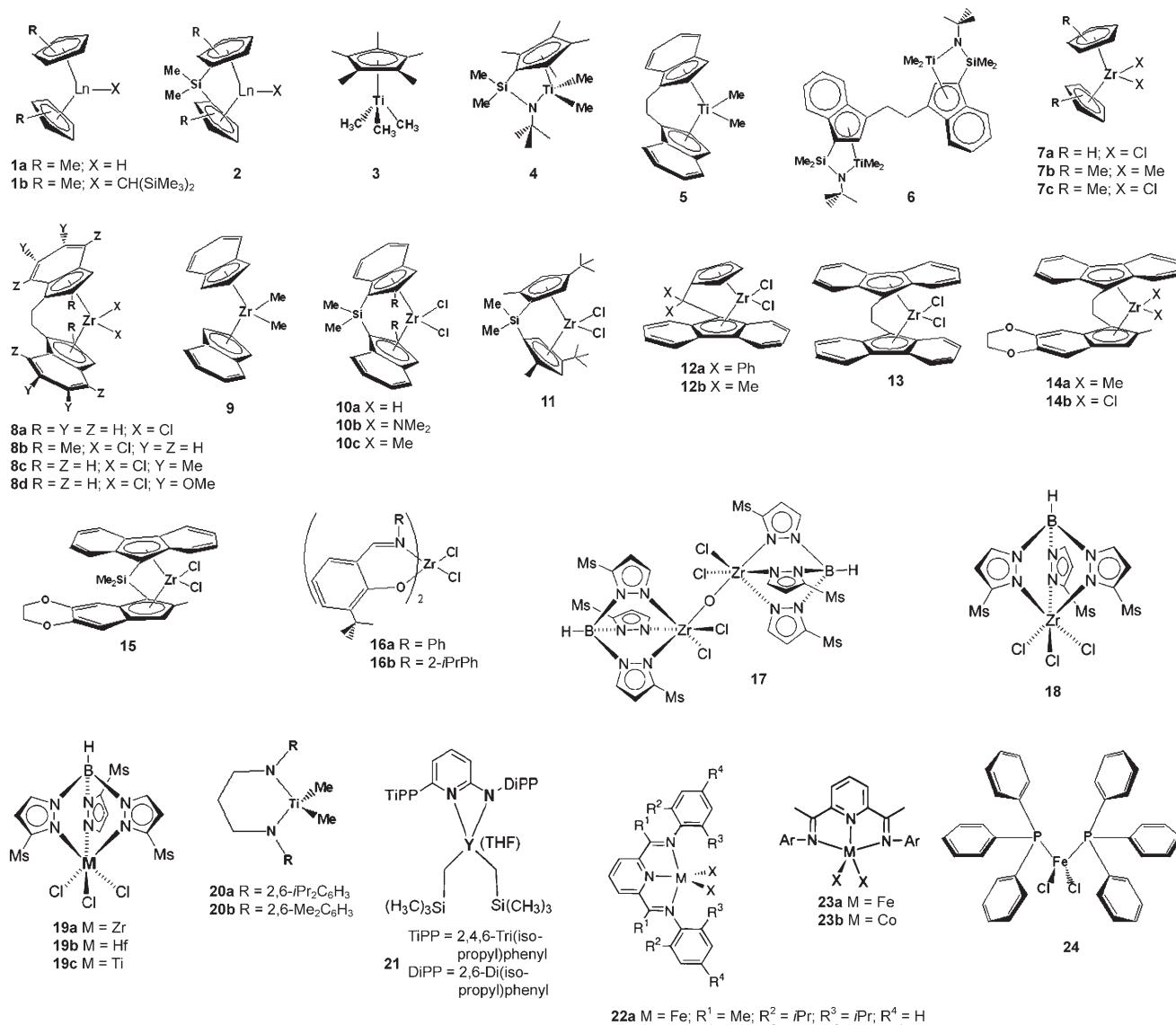
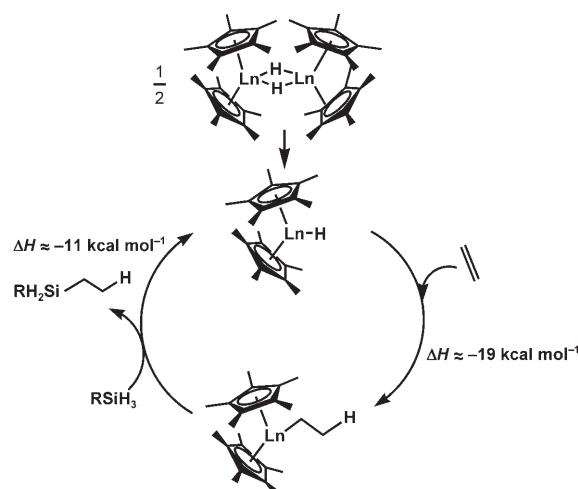


Abbildung 1. Repräsentative Single-Site-Katalysatoren, die für die Olefinpolymerisation in Gegenwart elektronenarmer Kettenüberträger eingesetzt werden.

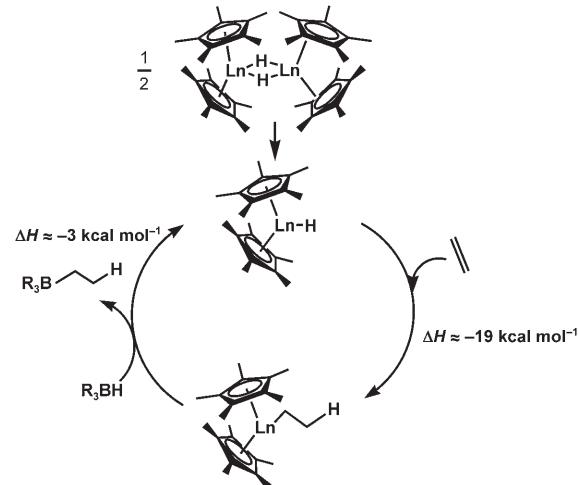
Schema 4 erfolgt zunächst eine exotherme Olefininsertion in eine Ln-H-Bindung, wofür es bereits etliche Literaturbeispiele gibt.^[18] Anschließend kommt es zu einer umsatzbestimmenden, exothermen^[19a,b] M-C/Si-H-Umlagerung.^[20] Aus mechanistischen Studien^[17d] geht hervor, dass bei der α -Olefinhydrosilylierung die Wechselfrequenz und die Regioselektivität für eine 2,1-Addition höher sind, wenn der Katalysator eine offene Koordinationsumgebung aufweist. Zum Beispiel wird bei Styrolderivaten in Gegenwart Elektronenschiebender *para*-Substituenten eine Reaktionsbeschleunigung beobachtet. Dazu kommt eine vollständige Regioselektivität der Si-Einheit für die Benzylposition. Bei der enantioselektiven Hydrosilylierung mit chiralen, *C*₁-symmetrischen Lanthanocen-Katalysatoren werden *ee*-Werte von 68 % erreicht.^[17d] Aus Untersuchungen zur Organolanthanoid-katalysierten Hydroborierung^[21] geht hervor, dass die Or-

ganolanthanoid-katalysierte Hydroborierung den gleichen Reaktionsweg nimmt wie die Olefinhydrosilylierung (Schema 5). In der Tat gibt es eine große Zahl unterschiedlicher aryl- und alkylsubstituierter, acyclischer und cyclischer Olefinsubstrate, die effizient katalytisch hydroboriert werden können, wobei hohe Wechselfrequenzen erreicht werden.^[21c]

Hydrophosphinierungen und Hydroaminierungen mit kleinen Molekülen verlaufen über vollständig andere Reaktionswege als die oben genannten Hydrosilylierungen und Hydroborierungen. Dies liegt unter anderem daran, dass sich die Lewis-Basizitäten der Heteroatome und die Bindungspolaritäten von P-H/N-H-Einheiten drastisch von denjenigen der Si-H/B-H-Einheiten unterscheiden.^[22] Aus einer mechanisch/thermodynamischen Analyse zur Organolanthanoid-katalysierten Hydrophosphinierung/Cyclisierung^[19c-f] geht hervor, dass nach einer einleitenden Ln-C-Protolyse des

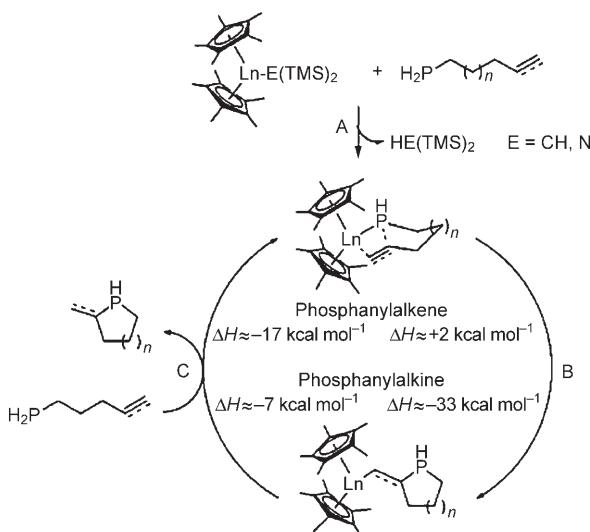


Schema 4. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte Hydro-silylierung von Olefinen.



Schema 5. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte Hydro-borierung von Olefinen.

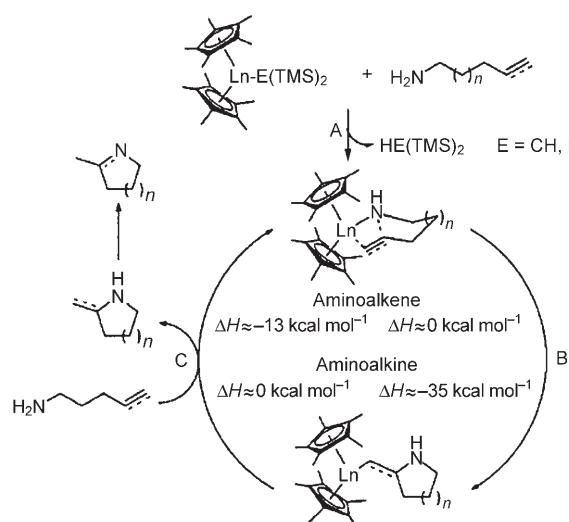
Präkatalysators (Schema 6, Schritt A) eine Insertion der ungesättigten C-C-Bindung in die Ln-P-Bindung erfolgt (Schema 6, Schritt B). Für Alkine sollte die Insertion exotherm, für Alkene annähernd thermoneutral verlaufen. Anschließend kommt es zur exothermen Protolyse der entstandenen Ln-C-Bindung (Schema 6, Schritt C) und zur Freisetzung des Cyclisierungsprodukts.^[23] Aus kinetischen Studien zur Organolanthanoid-vermittelten Hydrophosphinierung/Cyclisierung^[23] geht hervor, dass größere Metallionen und offene Koordinationsumgebungen am Metallzentrum bei Phosphanylalkinen zu höheren Wechselfrequenzen führen. Bei Phosphanylalkinen ergeben hingegen mittelgroße Metallionen mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Liganden die höchsten Wechselfrequenzen. Bei hohen Substratumsätzen wird manchmal wegen der kompetitiven Bindung von Produkt und Substrat eine Inhibierung des heterocyclischen Produkts beobachtet. Auch homoleptische Lanthanoidkomplexe (LnR_3) erwiesen sich als effiziente Katalysatoren für die Hydrophosphinierung; sie ergeben hohe Wechselfrequenzen



Schema 6. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte intramolekulare Hydrophosphinierung/Cyclisierung. TMS = Trimethylsilyl.

und gute Selektivitäten. Aus einer DFT-Rechnung auf B3LYP-Niveau geht hervor, dass bei diesen Hydrofunktionalisierungen^[24] der sesselähnliche Übergangszustand bei der Olefininsertion in die Ln-P-Bindung annähernd thermoneutral ist. Dies bestätigt die oben genannten experimentellen Beobachtungen und stützt die Vermutung, dass die Protolyse durch das Phosphin, mit dem die aktive Ln-P-Spezies regeneriert wird, oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Diese theoretischen Arbeiten untermauern ebenfalls die experimentelle Beobachtung, dass nicht umgesetztes Substrat und Produkt kompetitiv an das Ln^{3+} -Zentrum binden, was bei hohen Umsätzen zu Produktinhibition führt. Experiment und Rechnung liefern die Grundlage für den späteren Einsatz von Phosphinen als effiziente Kettenüberträger bei Olefinpolymerisationen.

Auch zur Organolanthanoid-vermittelten Hydroaminierung kleiner Moleküle wurden detaillierte Studien zu Anwendungsspektrum und Mechanismus durchgeführt.^[25] Diesen Studien zufolge ähneln die Prozesse denen bei der Hydrophosphinierung, was bedeutet, dass eine Polyolefin-Kettenübertragung auf Aminbasis möglich sein sollte. Der Katalysezyklus für die Organolanthanoid-vermittelte Hydroaminierung/Cyclisierung kleiner Moleküle verläuft über folgende Schritte: A) quantitative Protolyse des Präkatalysators durch das Amin, B) umsatzbestimmende Insertion der ungesättigten C-C-Bindung in die Ln-N-Bindung über einen sesselartigen Übergangszustand und C) schnelle Protolyse der entstandenen Ln-C-Bindung durch das hereinkommende Substrat, wodurch das heterocyclische Produkt freigesetzt und die aktive Ln-N-Spezies regeneriert wird (Schema 7). Es wurden hohe Diastereoselektivitäten und Wechselfrequenzen bei der Bildung von fünf-, sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen erreicht.^[25] Ähnlich wie die Hydrophosphinierungen reagieren diese Prozesse empfindlich auf die sterischen Verhältnisse am Metallzentrum; die Wechselfrequenz steigt erheblich bei größerem Ln^{3+} -Ionenradius ($\text{La} > \text{Sm} > \text{Lu}$) sowie einer offeneren Koordinationsumgebung am Metallzentrum.



Schema 7. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung/Cyclisierung.

Bei hohen Umsätzen kann eine kompetitive Bindung von Produkt und nicht umgesetztem Substrat manchmal eine Produktinhibition hervorrufen. DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau zur Hydroaminierung/Cyclisierung^[26] bestätigen die Olefininsertion in die Ln-N-Bindung über einen hoch organisierten, sesselartigen Vier-Zentren-Übergangszustand im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Anschließend kommt es zur exothermen Ln-C-Protolyse unter Freisetzung des heterocyclischen Produkts. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Ausweitung der Hydrofunktionalisierung auf katalytische Kettenübertragungen mit Heteroatomen bei Single-Site-Olefinpolymerisationen.

Homogene Organolanthanoid-Katalysatoren des Typs $[\{Cp^*_2LnH\}_2]$ (**1a**; $Cp^* = \eta^5\text{-Me}_5C_5$, Abbildung 1) und $[\text{Me}_2Si''_2LnCH(\text{SiMe}_3)_2]$ (**2**; $Cp' = \eta^5\text{-Me}_4C_5$), wobei $Ln = La, Sm, Y, Lu$, liefern in Gegenwart von Olefinen und Silanen effizient und mit hoher Produktivität Silan-terminierte Polyolefine. Das Molekulargewicht der Produkte (bis zu 10^5 g Polymer/(mol $Ln \times atm$ Ethylen $\times h$)) ist selektiv einstellbar.^[5f,h] Diese Arbeiten führten zur Entwicklung vielfältiger neuer Kettenüberträger und Katalysatoren für die Funktionalisierung von Polyolefinen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick und analysiert die Anwendungsmöglichkeiten elektronenarmer/neutraler und elektronenreicher Kettenüberträger. Es werden die Vorgänge bei der Single-Site-Olefinpolymerisation beleuchtet, mit einem Schwerpunkt auf den Arbeiten unserer Gruppe. Wir beginnen mit einer Zusammenfassung erster Beobachtungen zur Organolanthanoid-katalysierten Olefinpolymerisation in Gegenwart von Silanen. Anschließend werden wir darlegen, wie auf dieser Basis weitere Entwicklungen möglich sind:

1) Ausweitung der Katalysatoren auf die frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4,

- 2) gleichzeitige Einführung von Silanfunktionen und Verzweigungen mit Alkenylsilanen als Kettenüberträgern,
- 3) Erforschung einer silanolytischen Kettenübertragung in heterogenen Katalysatorsystemen,
- 4) Entwicklung von anderen elektronenarmen/neutralen Kettenüberträgern (z.B. Borane und Alane),
- 5) Entwicklung von komplementären Ansätzen mit elektronenreichen Kettenüberträgern (Phosphine und Amine).

2. Silanolytische Kettenübertragung

2.1. Organolanthanoid-katalysierte silanolytische Kettenübertragung^[5f,h]

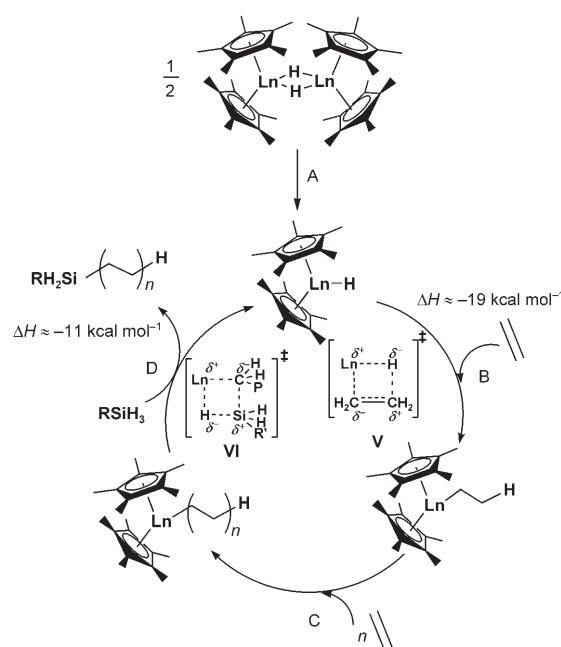
Wie NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigen, verläuft die wasserfreie/anaerobe Polymerisation von Olefinen in Gegenwart von Silanen (Pseudo-Nullüberschuss) unter Vermittlung von **1a** und **2** effizient und selektiv (Tabelle 1). Aus dem Intensitätsverhältnis von ca. 1:1 der ^{13}C -Signale von $-\text{CH}_3$ zu $-\text{CH}_2\text{SiH}_2$ folgt ein schneller intermolekularer Kettenabbruch, wobei das Silan nur ein Kettenende einer Polymerkette funktionalisiert. Die Intensitäten von Vinyl-Signalen liegen sowohl in den ^1H - als auch den ^{13}C -Spektren unterhalb der Detektionsgrenze, was bedeutet, dass praktisch kein Kettenabbruch durch β -Hydrideliminierung (zum Metallzentrum oder Monomer)^[27] stattfindet. Auch weisen die entstandenen Polymere mit Silan-Endgruppen relativ enge, monomodale Polydispersitäten auf (Tabelle 1), in Einklang mit einer Single-Site-Polymerisation.^[13] Diese Katalysatoren liefern effizient Silan-terminierte Polyethylen, Polyethylen-*co*-styrole und Polyethylen-*co*-1-hexene. Als Kettenüberträger finden primäre Alkyl- und Arylsilane Verwendung. So werden hohe Selektivitäten und Aktivitäten erhalten (bis zu 10^5 g Polymer/(mol $Ln \times atm$ Ethylen $\times h$)).

Der Katalysezyklus für die Kettenübertragung mit Silanen (Schema 8) läuft vermutlich über gekoppelte Sequenzen ab: A) Dissoziation des Katalysator-Dimers,^[18g] B) einleitende C=C-Insertion in die Ln-H-Bindung (**V**),^[18] C) mehrfache kettenverlängernde C=C-Insertionen in die Ln-Alkyl-Bin-

Tabelle 1: Organolanthanoid-katalysierte Olefinpolymerisation in Gegenwart von Silanen.

Nr.	Präkatalysator ^[a]	Silan ^[b]	Monomer ^[c]	Aktivität ^[d] ($\times 10^4$)	$M_n^{[e]}$ ($\times 10^3$)	$M_w/M_n^{[e]}$	Ausb. [g]
1	$[\{Cp^*_2SmH\}_2]$	PhSiH ₃	Et	34.2	4.4	4.3	0.33
2	$[\{Cp^*_2LuH\}_2]$	PhSiH ₃	Et	27.4	2.6 ^[f]	—	0.50
3	$[\{Cp^*_2YH\}_2]$	PhSiH ₃	Et	30.0	4.9	2.2	0.35
4	$[\{Cp^*_2LaH\}_2]$	PhSiH ₃	Et	82.8	4.1	3.5	0.59
5	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	PhSiH ₃	Et	1.75	2.6	2.9	0.24
6	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	<i>n</i> BuSiH ₃	Et	0.636	2.1	2.4	0.21
7	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	$C_6F_5CH_2SiH_3$	Et	0.465	2.0	2.4	0.23
8	$[\{Cp^*_2SmH\}_2]$	<i>n</i> BuSiH ₃	Et	50.6	2.7	1.9	0.22
9	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	PhSiH ₃	Et/1-Hx	0.242	0.4	4.9	0.24
10	$[\text{Me}_2SiCp'_2NdR]$	PhSiH ₃	Et/S	0.257	3.3	—	1.70
11	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	<i>n</i> BuSiH ₃	Et/1-Hx	1.51	1.9	2.0	1.00
12	$[\text{Me}_2SiCp'_2SmR]$	<i>n</i> BuSiH ₃	Et/S	0.212	1.7	2.9	1.40

[a] 10–30 μmol Präkatalysator. [b] 0.2–0.6 M Silan. [c] Et = Ethylen, 1-Hx = 1-Hexen, S = Styrol. [d] Einheit: g/(mol $Ln \times atm$ Ethylen $\times h$). [e] Durch GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol gegen Polystyrol-Standards. [f] Durch ^1H -NMR-Spektroskopie.



Schema 8. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte Olefinpolymerisation in Gegenwart von Silanen.

dung^[18] und D) silanolytischer Kettenabbruch, vermutlich über einen σ -Bindungsmetathese-Übergangszustand (**VI**);^[17,20,28] im Schritt D wird das katalytisch aktive Organolanthanoid-Hydrid regeneriert und der Zyklus geschlossen. Wie in Abschnitt 1 erwähnt, sind die theoretischen Daten für die einzelnen Schritte in diesem Zyklus in Einklang mit dem Experiment.^[19]

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads (P_n) ist im stationären Zustand gleich der Summe aller Geschwindigkeiten der Kettenfortpflanzung (ΣR_p) geteilt durch die Summe der Geschwindigkeiten der konkurrierenden Kettenübertragungswege (ΣR_{ct}) [Gl. (3)]. Für eine kinetische

$$P_n = \frac{\sum R_p}{\sum R_{ct}} \quad (3)$$

Analyse der Kettenübertragung (Abbildung 2) wird angenommen, dass bei jeder gegebenen chemischen Reaktion die Konzentrationen von Silan, Ethylen und Katalysator konstant sind. Es wird auch angenommen, dass nach der Kettenübertragung der Prozess schnell wieder von neuem eingeleitet wird, wobei der vorherrschende Kettenübertragungsweg die Silanolyse ist. Der kinetischen Analyse zufolge lässt sich bei einem idealen stationären Zustand der zahlengemittelte Polymerisationsgrad P_n mit Gleichung (4) beschreiben. Hier

$$P_n = \frac{\sum k_p [\text{Olefin}]}{\sum k_{ct} [\text{Kettenüberträger}]} \quad (4)$$

sollte das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n des Produkts linear mit steigender Silan-Konzentration kleiner werden. Dieses Merkmal ist typisch für eine ideale Kettenübertragung und bedeutet, dass die silanolytische Kettenübertragung die vorherrschende Kettenabbruchsreaktion ist.

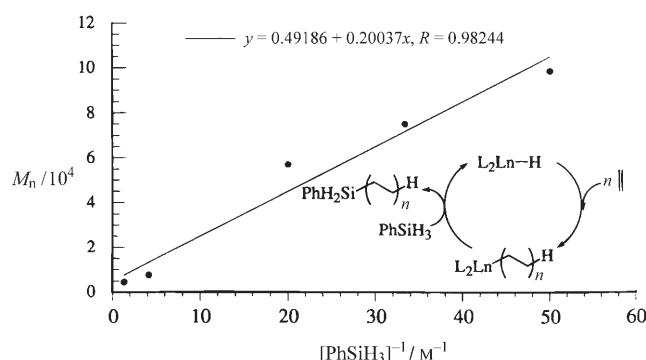
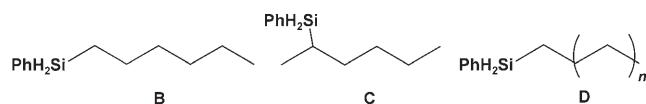


Abbildung 2. Abhängigkeit des zahlengemittelten Molekulargewichts M_n von Polyethylen (GPC gegen Polystyrol-Standard) von der inversen Konzentration des Kettenüberträgers PhSiH_3 bei konstanter Konzentration von $\{(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{SmH}\}_2$ und Ethylen. Einschub: vorgeschlagener Katalysezyklus für diesen Prozess.

k_p ist die Geschwindigkeitskonstante für die Kettenfortpflanzung und k_{ct} die Geschwindigkeitskonstante für die Kettenübertragung.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Olefine in Gegenwart von Silanen reagiert relativ empfindlich auf sterische Überfrachtung des Katalysators. Dieses Verhalten wird auch bei der α -Olefinpolymerisation mit dem gleichen Katalysator, aber ohne Silane beobachtet.^[18g] Demnach nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit größerem Ln^{3+} -Ionenradius zu ($\text{La} \gg \text{Sm} = \text{Y} = \text{Lu}$). Bei der einfachen Organolanthanoid-vermittelten Hydrosilylierung von α -Olefinen mit PhSiH_3 resultiert eine Mischung aus 1,2- und 2,1-Regioselektivitäten (z.B. **B** oder **C** bei 1-Hexen). Dagegen deutet die aus-

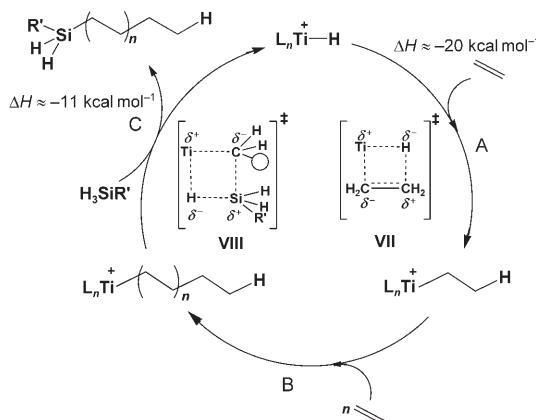


schließliche Funktionalisierung am Kettenende im Fall von Polyolefinen mit Silan-Gruppe (z.B. **D**) darauf hin, dass hier die Si-C-Bindung aus einer direkten Kettenübertragung hervorgegangen ist (Schema 8, Schritt D), und nicht aus der Hydrosilylierung eines zuvor gebildeten β -H-Eliminierungsprodukts. Wie schon in Abschnitt 1 angesprochen, nimmt die hohe Selektivität für das 2,1-Produkt bei der Hydrosilylierung von Olefinen zu, wenn das Metallzentrum des Katalysators eine offenere Koordinationsumgebung hat, was zu Produkten wie **C** führt.

2.2. Alkylsilan/Arylsilan-Kettenübertragung durch Gruppe-4-Element-Katalysatoren^[5e,g]

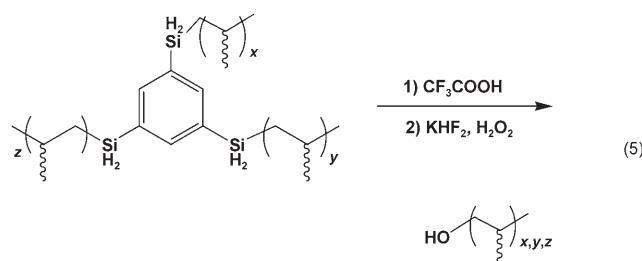
Der Erfolg von Organolanthanoid-katalysierten Kettenübertragungen mit Silanen veranlasste uns zu untersuchen, ob auch Kettenübertragungen mit Gruppe-4-Element-Katalysatoren machbar sind. Tatsächlich produzieren die Organotitan-Komplexe **3**, **4** und **5** (Abbildung 1) effizient vielfältige Silan-

terminierte Polyolefine, die durch GPC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Hierbei verläuft die silanolytische Kettenübertragung zweifelsfrei nach nahezu dem gleichen Mechanismus wie bei den Organolanthanoid-vermittelten Reaktionen (Schema 9), nämlich mit



Schema 9. Katalysezyklus für die Organotitan-katalysierte Olefinpolymerisation in Gegenwart von Silan-Kettenüberträgern. R' = Alkyl, Aryl.

rascher Ethyleninsertion/Kettenfortpflanzung und einer umsatzbestimmenden silanolytischen Kettenübertragung (Schema 9, Schritt C). In Abschnitt 1 wurde schon erwähnt, dass sich für diese Vier-Zentren-M-C/Si-H-Umlagerung bereits vielzählige Literaturbeispiele finden.^[20,28] Auch für die Polymerisation von Propylen, 1-Hexen, Ethylen/Styrol, Ethylen/1-Hexen, Propylen/1-Hexen und Styrol werden in Gegenwart von Silanen hohe Aktivitäten (bis zu $10^6 \text{ g Polymer}/(\text{mol Ti} \times \text{atm Ethylen} \times \text{h})$) beobachtet. Es ist keine Kontamination mit Vinyl-terminierten Polymeren nachweisbar, die aus einer β -H-Eliminierung hervorgegangen sein könnten. Es kann selektiv eine große Bandbreite von Silan-funktionalisierten stereoregulären, zufällig verteilten Homopolymeren sowie Copolymeren sowie Blockcopolymeren hergestellt werden (Abbildung 3). Diese Silan-terminierten Polyolefine enthalten vielfältig nutzbare reaktive C-Si-Funktionen, die viele weitere Umwandlungen eingehen können.^[29] Ein Beispiel einer solchen Umwandlung ist die Protodesilylierung und oxidative Spaltung von Arylsilan-terminiertem ataktischem Polypropylen, um Hydroxy-terminiertes ataktisches Polypropylen herzustellen [Gl. (5)].^[5e]



Sekundäre Silane sind als Kettenüberträger bei diesen Organotitan-katalysierten Systemen etwas unreaktiver als

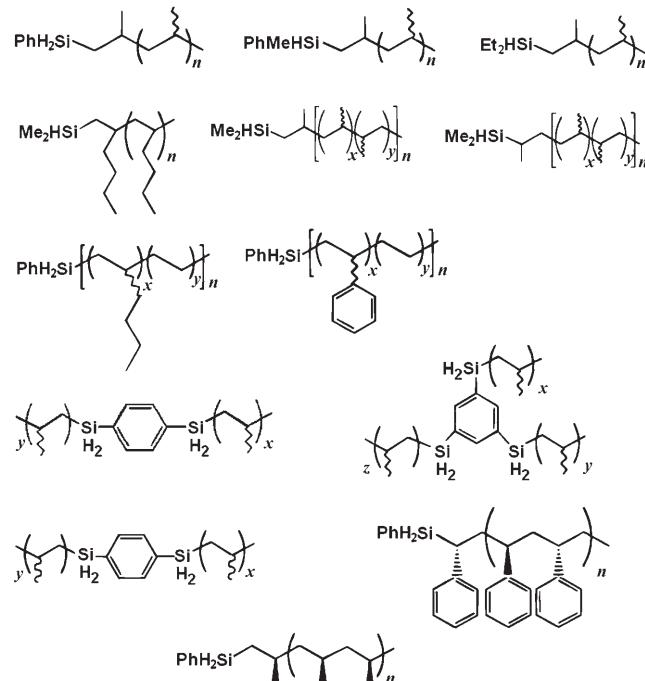
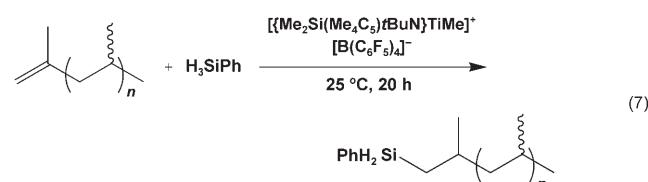
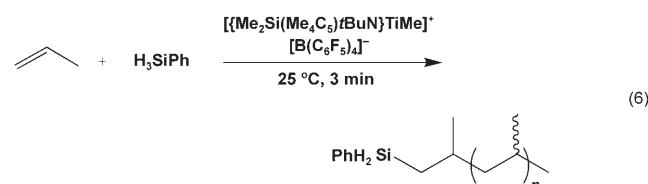


Abbildung 3. Silan-funktionalisierte Polyolefine, die durch katalytische Olefinpolymerisation und Silan-Kettenübertragung unter Vermittlung von Organotitan-Katalysatoren zugänglich sind.

primäre Silane. Mit steigender Konzentration an sekundärem Silan nimmt jedoch die Ausbeute an Silan-terminiertem Polymer linear zu. Erfolgt dagegen unter den gleichen Reaktionsbedingungen eine Hydrosilylierung des analogen Polyolefins mit Vinyl-Endgruppe (hergestellt durch β -H-Eliminierung ohne Silan-Kettenüberträger) entstehen Silan-funktionalisierte Polymere erst nach 20 h Reaktionszeit [Gl. (6) bzw. (7)]. Dieser Reaktionsweg trägt also wenig zur katalytischen Produktion von Silan-terminierten Polyolefinen bei.



Die Kettenübertragung mithilfe von Organotitan-Katalysatoren und Silanen verläuft problemlos, was durch den linearen Abfall des M_n -Werts des Polymerprodukts bei steigender Silan- sowie konstanter Katalysator- und Monomer-Konzentration deutlich wird [Abbildung 4, Gl. (4)]. Der

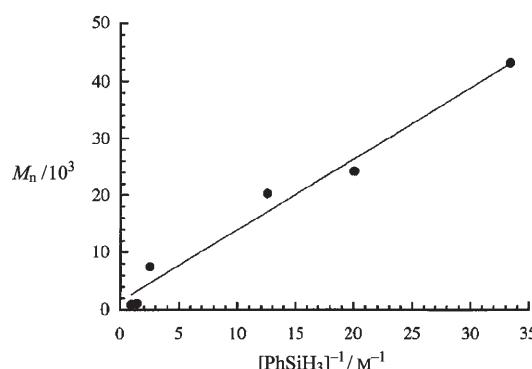


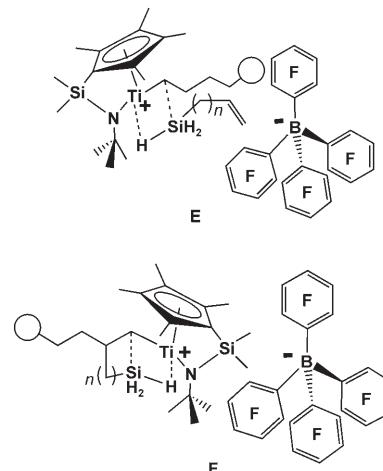
Abbildung 4. Zahlengemitteltes Molekulargewicht von Polypropylen (GPC gegen Polystyrol-Standard) in Abhängigkeit von der inversen Konzentration des Kettenüberträgers PhSiH_3 bei der $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{-tBuN}\}\text{TiMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -katalysierten Funktionalisierung von ataktischem Polypropylen (bei konstanten Konzentrationen von Katalysator und Olefin).

vorherrschende Kettenübertragungsweg ist der Kettenabbruch durch Silanolyse. Die Synthese von Silan-terminiertem Polyethylen bei 25°C ist schwierig, wenn primäre und sekundäre Alkyl- und Arylsilane verwendet werden – wahrscheinlich aufgrund komplexer kinetischer und sterischer Effekte, die miteinander konkurrieren –, wie aus den nachstehenden Beobachtungen folgt: 1) Silan-terminiertes Polyethylen wird bei -25°C produziert und 2) Silan-terminiertes Polyethylen-*co*-1-hexen und Silan-terminiertes Polyethylen-*co*-styrol werden effizient bei 25°C hergestellt. Diese Befunde können so interpretiert werden, dass bei 25°C eine Ethylen-Kettenfortpflanzung und eine β -Hydrideliminierung schneller verlaufen als der langsamere silanolytische Kettenabbruch zu Vinyl-terminiertem Polyethylen. Hinzu kommt, dass der Übergangszustand **VIII** (Schema 9) für ein Organosilan sterisch anspruchsvoller ist als der für eine β -Hydrideliminierung, was wiederum zu Vinyl-terminiertem Polyethylen führt.

2.3. Alkenylsilan-Kettenübertragung durch Organotitan-Katalysatoren^[5a–c]

Die Organotitan-katalysierte silanolytische Kettenübertragung hat, wie in Abschnitt 2.2 berichtet, ein erhebliches Manko: Anders als mit Organolanthanoid-Katalysatoren ist die Synthese von Silan-terminierten Polyethylenen mit Organotitan-Katalysatoren bislang schwierig, was die Anwendbarkeit auf eines der am häufigsten verwendeten synthetischen Polyolefine einschränkt. Diese Einschränkung scheint an den komplexen konkurrierenden sterischen und elektronischen Effekten zu liegen, die in Abschnitt 2.2 erwähnt wurden. Um zu prüfen, ob eine selektive, katalytische Synthese von Silan-terminierten Polyethylenen möglich ist, wurde eine Reihe von α,ω -Alkenylsilanen als C-C-ungesättigte Comonomere für die Copolymerisation mit Ethylen eingesetzt. Die Vorstellung war, dass eine Koordination/Insertion der olefinischen Alkenylsilan-Endgruppe die effektive lokale Silan-Konzentration in der Nachbarschaft zum

elektrophilen Ti-Zentrum erhöhen würde, was die Effizienz der silanolytischen Kettenübertragung erhöhen sollte (z.B. **E** und **F**). Alkenylsilane sind sehr selektive und effiziente Ket-



tenüberträger für die Organotitan-vermittelte Ethylenpolymerisation ($10^6 \text{ g Polymer}/(\text{mol Ti} \times \text{atm Ethylen} \times h)$) und sind auch viel effizienter als Alkylsilane (der k_{ct}/k_p -Wert für Alkenylsilane ist bis zu 150-mal größer als der für Alkylsilane, Abbildung 5). Bei der durch **4** katalysierten Styrol-Homo-

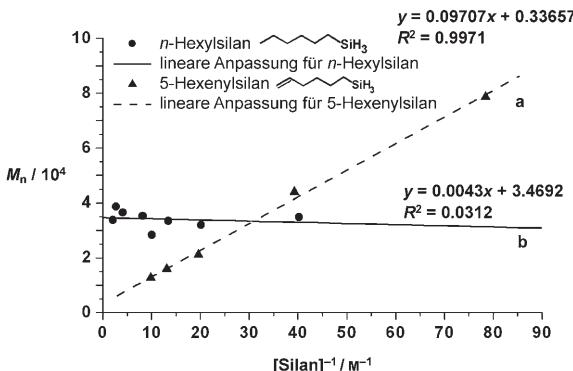
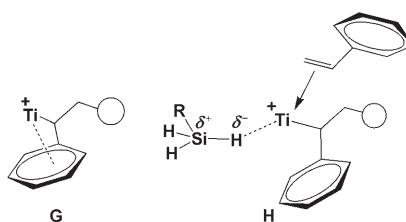


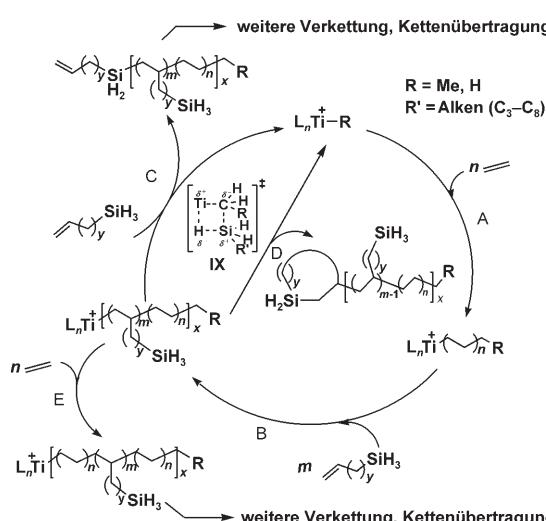
Abbildung 5. Zahlengemitteltes Molekulargewicht von Polypropylen (GPC gegen Polystyrol-Standard) in Abhängigkeit von a) der inversen $1\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SiH}_3$ -Konzentration bei konstanten Katalysator- und Ethylen-Konzentrationen und b) der inversen $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiH}_3$ -Konzentration bei konstanten Katalysator- und Ethylen-Konzentrationen.

polymerisation läuft die Silan-Kettenübertragung nur schlecht ab; allerdings steigen die Polymerisationsaktivitäten in Gegenwart von Silanen drastisch an, was wahrscheinlich an der Wechselwirkung der schwach basischen Si-H-Einheit mit dem elektrophilen Ti-Zentrum liegt. Diese Wechselwirkung sollte die hypothetische Back-biting-Desaktivierung des Katalysators durch das π -System von Styrol (z.B. **G** und **H**) unterbrechen und die Verkettung der Monomere fördern.^[5b]

Dieselben Polymerisationssysteme aus Organotitan-Katalysator und Alkenylsilan dienen auch zur kontrollierten Einführung kurz- und langkettiger Verzweigungen. Dies geschieht durch die Übertragung einer Silan-Verzweigung, wie

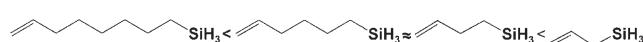


durch die Copolymerisation von Alkenylsilanen mit Ethylen unter Verwendung von **4** und **6** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Cokatalysator demonstriert wird. Für den Katalysezyklus der Ethylen/Alkenylsilan-Copolymerisation, die von einem ein-kernigen Ti-Katalysator vermittelt wird, werden folgende Sequenzen vorgeschlagen: A), E) mehrfache Insertionen von C=C-Bindungen in die Ti-Alkylbindungen, B) C=C-Insertion des Alkenylsilans in die wachsende Polymerkette und/oder C) intermolekulare silanolytische Kettenübertragung auf die Copolymerkette und/oder D) intramolekulare silanolytische Kettenübertragung auf die Copolymerkette, die den Zyklus vervollständigt (Schema 10). Hier werden Parallelen deutlich

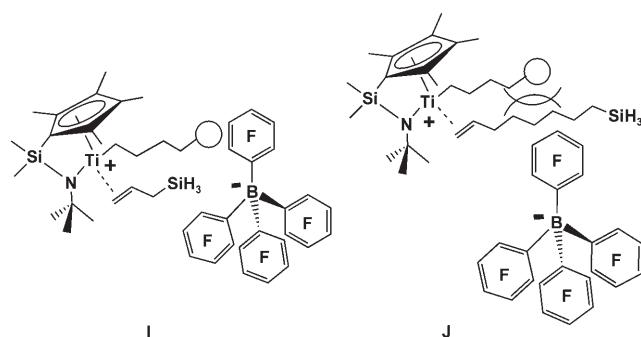


Schema 10. Katalysezyklus für die Organotitan-katalisierte Alkenylsilan/Ethylen-Copolymerisation.

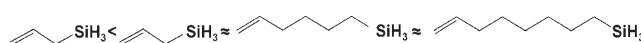
zwischen dem Einbau der Alkenylsilane mit Verzweigungsbildung und der α -Olefin/Ethylen-Copolymerisation, bei der sinkende Kettenlänge der Alkenylsilane mit vermehrtem Einbau des Comonomers und Verzweigungsbildung einhergeht:



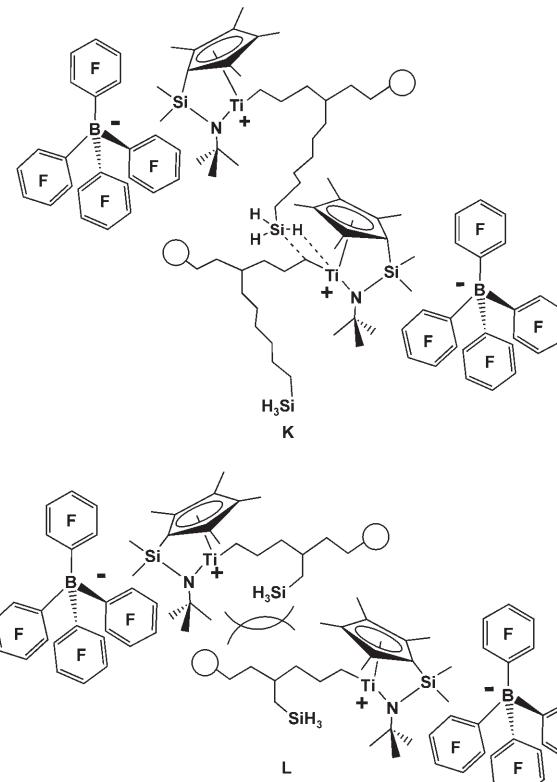
Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass eine Koordination/Insertion der kleineren Alkenylsilane (z.B. **I**) sterisch leichter ist als eine Koordination mitsamt Ketteneinbau der längeren Alkenylsilane (z.B. **J**). Hier spielen Abstoßungen durch die Hilfsliganden, das Polymethyl-Fragment und das Gegenion eine Rolle. Dazu kommt das Verhältnis von langkettigen Verzweigungen (formal definiert als Polymerver-



zweigungen), die dem Material vorteilhafte mechanische Eigenschaften und eine bessere Verarbeitbarkeit verleihen,^[2] und dem Gesamtgehalt an Verzweigungen, der aus GPC-MALLS-Daten bestimmt wird (MALLS = Vielwinkel-Laserlichtstreuung; dieses Verfahren misst den durchschnittlichen Gyurationsradius eines Makromoleküls). Dieses Verhältnis steigt in der Reihenfolge:



Dieser Trend zur Bildung langer, verzweigter Ketten resultiert aus dem kinetischen Vorteil einer intermolekularen Kettenübertragung längerer Alkylsilan-Verzweigungen (z. B. **K**) auf eine zweite wachsende Polymerkette. Die sterische Behinderung ist geringer als bei der Übertragung kürzerer Alkylsilan-Verzweigungen (z. B. **L**). Der Trend zu langketti-



gen Verzweigungen spiegelt sich im drastischen Abfall der Schmelztemperatur des Polymers wider, wenn die Dichte der langkettigen Verzweigungen zunimmt. Diese Trends demonstrieren, dass es möglich ist, nur durch Veränderungen der Kettenlänge der Alkenylsilane die Verzweigungsdichte zu steuern und so die Polyolefin-Mikrostruktur zu variieren (Abbildung 6).

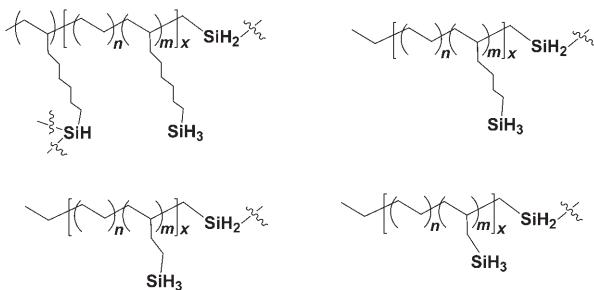
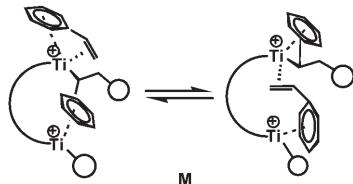


Abbildung 6. Repräsentative Mikrostrukturen von Alkenylsilan/Ethylen-Copolymeren, die von den Organotitan-Katalysatoren produziert werden.

In einem alternativen Ansatz zur gezielten Herstellung von Polyolefin-Mikrostrukturen wurden die Struktur und Konzentration des Alkenylsilans konstant gehalten, und gleichzeitig wurde die Zahl der Metallzentren des Katalysators erhöht. Mit nichtfunktionalisierten Monomeren liefern mehrkernige Organotitan-Katalysatoren wie **6** (Abbildung 1) Polyolefine mit hohem Molekulargewicht und einer viel höheren Selektivität beim Einbau von α -Olefin-Comonomeren als die entsprechenden einkernigen Katalysatoren.^[30] Wahrscheinlich hat das zweifach positiv geladene Gerüst eine höhere Bindungsaaffinität zum Monomer (z.B. **M**), was die



Kettenverlängerung erleichtert. Der zweikernige Ti-Katalysator **6** produziert mit Alkenylsilan und Ethylen konsistent Polyolefine von höherem Molekulargewicht als sein einkerniges Analogon **4** (Abbildung 7). Dieser Befund lässt sich durch einen kooperativen Prozess von Ketteneinbau/Kettenübertragung unter Beteiligung der beiden benachbarten aktiven elektrophilen Zentren erklären, der die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine Reinsertion des Makromonomers oder eine Kettenübertragung der Alkylsilan-Verzweigung stattfindet. Das dikationische zweikernige Gerüst verstärkt wahrscheinlich die Bindungsaaffinität/Haftung des α -Olefins (z.B. **M** bei Styrol) und fördert eine höhere Selektivität für

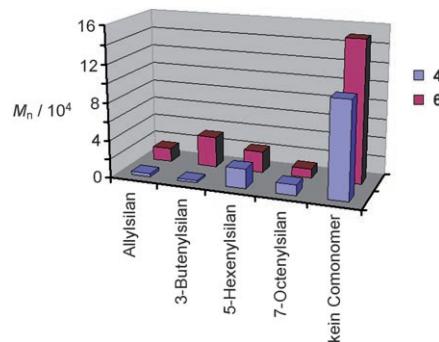
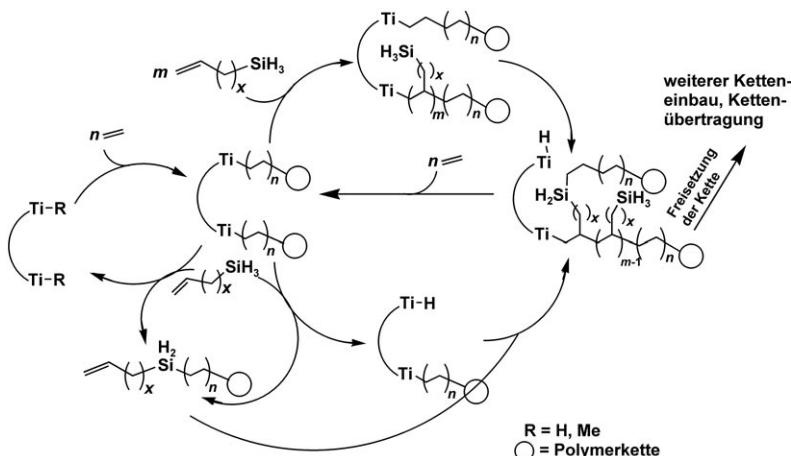


Abbildung 7. Zahlengemitteltes Molekulargewicht des Copolymers in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkenylsilane bei der durch **4** oder **6** katalysierten Copolymerisation von Alkenylsilanen mit Ethylen (die Konzentration des Alkenylsilans beträgt konstant 100 mM).

den Ketteneinbau des Comonomers. Diese kooperativen Effekte, aus denen Reaktionssequenzen wie in Schema 11 resultieren, sollten zu Polyolefin-Produkten mit höheren Molekulargewichten und langkettigen Verzweigungen führen.

Solche Copolymerisations- und Kettenübertragungsprozesse mithilfe zweikerniger Katalysatoren lassen eine komplexe, nichtlineare Abhängigkeit des M_n -Werts von der inversen Silan-Konzentration erkennen (z.B. Abbildung 8). Diese Systeme unterscheiden sich von allen zuvor erörterten Systemen, bei denen der M_n -Wert linear von der inversen Silan-Konzentration abhängt (vgl. Abbildungen 4, 5 und 8). Für kürzere C₃- und C₄-Alkenylsilane und den zweikernigen Katalysator sinkt der M_n -Wert sublinear mit steigender Alkenylsilan-Konzentration. Eine Erklärung für dieses nichtlineare Verhalten können Wechselwirkungen der benachbarten Ti-Zentren mit den schwach basischen, an die Kette gebundenen SiH₃-Gruppen sein, die die Aktivierung des Olefins behindern und somit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gegenüber konkurrierenden Kettenübertragungsgeschwindigkeiten verringern. Längere Alkenylsilane entfalten dagegen eine superlineare Beziehung zwischen dem M_n -Wert des Produkts und der Alkenylsilan-Konzentration, die mit der



Schema 11. Katalysezyklus für die von zweikernigen Organotitan-Komplexen katalysierte Alkenylsilan/Ethylen-Copolymerisation.

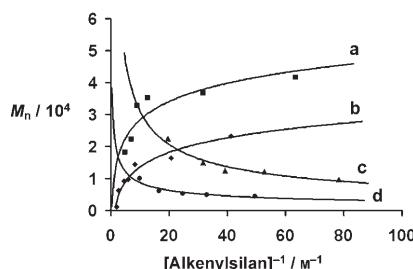
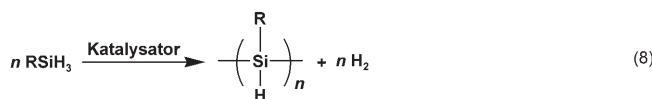


Abbildung 8. Zahlengemitteltes Molekulargewicht des Ethylen/Alkenylsilan-Copolymers (GPC gegen Polyethylen-Standard) in Abhängigkeit von der inversen Konzentrationen von: a) 3-Butenylsilan, b) Allylsilan, c) 5-Hexenylsilan, d) 7-Octenylsilan bei identischen konstanten Konzentrationen von $6/[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und Ethylen.

erhöhte Selektivität bei langkettigen Verzweigungen in den entsprechenden Copolymer-Mikrostrukturen einhergeht (Abbildung 7). Aus dem Facettenreichtum und der komplexen Kinetik dieser zweikernigen Systeme begründet sich das nichtlineare Verhalten bei der Kettenübertragung (Abbildung 8). Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass sich Polyolefin-Mikrostrukturen leicht durch Variation der Kettenlänge des Alkenylsilan-Kettenüberträgers und der Zahl der Metallzentren des Katalysators verändern lassen.

2.4. Silanolytische Kettenübertragung mit Ziegler-Natta-Trägerkatalysatoren^[5d]

Der silanolytische Kettenabbruch unter Verwendung von Single-Site-Trägerkatalysatoren wurde mit dem Ziel untersucht, ein heterogenkatalytisches Verfahren zu entwickeln, das Silan-funktionalisierte Polyolefine liefert. Die Katalysatorvorstufen **3a**, **4**, **7a** und **8a** wurden auf eine Trägermatrix aus SiO_2/MAO aufgebracht (calcinierte Siliciumoxid-Oberfläche ca. $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mit Methylaluminoxan (MAO) behandelt). Die Polymerisationsaktivitäten dieser trägerfixierten Gruppe-4-Element-Single-Site-Katalysatoren waren in Gegenwart von Silanen nur weniger als 0.3-mal so groß wie jene in Abwesenheit von Silanen (ca. $3.4 \text{ g Polymer}/(\text{g Katalysator} \times \text{atm Ethylen} \times \text{h})$). Diese geringen Aktivitäten gehen vielleicht auf die schwache Lewis-Basizität der Silane zurück. Wie erwartet nimmt auch der M_n -Wert des Produktpolymers bei Zugabe von Silanen zum heterogenen Polymerisationsystem ab. Allerdings ist die silanolytische Kettenübertragung in diesen Trägersystemen nicht besonders selektiv, und die produzierten Polyolefine sind Mischungen aus Silan-terminierten und nichtfunktionalisierten, Vinyl-terminierten Polymeren, oder es sind gesättigte Polyolefine, die keine Silanfunktion tragen. Bei Verwendung von **7a** entsteht ungefähr eine 1:1-Mischung von Silan-terminiertem zu nicht terminiertem Polyethylen. Außerdem trägt das nicht Silan-terminierte Polyethylen-Produkt hier gesättigte Endgruppen, was darauf schließen lässt, dass eine H_2 -Kettenübertragung (wahrscheinlich ein Nebenprodukt einer literaturbekannten Organo-Gruppe-4-Element-katalysierten dehydrierenden Silankupplung [Gl. (8)])^[31] ein Reaktionsweg zur Kettenterminierung ist.



Auf einem Siliciumoxid/MAO-Träger fixiertes **4** ergibt in Gegenwart von PhSiH_3 eine 1:1-Mischung von Silan-terminierten und nicht terminierten Polyethylenen, während fixiertes **8a** in Gegenwart von Silanen nur zu Polypropylenen führt, die keine Silan-Funktionen tragen und Vinyliden-Kettenenden enthalten. Die Produkte von **4**, **8a** und $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ (**3**) auf SiO_2/MAO -Träger in Gegenwart von *n*-Hexyl- und Diethylsilan enthalten ebenfalls keine Silan-Funktion.

Metallocen-Trägerkatalysatoren mit Metallzentren der Gruppe 4 sind einigemäß effizient bei der silanolytischen Kettenübertragung, auch wenn ihr Anwendungsbereich enger ist als derjenige der homogenen Systeme. Grund hierfür sind möglicherweise sterische Spannungen, die durch die Trägeroberfläche und die Hilfsliganden um das Metallzentrum herum aufgebaut werden.

3. Kettenübertragung mit Boranen

Organoborane sind eine weitere Gruppe elektronenarmer/neutraler Kettenüberträger, die bei single-Site-katalysierten Olefinpolymerisationen eingesetzt werden. Chung und Mitarbeiter nutzten 9-Borabicyclonanon (9-BBN) und

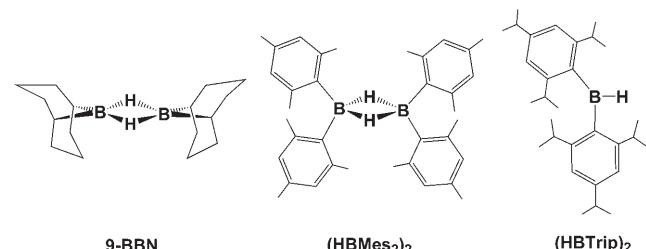
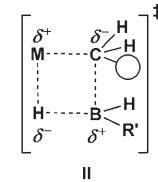


Abbildung 9. Boran-Kettenüberträger für Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisationen.

andere Organoborhydride (Abbildung 9) zur selektiven, katalytischen Funktionalisierung von Polyolefin-Kettenenden. Bei Verwendung von $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2]/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation in Gegenwart von 9-BBN wirken die Borane während der Olefinpolymerisation ähnlich wie die Silane (Schema 2, Übergangszustand **II**). Als umsatzbestimmender Schritt im Katalysezyklus erwies sich wieder die σ -bindungsmetatheseartige B-H/M-C-Umlagerung, die eine effiziente katalytische Einführung einer Borfunktion am Polyolefinende ergab. Diese Vier-Zentren^[28]-B-H/M-C-Umlagerung wird bereits weithin für katalytische Hydroborierungen eingesetzt.^[21] In Gegenwart von Boranen ergeben die Zirconocensysteme **7b** und **9** (Abbildung 1) Polyolefine mit hohen Aktivitäten (bis zu $10^6 \text{ g Polymer}/(\text{mol Zr} \times \text{atm Ethylen} \times \text{h})$), und der M_n -Wert des Produkts steigt linear mit dem



Verhältnis der Ethylen- und Boran-Konzentration (Abbildung 10). Werden die Katalysator- und Ethylen-Konzentration konstant gehalten, nimmt der M_n -Wert des Produktpolymers linear mit zunehmender Boran-Konzentration ab.

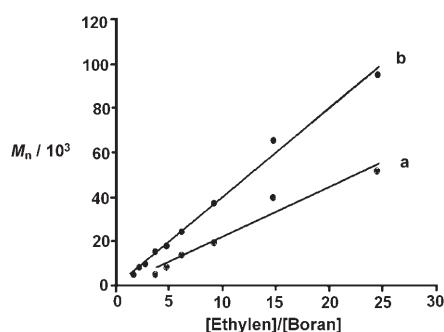
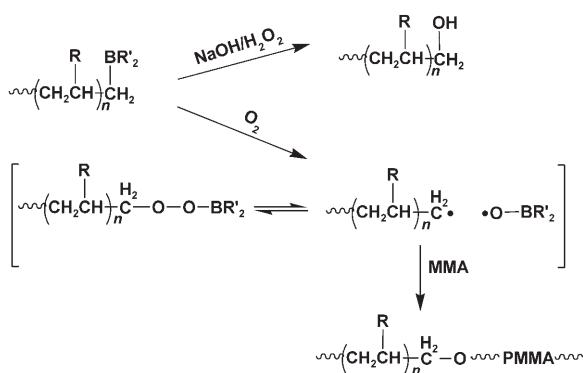


Abbildung 10. M_n -Wert von Boran-terminierten Polyethylenen in Abhängigkeit vom Verhältnis von: a) [Ethylen]/[9-BBN] und b) [Ethylen]/[HB(Mes)₂] bei der single-Site-katalysierten boranolytischen Kettenübertragung in der Ethylenpolymerisation. Wiedergabe aus Lit. [6b].

Dies bedeutet, dass die Boran-Kettenübertragung die vorherrschende Kettenabbruchsreaktion ist (Abbildung 10). Diese Boran-funktionalisierten Polyolefine können anschließend oxidiert werden, um Hydroxy-terminierte Polyolefine oder Radikal-terminierte Polyolefine herzustellen, die anschließend eine zweite Polymerisation einleiten können (Schema 12). Chung und Mitarbeiter erweiterten diese



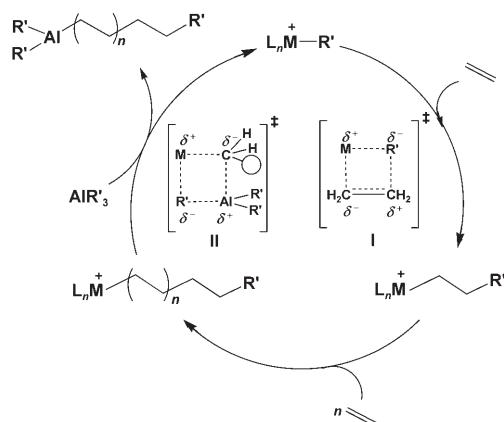
Schema 12. Reaktionswege zur weiteren Funktionalisierung von Boran-terminierten Polyolefinen. MMA = Methylmethacrylat.

Arbeit unter Verwendung von **4** und [Cp^*TiMe_3], um in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 9-BBN-terminiertes Polyethylen-*co*-styrol, Polyethylen-*co*-1-octen und syndiotaktisches Polystyrol herzustellen.^[6b] Die möglichen Boran-Kettenüberträger wurden später noch auf Dimesitylboran [$(\text{HBMes}_2)_2$] und 2,4,6-Triisopropylphenylboran ($\text{HB}(\text{Trip})_2$; Abbildung 9) für die selektive und effiziente Herstellung von Boran-funktionalisierten Polyolefinen erweitert.^[6b]

4. Kettenübertragung mit Alanen (Kettenübertragung auf Aluminium)^[7–12]

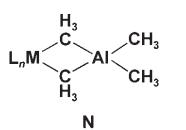
4.1. Metallocen-katalysierte Kettenübertragung auf Aluminium

Man kennt bereits zahlreiche Beispiele für Systeme zur Olefinpolymerisation, bei denen eine Kettenübertragung auf Aluminium stattfindet. Eine solche Kettenübertragung wird hier als Alan-Kettenübertragung bezeichnet.^[7–12] Für diesen Aufsatz begrenzen wir die Diskussion auf Beispiele, bei denen die Kettenübertragung auf Aluminium die vorherrschende Kettenabbruchsreaktion ist. Die bei weitem meisten Beispiele für eine Alan-Kettenübertragung bietet die Zirconocen-katalysierte Propylenpolymerisation in Gegenwart von MAO oder AlR_3 , bei der hohe Aktivitäten von bis zu $10^7 \text{ g Polymer}/(\text{mol Zr} \times \text{atm Propylen} \times \text{h})$ erreicht werden.^[8] Die unterschiedlichsten Zirconocen-Katalysatoren sind in der Lage, eine Alan-Kettenübertragung zu vermitteln, darunter Gruppe-4-Element-Systeme mit Cp-, Indenyl- und Fluorenyl-Liganden (Abbildung 1, 7–15). Die Zirconocen-Indenyl-Katalysatoren, die hoch isotaktisches Polypropylen liefern, benötigen MAO als Cokatalysator und Quelle für den Alan-Kettenüberträger für eine effiziente Katalyse der Alan-Kettenübertragung.^[8b,f–h] Diese Systeme ergeben selektiv und katalytisch ein Aluminium-terminiertes isotaktisches Polypropylen, wie durch das charakteristische ^{13}C -NMR-Signal für die gesättigte Isopropyl-Endgruppe nachgewiesen wurde. Hinzu kommt, dass der M_n -Wert des produzierten Polypropylens abnimmt, wenn die MAO-Konzentration zunimmt, was auf die Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenübertragungsreaktion schließen lässt. In manchen Systemen scheint auch bei niedrigen Temperaturen die Alan-Kettenübertragung vorzuherrschen, was wahrscheinlich an der Unterdrückung konkurrierender β -H-Eliminierungen liegt.^[8b] Zu beachten ist, dass bei anderen Studien Spuren von Alkylaluminium-Verbindungen (AlR_3), die üblicherweise in MAO-Proben noch vorhanden sind, als eigentlich verantwortlich für die Alan-Kettenübertragung gesehen wurden.^[8d,e] Diese Studien lassen darauf schließen, dass sowohl AlMe_3 als auch AlEt_3 effiziente Kettenüberträger bei Zirconocen-katalysierten Propylenpolymerisationssystemen sind; sie produzieren Polymere, die nach saurer Aufarbeitung gesättigte Isopropyl-Endgruppen enthalten (Nachweis durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie). Des Weiteren führt die Zugabe von AlMe_3 und AlEt_3 zu einem drastischen Abfall des M_n -Werts des produzierten Polymers, was wiederum auf die Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion schließen lässt. Dagegen verhält sich das stärker sterisch gehinderte AlBu_3 nicht als idealer Kettenüberträger und liefert Polymere mit Molekulargewichten, die nahezu unabhängig von der AlBu_3 -Konzentration sind; auch zeigt die Mikrostruktur der Polymere vernachlässigbare Signallintensitäten für Isopropyl-Endgruppen in den NMR-Spektren. Ein plausibler Katalyzyklus für die Organoaluminium-Kettenübertragung in Kombination mit der Single-Site-Olefinpolymerisation ist in Schema 13 zu sehen. Der Übergangszustand **II** benötigt in diesem Fall typischerweise eine formale $\mu\text{-R}'$ -Einheit.



Schema 13. Katalysezyklus für die single-Site-katalysierte Olefinpolymerisation in Gegenwart von Aluminium-Kettenüberträgern. $R' = \text{Alkyl, Aryl}$; $M = \text{Gruppe-4-Metalle}$.

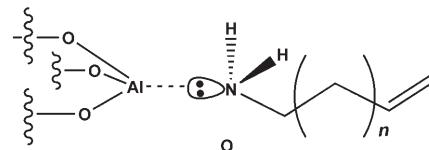
Des Weiteren wurde eine Reihe von Studien zur Alan-Kettenübertragung in Zirconocen-vermittelten Propylenpolymerisationssystemen auf Fluorenyl- und Cp-Basis durchgeführt.^[8a,c,d] Diese Studien legen nahe, dass der M_n -Wert des Polymerprodukts auch hier durch die Zugabe von AlMe_3 oder überschüssigem MAO während der Polymerisation gesenkt wird und gleichzeitig Mikrostrukturen mit gesättigten Isopropyl-Endgruppen erhalten werden. Damit sollte die Alan-Kettenübertragung die vorherrschende Kettenabbruchsreaktion sein. Wird bei diesen Systemen die AlR_3 - oder MAO-Konzentration erhöht, nimmt die Polymerisationsaktivität im Allgemeinen ab, was wohl an der Desaktivierung des Katalysators durch AlMe_3 liegt. Zur Untersuchung von Vergiftungsprozessen durch AlMe_3 wurden Modellverbindungen synthetisiert. Aus diesen Studien ging hervor, dass AlMe_3 wegen verstärkter Koordination an das katalytische Metallzentrum (z.B. N ; $M = \text{Gruppe-4-Metalle}$) die Olefinpolymerisation im Vergleich zu anderen Alkylaluminiumverbindungen wesentlich unterdrückt.^[32] Die Zirconocen-vermittelte Alan-Kettenübertragung wurde auch im Zusammenhang mit der Ethylenpolymerisation untersucht.^[9] Für die Ethylenpolymerisationssysteme eignen sich alle AlR_3 -Verbindungen ($R = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$) als effiziente Kettenüberträger und produzieren Aluminium-terminierte Polyethylene mit Molekulargewichten, die mit steigender AlR_3 -Konzentration und konstanten Katalysator- und Ethylen-Konzentrationen linear abnehmen. Außerdem führt die Aufarbeitung des produzierten Aluminium-terminierten Polyethylen mit O_2 oder H_2O_2/NaOH zu Hydroxy-terminierten Polyethylenen, was sich leicht NMR-spektroskopisch nachweisen lässt und bedeutet, dass die Alan-Kettenübertragung die vorherrschende Funktionalisierungs-/Kettenabbruchsreaktion darstellt (Schema 13).^[9c] Interessanterweise vermitteln auch Chrom-Katalysatoren auf Metallocen-Basis die Alan-Kettenübertragung bei der Ethylenpolymerisation.^[9f,g] Hierbei nimmt der M_n -Wert des produzierten Polymers annähernd linear mit steigender AlR_3 -Konzentration ab, was auf die Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion hinweist. Außerdem geht aus GC/MS-Analysen hervor, dass



die Alan-Kettenübertragung die vorherrschende Funktionalisierungs-/Kettenabbruchsreaktion darstellt (Schema 13).^[9c] Interessanterweise vermitteln auch Chrom-Katalysatoren auf Metallocen-Basis die Alan-Kettenübertragung bei der Ethylenpolymerisation.^[9f,g] Hierbei nimmt der M_n -Wert des produzierten Polymers annähernd linear mit steigender AlR_3 -Konzentration ab, was auf die Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion hinweist. Außerdem geht aus GC/MS-Analysen hervor, dass

nach saurer Aufarbeitung des Produktoligomers gesättigte Kettenenden vorliegen, was ebenfalls auf einen Alan-Kettenabbruch hindeutet.

Metallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragungen wurden auch bei Polymerisationen von höheren α -Olefinen untersucht, z.B. von 1-Hexen,^[10a] 1,5-Hexadien,^[10d,e] Styrol^[10c] und Allylbenzol.^[10b] Bei allen Polymerisationssystemen für höhere α -Olefine ergab die saure Aufarbeitung der Aluminium-terminierten Polyolefine vollständig gesättigte Endgruppen^[10a-c] oder, bei oxidativer Aufarbeitung, Hydroxy-Endgruppen.^[10d,e] Bei Zugabe von Alkylaluminium-Verbindungen oder MAO zu diesen Systemen nimmt der M_n -Wert des Polymers ab, Indiz für eine Alan-Kettenübertragung als vorherrschenden Kettenabbruchsmechanismus. Eine Metallocen-katalysierte Kettenübertragung auf Aluminium kennt man auch bereits bei einigen Copolymerisationssystemen,^[11] zum Beispiel erfolgt für die Ethylen/Propylen-Copolymerisation eine effiziente und selektive Zirconocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung.^[11a] Aus ^{13}C -NMR-spektroskopischer Endgruppenanalyse geht hervor, dass die große Mehrheit der Endgruppen nach saurer Aufarbeitung aus gesättigten Isopropylgruppen besteht, die durch Kettenübertragung auf Aluminium gebildet wurden. Auch bei der Ethylen/Allylbenzol-Copolymerisation läuft effizient eine Zirconocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung ab.^[11c,d] Hierbei wird das produzierte Aluminium-terminierte Copolymer oxidativ aufgearbeitet, um Hydroxy-terminierte Copolymeren herzustellen, die leicht durch NMR-Spektroskopie identifiziert werden können. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analysen zufolge verläuft die Umsetzung zu Hydroxy-Endgruppen vollständig, und es sind keine β -H-Eliminierungsprodukte nachweisbar. Außerdem nimmt der M_n -Wert des produzierten Copolymers annähernd linear mit steigender MAO- oder AlR_3 -Konzentration ab, wenn die Katalysator- und Monomer-Konzentration konstant gehalten werden (d.h.: Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion). Schließlich wurde eine effiziente Zirconocen-vermittelte Kettenübertragung auch bei Ethylen/Aminoalken-Copolymerisationen beobachtet.^[11b] Hier wird die Alan-Kettenübertragung während der Copolymerisation ausgeführt und ergibt Aktivitäten von bis zu $10^6 \text{ g Polymer} / (\text{mol Zr} \times \text{atm Ethylen} \times \text{h})$. Obwohl hier Lewis-basische Amingruppen vorhanden sind, wird die Aktivität nicht herabgesetzt. Grund dafür könnte die Bindung der Amin-Einheit durch die Lewis-saure Alkoxyaluminium-Spezies sein (z.B.



O). Aus NMR-spektroskopischen Analysen geht hervor, dass die produzierten Copolymeren gesättigte Isopropyl-Endgruppen enthalten. Da kein einziges Vinyl-Signal auftrat, sind konkurrierende β -H-Eliminierungen wohl vernachlässigbar, und die Alan-Kettenübertragung ist die vorherrschende Abbruchsreaktion des Kettenwachstums.

Die Aluminium-terminierten Copolymeren können durch oxidative Aufarbeitung zu Hydroxy-terminierten Copolymeren

ren umgewandelt werden, was auf eine selektive Übertragung von Aluminium auf die Kettenenden des Polymers schließen lässt. Der M_n -Wert des Copolymers steigt annähernd linear mit wachsender MAO-Konzentration bei konstanter Katalysator- und Monomer-Konzentration (auch hier also: Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion).

4.2. Nichtmetallocen-katalysierte Kettenübertragung auf Aluminium^[12]

Die Alan-Kettenübertragung funktioniert bekanntermaßen nicht nur bei Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisationen, sondern auch in Nichtmetallocen-Single-Site-Systemen, was die Vielseitigkeit von Alan-Kettenüberträgern demonstriert. Beispiele von Alan-Kettenübertragungen mithilfe von Nichtmetallocen-Polymerisationskatalysatoren finden sich überwiegend bei der Polymerisation von Ethylen.^[12a,b,d-k] Hierbei sind Katalysatorsysteme auf Basis früher Übergangsmetalle, z.B. Bis(phenoxyimin)-^[12b] (**16**) und Tris(pyrazolyl)borat-Katalysatoren^[12e,g,h] (Komplexe **17–19**), außerordentlich effizient für Kettenübertragungen in Verbindung mit der Polymerisation. Bei diesen Beispielen nimmt der M_n -Wert des produzierten Polyethylen annähernd linear mit steigender MAO- und Ethylen-Konzentration ab, in Einklang mit einer Alan-Kettenübertragung als vorherrschender Kettenabbruchsreaktion. Außerdem zeigen ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass gesättigte Endgruppen vorhanden sind. Da keine Vinyl-Signale auftreten, sind offensichtlich auch hier β -Eliminierungsprozesse vernachlässigbar (d.h.: Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion). Titan-Komplexe mit Diamid-Chelatliganden (**20**) wurden ebenfalls für die Alan-Kettenübertragung bei der Polymerisation von 1-Hexen eingesetzt.^[12l] Auch bei diesen Systemen sinkt der M_n -Wert des produzierten Poly-1-hexens linear mit steigender MAO- bei konstanter Katalysator- und 1-Hexen-Konzentration (Alan-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenabbruchsreaktion). ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Analysen ergeben gesättigte Endgruppen, und aus der Abwesenheit von Vinyl-Signalen folgt, dass die β -Eliminierung vernachlässigbar gegenüber der Alan-Kettenübertragung ist. Ähnliche Befunde wurden für die Ethylenpolymerisation mit dem Organoyttrium-Katalysator **21** in Gegenwart von AlR_3 ($R = C_1–C_5$ -Alkylsubstituenten) erhalten.^[12a]

In Ethylenpolymerisationssystemen mit späten Übergangsmetallen (**22–24**) können ebenfalls effiziente Kettenübertragungen stattfinden.^[12d,f,i–k] Diese Systeme produzieren in Gegenwart von AlR_3 ($R = C_1–C_5$ -Alkylsubstituenten) oder MAO Polyethylen mit gesättigten Endgruppen und zeigen dabei Aktivitäten von bis zu 10^6 g Polymer/(mol Metall \times atm Ethylen \times h). Dazu belegen ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Analysen das Fehlen von Vinyl-Endgruppen, was bedeutet, dass die β -H-Eliminierung hier keine wichtige Kettenabbruchsreaktion darstellt. Schließlich wurde für Acrylat-Single-Site-Polymerisationssysteme von einer Alan-Kettenübertragung berichtet, die durch späte Übergangsmetalle katalysiert wird. Auch auf diese Systeme lassen sich die

genannten Kriterien, die für eine effiziente Kettenübertragung gelten, anwenden.^[12c]

4.3. Kettenübertragung mit Organozink-Verbindungen^[33]

Organozink-Verbindungen (ZnR_2 , $R = Et, Me, iPr, CH_2Ph$) wurden als Kettenüberträger bei Single-Site-Olefinpolymerisationen untersucht, allerdings nicht so intensiv wie die zuvor genannten Kettenüberträger.^[33] Diethylzink wird verwendet, um in Ethylenpolymerisationssystemen mit Bis(phenoxyimin)-Gruppe-4-Element-Katalysatoren Zn-terminierte Polyethylene effizient und mit kontrolliertem Molekulargewicht herzustellen.^[33a,c] Diese Katalysatortypen zusammen mit Systemen auf der Basis von Hafniumpyridylamid haben Organozink-Verbindungen als effiziente und „selektive“ Chain-Shuttling-Reagentien (Moleküle, die effizient Polymerketten zwischen katalytischen Zentren übertragen) für die Olefinpolymerisation etabliert.^[33a] Die Zugabe von Diethylzink zum Polymerisationssystem führt sowohl zum Aufbau von Zn-terminierten Polyolefinketten als auch zur Übertragung von Polyolefinketten auf andere Katalysatorstellen, wobei effizient und selektiv Blockcopolymeren aufgebaut werden. Die genannten Dialkylzink-Verbindungen wurden in Ethylenpolymerisationssysteme mit Bis(imino)pyridineisen-Katalysatoren eingeführt; so wurden Zn-terminierte Polyethylene von kontrolliertem Molekulargewicht bei Aktivitäten von bis zu 140×10^4 g Polymer/(mol \times atm Ethylen \times h) erhalten.^[33b] Schließlich lassen sich mit analogen Polymerisationssystemen, die GaR_3 ($R = Et, nBu, Me$) als Kettenüberträger enthalten, auch Ga-terminierte Polyethylene mit niedrigen Molekulargewichten herstellen.^[33b]

4.4. Organomagnesium-Kettenübertragungen^[34]

Eine weniger erforschte Klasse von Kettenüberträgern sind die Organomagnesium-Verbindungen. Bei der Organo-lanthanoid-katalysierten Synthese von Polyolefinen in Gegenwart von Dialkylmagnesium-Reagentien ($MgRR'$, $R, R' = Et, nBu, sBu, n\text{-}Hexyl, Me_3SiCH_2$) entstehen Mg-terminierte Polyolefine von kontrolliertem Molekulargewicht. Diese Systeme produzieren effizient und selektiv Mg-terminiertes syndiotaktisches Polystyrol,^[34a] Polyethylen^[34b,d] und Blockcopolymeren aus Ethylen-MMA.^[34c] Aus dem Fehlen von Vinyl-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum des produzierten Polymers lässt sich schließen, dass die Kettenübertragung auf Magnesium die vorherrschende Kettenübertragungsreaktion ist. Diese Mg-terminierten Polyolefine können weitere Reaktionsfolgen eingehen und so eine Vielzahl von Mikrostrukturen, z.B. sternförmige Polymere und Blockcopolymeren, bilden.

5. Elektronenreiche Kettenüberträger

5.1. Metallocen-katalysierte Phosphin-Kettenübertragung^[15]

In den bisherigen Abschnitten haben wir uns mit Katalyseprozessen beschäftigt, bei denen die Zugabe elektronen-

armer/neutraler Kettenüberträger zu Single-Site-Olefinspolymerisationssystemen zu einem selektiven und katalytischen Kettenabbruch sowie einer Funktionalisierung der Polyolefine führt. Die Bildung einer Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung verläuft über eine Vier-Zentren-Metathese mit σ -Bindungen, bei der die Metall-Polymerl-Verknüpfung gebrochen wird (Schemata 2, 8–11). Nun wollen wir uns den weit weniger erforschten Anwendungsmöglichkeiten und Mechanismen der komplementären elektronenreichen Kettenüberträger bei der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation zuwenden (Schema 3). Im ersten Beispiel wurden Alkyl-, Aryl-, Dialkyl- und Diarylphosphine (Abbildung 11) ver-

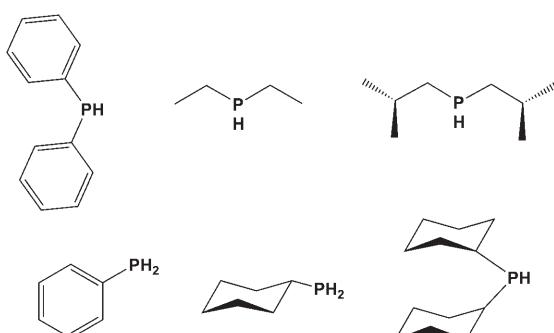
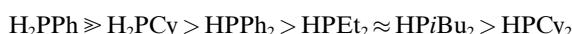


Abbildung 11. Phosphin-Kettenüberträger, die bei der Lanthanocen-katalysierten Olefinpolymerisation verwendet werden.

wendet, um in Organolanthanoid-katalysierten Polymerisationssystemen die Kettenfortpflanzung von Polyethylen zu stoppen und die Ketten zu funktionalisieren.^[15] Bei diesen Ethylenpolymerisationen, die durch $[\text{Cp}^*_2\text{LnR}]$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Polymerl}$) katalysiert werden, erhält man in Gegenwart einer Reihe von primären und sekundären Phosphin-Kettenüberträgern Aktivitäten von bis zu $10^7 \text{ g Polymer} / (\text{mol Ln} \times \text{atm Ethylen} \times \text{h})$. Die produzierten Phosphin-terminierten Polyethylene zeigen ein charakteristisches $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die CH_2PR_2 -Endgruppe bei $\delta = 2.3 \text{ ppm}$, das zum Signal der CH_3 -Endgruppe in einem 1:1-Verhältnis steht. Auch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Analyse ergibt ein einziges Signal, das von tertiären Phosphin-Endgruppen stammt. In den ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der funktionalisierten Polyethylene kommt kein Vinyl-Signal vor, was darauf schließen lässt, dass die β -H-Eliminierung als Kettenabbruchsreaktion zu vernachlässigen ist (Abbildung 12). Die Trends der Kettenübertragungseffizienz verschiedener Phosphine sind in Einklang mit der Geschwindigkeit der Protolyse von **1b** durch dieselben Phosphine:



Bei diesen Versuchen verringert sich der M_n -Wert des produzierten Polyethylen linear mit steigender HPR_2 - sowie konstanter Katalysator- und Ethylen-Konzentration (Phosphin-Kettenübertragung als vorherrschende Kettenübertragung; Abbildung 13). Außerdem haben sich die primären Phosphine als effiziente Kettenüberträger erwiesen, die nur Oligomere von niedrigem Molekulargewicht produzieren, während die Protolysegeschwindigkeiten sekundärer Phos-

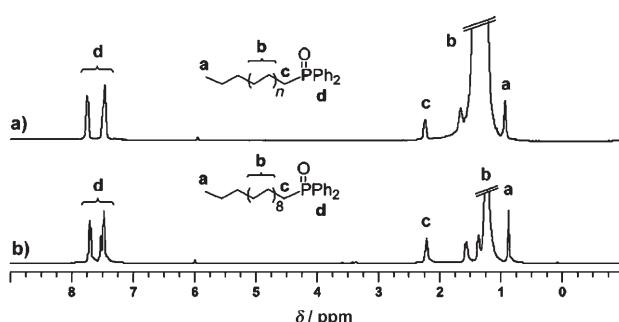


Abbildung 12. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) von a) Diphenylphosphinoxid-terminiertem Polyethylen, das mithilfe von in situ generiertem $[\text{Cp}^*_2\text{YPPH}_2]$ hergestellt wurde und b) einem 1-Eicosydiphenylphosphinoxid-Modell des Produkts.

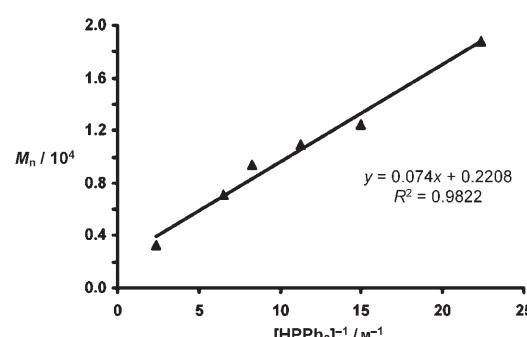
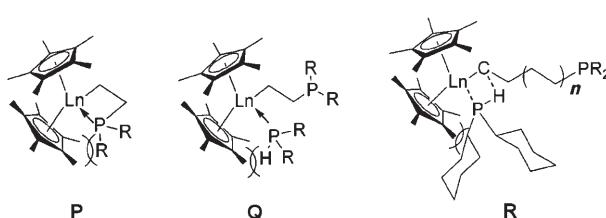


Abbildung 13. Zahlengemitteltes Molekulargewicht von Diphenylphosphin-terminiertem Polyethylen (GPC gegen Polyethylen-Standard) in Abhängigkeit von der inversen Diphenylphosphin-Konzentration bei konstanter Konzentration des $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$ -Katalysators und konstanter Ethylen-Konzentration.

phin-Kettenüberträger etwas niedriger sind, sodass hier unter den gleichen Reaktionsbedingungen Polyolefine von höheren Molekulargewichten gebildet werden. Nach DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau zur Organolanthanoid-katalysierten Hydrophosphinierung ist der umsatzbestimmende Schritt wahrscheinlich die Protolyse der Ln-C-Bindung durch das eintretende Phosphin-Substrat (Schritt C, Schema 6).^[24] Dieser Befund steht im Gegensatz zu theoretischen Ergebnissen zur Hydroaminierung, bei denen die Insertion des Olefins in die Ln-N-Bindung (Schritt C, Schema 7) der umsatzbestimmende Schritt ist.^[26] Dass mit den sekundären Phosphinen höhermolekulare Polymere produziert werden, liegt wahrscheinlich an der stärkeren sterischen Abstoßung zwischen den Hilfsliganden am Metallzentrum des Katalysators und dem Polymerl-Fragment (z.B. **P** und **Q**). Diese stärkere sterische Abstoßung führt zu einer ungünstigeren



Koordination des Phosphins an das Ln-Zentrum, fördert eine rasche Fortpflanzung (**P**) und senkt die Geschwindigkeit der Protolyse (**Q**), mit der die Kettenverlängerung abgebrochen wird. Unter diesen Bedingungen ist HPCy_2 ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$) bei der Organolanthanoid-katalysierten Ethylenpolymerisation als Kettenüberträger nicht effizient, wahrscheinlich wegen starker Abstoßungskräfte, wie sie im Übergangszustand **R** dargestellt sind.

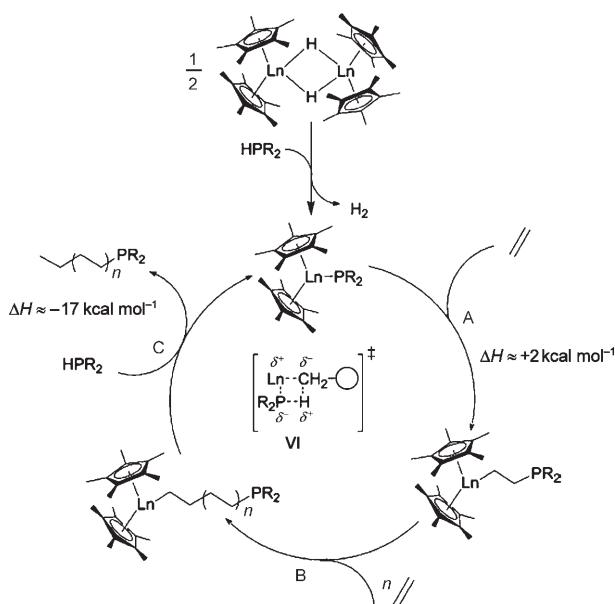
Die Trends der Aktivität bei unterschiedlichen Metallionenradien für die Synthese Phosphin-terminierter Polyethylen entsprechen denen für die intramolekulare Hydrophosphinierung/Cyclisierung (Schema 6). Hierbei ist wahrscheinlich die Protolyse der Ln-C-Bindung durch das Phosphin-Substrat der umsatzbestimmende Schritt: $\text{Y} > \text{Lu}, \text{Sm} > \text{La}$. Für die Synthese von Phosphin-terminiertem Polyethylen wird folgender Katalysezyklus vorgeschlagen: A) C=C-Insertion in die Ln-Phosphido-Bindung, B) mehrfache C=C-Insertionen in die Ln-Alkyl-Bindung, C) Kettenabbruch durch Protolyse der Polymerkette und Regenerierung der aktiven Lanthanoid-Phosphido-Spezies (Schema 14). Theo-

Übertragung des Heteroatoms auf das Kohlenstoffatom am Anfang des Polymerisationszyklus stattfindet.^[28]

5.2. Metallocen-katalysierte Amin-Kettenübertragung^[16]

Auch Amine können als Kettenüberträger bei Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisationen fungieren. Allerdings muss bei der katalytischen Einführung von Aminen in solche Polymerisationen sorgfältig auf die sterischen und elektronischen Vorgaben geachtet werden, denn die Amine können die Ln-C-Bindung ca. 10^4 -mal schneller protolysieren als die entsprechenden Phosphine.^[22] Daher dürfen die Amin-Reagentien weder so sperrig sein, dass sie eine effiziente Olefin-Kettenverlängerung behindern, noch dürfen sie so protolyseaktiv sein, dass sie die Kettenfortpflanzung vorzeitig beenden.

Kürzlich wurde eine katalytische und selektive Amin-Kettenübertragung für die durch **1b** katalysierte Ethylenpolymerisation beschrieben.^[16] Bei diesen Systemen ergeben Dicyclohexylamin und Diisopropylamin ein optimales Gleichgewicht zwischen den Geschwindigkeiten der Ethylen-Kettenfortpflanzung und des durch das Amin erzwungenen Kettenabbruchs. In ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analysen des Dicyclohexylamin-terminierten Polyethylen wird die charakteristischen CH_2NR_2 -Signale bei $\delta = 2.4$ bzw. 61 ppm beobachtet. Das Verhältnis von ca. 1:1 der CH_2NR_2 - und CH_3 -Signale der Kettenenden weist darauf hin, dass es eine einzige Aminfunktion an jedem Polyethylen-Kettenende gibt (Abbildung 14). Des Weiteren nimmt der M_n -Wert des produzierten Polyethylen bei konstanter Katalysator- und Ethylen- sowie steigender Dicyclohexylamin-Konzentration linear ab (Amin-Kettenübertragung als vorherrschender Kettenabbruchsmechanismus; Abbildung 15).



Schema 14. Katalysezyklus für die Organolanthanoid-katalysierte Synthese von Phosphin-terminierten Polyethylenen.

retische Studien stützen die experimentellen Befunde zur oben beschriebenen Phosphin-Kettenübertragung.^[23] Zu erwähnen ist, dass die elektronische Struktur des Übergangszustands **II** (Schema 2) für elektronenarme Kettenüberträger erheblich von der des Übergangszustands **IV** (Schema 3) für elektronenreiche Kettenüberträger abweicht, bei denen die

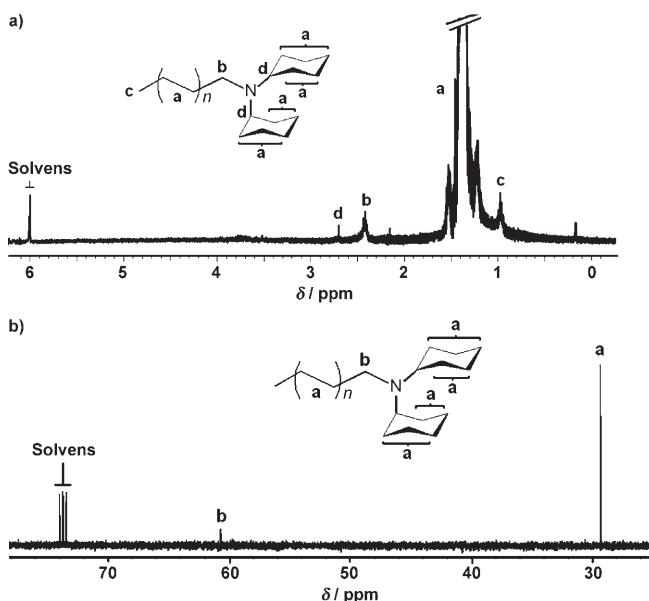
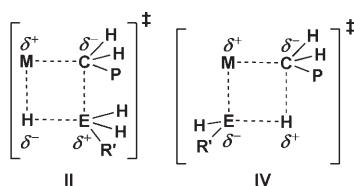


Abbildung 14. a) ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) und b) ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) eines Dicyclohexylamin-terminierten Polyethylen ($M_n = 131\,600$), das mithilfe von **1b** hergestellt wurde.

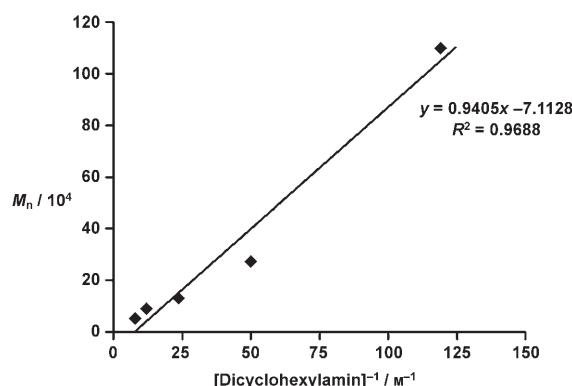
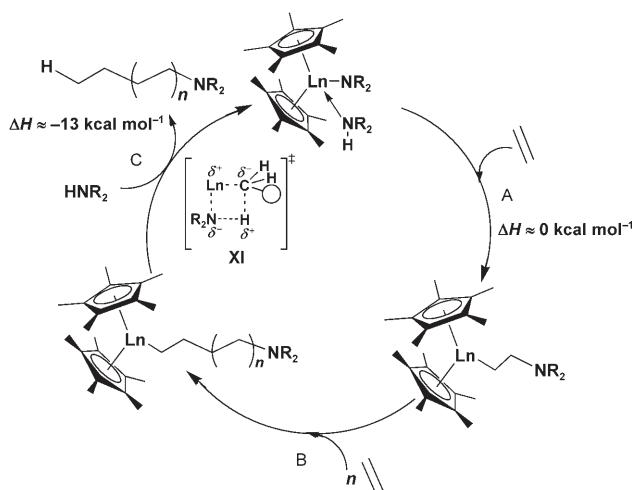


Abbildung 15. Zahlengemitteltes Molekulargewicht (GPC gegen Polyethylen-Standard) in Abhängigkeit von der inversen $(C_6H_{11})_2NH$ -Konzentration bei konstanter Konzentration von Katalysator und Ethylen für die durch **1b** katalysierte Ethylenpolymerisation mit Amin-Kettenübertragung.



Schema 15. Katalysezyklus der Organolanthanoid-katalysierten Ethylenpolymerisation in Gegenwart von Aminen.

Als Katalysezyklus für die Synthese von Amin-terminiertem Polyethylen wurden folgende Schritte vorgeschlagen: A) Insertion der C=C-Bindung in die Ln-N-Bindung, B) mehrfache C=C-Insertionen in die wachsende Polymerkette und C) Ln-Polymeryl-Protolyse unter gleichzeitiger Regeneration der aktiven Lanthanoid-Amid-Spezies, die den Zyklus schließt (Schema 15, Übergangszustand **XI**). DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau zu den Schlüsselreaktionen der Aminoalken-Hydroaminierung/Cyclisierung stützen dieses Szenario.^[26] Die Trends der Polymerisationsaktivität in Abhängigkeit vom Ln^{3+} -Ionenradius entsprechen genau denen der Organolanthanoid-katalysierten Hydroaminierung/Cyclisierung kleiner Moleküle:^[25] Größere Lanthanoide weisen die höchste Polymerisationsaktivität auf und liefern Produkte mit hohen Molekulargewichten ($La > Sm > Y > Lu$). Anders als im Fall von Dicyclohexylamin führt die Organolanthanoid-katalysierte Ethylenpolymerisation in Gegenwart von Diisopropylamin lediglich zu Diisopropylamin-terminierten Oligoethylenen vom Typ $H(CH_2CH_2)_nN(iPr)_2$.

($n = 10-17$), wie aus 1H -NMR- und MALDI-TOF-Analysen folgt. Weitere untersuchte Amin-Kettenüberträger sind $(SiMe_3)_2NH$, $PhNH_2$, $(SiMe_3)(tBu)NH$ und $HN(sBu)_2$. Entweder entstehen dabei Produkte als Resultat von 1–8 Ethylen-Insertionen, oder Insertionen sind gar nicht nachzuweisen. Weitere Untersuchungen zur Bandbreite und den Mechanismen von Amin-Kettenüberträgern bei Olefinpolymerisationen finden derzeit statt.

Zuletzt sollte noch erwähnt werden, dass bei Lanthanocen-katalysierten Olefinpolymerisationen auch eine Thiophen-Kettenübertragung möglich ist. Hier kommt der Mechanismus für elektronenreiche Kettenüberträger in Betracht (Schema 3), bei dem eine Thiophen-C-H-Bindung zur Spaltung der Ln-Polymeryl-Bindung beiträgt.^[35] Bei diesen $\{Cp^*_2Ln\}$ -Systemen müssen hohe Ethylen drücke von 2.5 bis 7.5 bar eingesetzt werden, um ein festes, polymeres Produkt zu erhalten. 1H -NMR-spektroskopischen Analysen zufolge beträgt das Verhältnis der CH_3 - und C_4H_3S -Kettenenden im Polymer 1:1. Außerdem folgt aus GC/MS-Analysen einer flüchtigen Polymerisationsmischung nach Abbruch der Reaktion, dass ein Überschuss von Monoethylen-Insertionsprodukten vorliegt. Offenbar können bei hohen Ethylen drücken Thienyl-Einheiten katalytisch als Polyethylen-Kettenende eingeführt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wegen der außerordentlichen Effizienz, mit der Heteroatom-Kettenüberträger zur Molekulargewichts-Kontrolle von Polyolefinen beitragen und dabei in situ Heteroatom-Funktionen einführen, wurden elektronenarme/neutrale und elektronenreiche Kettenüberträger in einer Reihe von Single-Site-Olefinpolymerisationssystemen untersucht. Bei Metallocen-katalysierten Homo- und Copolymerisationen von Olefinen erwiesen sich Alkyl-, Aryl- und Alkenylsilane als sehr wirksam. Bei diesen Systemen werden in Gegenwart von Silanen hohe Polymerisationsaktivitäten bei gleichzeitig hoher Selektivität und Kontrollierbarkeit der Polymer-Mikrostruktur beobachtet. Silane übernehmen hier die Rolle entweder von robusten Verbindungsgruppen der Makromoleküle oder von Vorstufen für andere funktionelle Gruppen. Auch in Gegenwart von Boranen sind die Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisationen außerordentlich effizient und zeigen hohe Produktivitäten und Selektivitäten. Auch hier erweist sich die reaktive Borgruppe als ein präparativ vielseitiger Ausgangspunkt. Die Alan-Kettenübertragungsprozesse überspannen einen breiten Bereich von Metallocen- und Nichtmetallocen-katalysierten Olefinpolymerisationen und zeichnen sich durch gute Effizienz und Molekulargewichtskontrolle des Polymers aus. Die Alan-Substituenten am Polymer können leicht in andere funktionelle Gruppen überführt werden. Organozink- und Organomagnesiumverbindungen sind ebenfalls selektive, effiziente Kettenüberträger für die Herstellung von Polyolefinen mit funktionalisierten Kettenenden.

Die Mechanismen sämtlicher Kettenübertragungen mit elektronenarmen/neutralen Reagentien unterscheiden sich wesentlich von denen mit elektronenreichen Reagentien. Die

Unterschiede liegen vor allem in der Bildung der Heteroatom-C-Bindung am Ende (elektronenarme/neutrale Reagentien) oder am Beginn (elektronenreiche Reagentien) des Katalysezyklus. Ungeachtet dessen können elektronenreiche Systeme zu hohen Produktivitäten und Selektivitäten führen. Als äußerst effizient und selektiv hat sich die Phosphin-Kettenübertragung bei einer Reihe von Lanthanocen-katalysierten Polymerisationen erwiesen; erstmals konnten so elektronenreiche Kettenüberträger in eine Olefinpolymerisation eingebaut werden. Später stellten sich auch Amine als effiziente und selektive Kettenüberträger bei Lanthanocenkatalysierten Olefinpolymerisationen heraus.

Die Vielfalt der für Kettenübertragungen verwendbaren Elemente sowie das komplementäre Verhalten elektronenärmer/neutraler und elektronenreicher Kettenüberträger machen das Potenzial dieses Forschungsgebiets deutlich. Der Einsatz von Kettenüberträgern bei Olefinpolymerisationen ermöglicht die Kontrolle der Funktionalisierung, der Reaktivität, des Molekulargewichts und der Mikrostruktur der Polyolefine. Nun muss diese Methode zur Kettenübertragung auch auf andere Elemente und katalytische Olefinpolymerisationssysteme ausgedehnt werden – ein weiterer Schritt auf dem Weg, die Abläufe bei der Olefinpolymerisation zu verstehen, zu kontrollieren und zu verfeinern.

Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE-04157407) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Unsere Dankbarkeit gilt außerdem allen Forschern, die an den hier vorgestellten Arbeiten beteiligt waren.

Eingegangen am 23. Juli 2007

Online veröffentlicht am 18. Januar 2008

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Krefeld

- [1] Übersichten zur Funktionalisierung von Polyolefinen: a) J.-Y. Dong, Y. Hu, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 47; b) G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236; c) M. J. Yanjarappa, S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1347; d) T. C. Chung, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 39; e) K. Koo, T. J. Marks, *Chemtech* **1999**, *29*(10), 13; f) T. C. Chung, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 15.
- [2] Die Auswirkungen funktioneller Gruppen und Verzweigungen auf die Eigenschaften von Polyolefinen: a) J.-I. Imuta, N. Kashiwa, Y. Toda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1176; b) J. Y. Dong, Z. Wang, H. Hong, T. C. Chung, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9352; c) T. C. Chung, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 33; d) P. S. Chum, W. J. Kruper, M. J. Guest, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1759; e) H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21; f) D. Harrison, I. M. Coulter, S. T. Wang, S. Nistala, B. A. Kuntz, M. Pigeon, J. Tian, S. Collins, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 65; g) A. R. Nesarikar, S. H. Carr, K. Khait, F. M. Mirabella, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1179.
- [3] Übersicht über die Polymerisation mit nachträglicher Modifizierung: a) N. K. Boaen, M. A. Hillmyer, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 267; b) R. Mühlaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289.
- [4] Copolymerisation mit polaren Comonomeren: a) X. Zhang, S. Chen, H. Li, Z. Zhang, Y. Lu, C. Wu, Y. Hu, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 59; b) B. S. Williams, M. D. Leatherman, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5132; c) W. Liu, J. M. Malinoski, M. Brookhart, *Organometallics* **2002**, *21*, 2836; d) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, *744*; e) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, *964*; f) C. S. Shultz, J. M. DeSimone, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 16; g) D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686; h) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169; i) C. S. Shultz, J. Ledford, J. M. DeSimone, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6351.
- [5] Silane: a) S. B. Amin, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2938; b) S. B. Amin, T. J. Marks, *Organometallics* **2007**, *26*, 2960; c) S. B. Amin, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4506; d) H. Makio, K. Koo, T. J. Marks, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4676; e) K. Koo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8791; f) K. Koo, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Macromolecules* **1999**, *32*, 981; g) K. Koo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4019; h) P.-F. Fu, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10747.
- [6] Borane: a) Y. Lu, Y. Hu, Z. M. Wang, E. Manias, T. C. Chung, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 3416; b) T. C. Chung, G. Xu, Y. Lu, Y. Hu, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8040; c) G. Xu, T. C. Chung, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8689; d) G. Xu, T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6763.
- [7] Geringfügige oder kompetitive Kettenübertragung mit Alan: a) B. Quevedo-Sanchez, J. F. Nimmons, E. B. Coughlin, M. A. Henson, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4306; b) M. Lahelin, E. Kokko, P. Lehmus, P. Pitkanen, B. Lofgren, J. Seppala, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1323; c) S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2003**, *522*; d) K. Thorshaug, J. A. Stovneng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7149; e) L. D'Agnillo, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 955; f) N. Naga, K. Mizunuma, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 113; g) K. Thorshaug, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 715; h) L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonnese, H. Rychlicki, R. Zeigler, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6667; i) V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, J. F. Modder, O. Sudmeijer, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7538; j) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634; k) K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1745; l) B. Rieger, A. Reinmuth, W. Roll, H. H. Brintzinger, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 67; m) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscono, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025; n) J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, *28*, 15; o) A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186.
- [8] Metallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung bei der Propylenpolymerisation: a) A. Tyyns, J. L. Eilertsen, E. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 295; b) G. Fan, J.-Y. Dong, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *236*, 246; c) J. Kukral, P. Lehmus, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *1349*; d) S. Lieber, H. H. Brintzinger, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192; e) N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 5059; f) R. Leino, H. J. G. Luttkhedde, P. Lehmus, C.-E. Wilen, R. Sjoholm, A. Lehtonen, J. V. Seppala, J. H. Nasman, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3477; g) E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Prosenc, U. Rief, W. Roll, O. Weyand, B. Dorer, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 63; h) I.-M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics* **1992**, *11*, 2115.
- [9] Metallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung bei der Ethylenpolymerisation: a) R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764; b) E. Quintanilla, F. di Lena, P. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, *4309*; c) C. J. Han, M. S. Lee, D.-J. Byun, S. Y. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8923; d) C. Götz, A. Rau, G. Luft, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 16; e) J. Liu, J. A. Stovneng, E. Rytter, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3566; f) G. C. Bazan, J. S. Rogers, C. C. Fang, *Organometallics* **2001**, *20*, 2059; g) J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Chem. Commun.* **2000**, *1209*.
- [10] Metallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung bei der α -Olefinpolymerisation: a) C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Mar-

- quardt, Kruger, R.-P. R. Hanselmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 129; b) D.-J. Byun, D.-K. Shin, S. Y. Kim, *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 301; c) R. Po, N. Cardi, L. Abis, *Polymer* **1998**, *39*, 959; d) A.-L. Mogstad, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2313; e) A.-L. Mogstad, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2282.
- [11] Metallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung bei Copolymerisationen: a) A. Tynys, T. Saarinen, K. Hakala, T. Helaja, T. Vanne, P. Lehmus, B. Lofgren, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1043; b) K. Hakala, T. Helaja, B. Lofgren, *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 123; c) D.-J. Byun, S. Y. Kim, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1921; d) D.-J. Byun, D.-K. Shin, S. Y. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 419.
- [12] Nichtmetallocen-katalysierte Alan-Kettenübertragung bei der Olefinpolymerisation: a) W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8969; b) J. Saito, Y. Tohi, N. Matsukawa, M. Mitani, T. Fujita, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4955; c) P. M. Castro, M. P. Lankinen, M. Leskela, T. Repo, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1090; d) Q. Wang, L. Li, Z. Fan, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 1599; e) K. Michiue, R. F. Jordan, *Organometallics* **2004**, *23*, 460; f) K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, P. Francois, A. Momtaz, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 251; g) K. Michiue, R. F. Jordan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9707; h) S. Murtuza, O. L. Casagrande, Jr., R. F. Jordan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1882; i) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728; j) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049; k) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849; l) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, N. C. Payne, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 201.
- [13] Aktuelle Übersichten über die Single-Site-Olefinpolymerisation und -copolymerisation: a) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15288 (Hrsg.: T. J. Marks), zit. Lit. (Sonderheft „Polymerisation“); b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283; c) J.-N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095; d) Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391; e) Sonderheft über: „Frontiers in Metal-Catalyzed Polymerization“: *Chem. Rev.* **2000**, *100* (Hrsg.: J. A. Gladysz); f) *Top. Catal.* **1999**, *7* (Hrsg.: T. J. Marks, J. C. Stevens), zit. Lit.; g) *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128* (Hrsg.: R. F. Jordan), zit. Lit.; h) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 144; i) M. J. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, *255*, zit. Lit.; j) H. H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; k) T. Simonazzi, A. Nicola, M. Aglietto, G. Ruggeri in *Comprehensive Polymer Science* (Hrsg.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, Oxford, **1992**, First Supplement, Kap. 7.
- [14] Boran-funktionalisierte Comonomere: a) G. Fan, J.-Y. Dong, Z. Wang, T. C. Chung, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 539; b) J.-Y. Dong, E. Manias, T. C. Chung, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3439; c) T. C. Chung, D. Rhubright, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2019.
- [15] Phosphine: a) A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6311; b) A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12764.
- [16] Amine: S. B. Amin, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10102.
- [17] Hydrosilylierung: a) Y. Horino, T. Livinghouse, *Organometallics* **2004**, *23*, 12; b) G. A. Molander, C. P. Corrette, *Organometallics* **1998**, *17*, 5504; c) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Muhle, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 181; d) P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157; e) G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347; f) T. Sakakura, H. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 40.
- [18] Olefininsertion in M-R-Bindungen: a) P. G. Belelli, N. J. Castellani, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 52; b) G. Lanza, I. L. Fragala, T. J. Marks, *Organometallics* **2001**, *20*, 4006; c) F. Bernardi, A. Bottini, G. P. Mischione, *Organometallics* **1998**, *17*, 16; d) H. J. Heeres, J. Renkema, M. Booji, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1988**, *7*, 2495; e) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51; f) H. Mauermann, T. J. Marks, *Organometallics* **1985**, *4*, 200; g) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- [19] Bindungsenthalpien: a) W. A. King, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 343; b) S. P. Nolan, M. Porchia, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 1450; c) S. P. Nolan, D. Stern, D. Hedden, T. J. Marks, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *428*, 159; d) S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844; e) H. A. Skinner, G. Pilcher in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, Chichester, **1982**, Kap. 2; f) H. Goldwhite, *Introduction to Phosphorus Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1981**.
- [20] M-C/Si-H-Umlagerung: a) L. Jia, J. Zhao, E. Ding, W. W. Brennessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2608; b) F. Gauvin, J. F. Harrod, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363; c) P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157; e) X. Yang, L. Jia, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3392; f) C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 2543.
- [21] Hydroborierung: a) G. A. Molander, D. Pfeiffer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 361; b) E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 121; c) K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220.
- [22] D. A. Armitage in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G., Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 9.1.
- [23] Hydrophosphinierung: a) A. M. Kawaoka, M. R. Douglass, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4630; b) M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221; c) M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1824.
- [24] A. Motta, I. L. Fragala, T. J. Marks, *Organometallics* **2005**, *24*, 4995.
- [25] Eine Übersicht über die Organolanthanoid-katalysierte Hydroaminierung: S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.
- [26] A. Motta, G. Lanza, I. L. Fragala, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 4097.
- [27] Kettenübertragungswege bei der Olefinpolymerisation: a) G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4524, zit. Lit.; b) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253, zit. Lit.
- [28] Theoretische Untersuchungen zur σ -Bindungsmetathese: a) L. Perrin, O. Eisenstein, L. Maron, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 549; b) P. Hunt, *Dalton Trans.* **2007**, 1743; c) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4355; d) O. Eisenstein, L. Maron, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 190; e) L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1036; f) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 115; g) T. Ziegler, E. Folga, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 57; h) E. Folga, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 333.
- [29] Organosilane in der organischen Synthese: a) *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, Vols. 1, 2, 4, 5 (Hrsg.: A. R. Katritzky, R. J. Taylor), Elsevier, Boston, **2005**; b) *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vols. 1–5 (Hrsg.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Pergamon, New York, **1995**; c) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vols. 2, 6, 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon,

- New York, **1991**; d) S. E. Thomas, *Organic Synthesis: The Roles of Boron and Silicon*, Oxford University Press, New York, **1991**; e) E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, Boston, **1981**.
- [30] Polymerisation von funktionalisierten und sterisch gehinderten Monomeren durch mehrkernige Organo-Gruppe-4-Element-Katalysatoren: a) H. Li, T. J. Marks, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 15295; b) H. Li, L. Li, D. J. Schwartz, M. V. Metz, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14756; c) N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542; d) H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788; e) G. P. Abramo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13966.
- [31] Übersichten zur dehydrierenden Kupplung von Silanen: a) H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351; b) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
- [32] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021.
- [33] Organozink-Kettenübertragung: a) D. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714; b) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701; c) M. Mitani, J.-I. Mohri, R. Furuyama, S. Ishii, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 238.
- [34] Organomagnesium-Kettenübertragung: a) P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, *Polymer* **2007**, *48*, 4609; b) T. Chenal, X. Olonde, J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, A. Mortreux, *Polymer* **2007**, *48*, 1844; c) J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3773; d) S. Bogaert, T. Chenal, A. Mortreux, J.-F. Carpentier, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *190*, 207.
- [35] Thiophen-Kettenübertragung: S. N. Ringelberg, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6082.