

Katalytische Copolymerisation von polaren Vinylmonomeren $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}^{**}$

Andreas Berkefeld und Stefan Mecking*

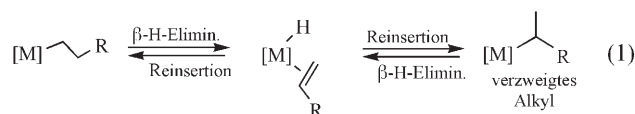
Copolymerisation · Homogene Katalyse · Palladium · Polymere · Polyolefine

Professor Maurice Brookhart
zum 65. Geburtstag gewidmet

Von allen Polymerisationsmethoden bietet die katalytische Polymerisation die vielseitigsten Möglichkeiten zur Mikrostrukturkontrolle. Dabei kann die Stereoregularität der Monomerinsertion, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung ebenso wie der Einbau und die Sequenz von Comonomeren über die Katalysatorstruktur gesteuert werden.^[1] Die katalytische Polymerisation ist die bedeutendste Methode zur Herstellung von Polyolefinen, die in großen Mengen von etwa 100 Millionen Tonnen jährlich produziert werden. Beispiele für solche Materialien sind hochdichte Polyethylene (HDPEs) oder isotaktisches Polypropylen. Bei diesen handelt es sich um reine Kohlenwasserstoffe ohne funktionelle heteroatomhaltige Gruppen wie z. B. Estergruppierungen.

Die Katalysatoren, die in der industriellen Polyolefinproduktion zum Einsatz kommen, beruhen auf frühen Übergangsmetallen wie Ti, Zr, Cr oder V. Wegen ihrer hohen Oxophilie gehen die polymerisationsaktiven Metallzentren starke Wechselwirkungen sowohl mit sauerstoffhaltigen als auch stickstoffhaltigen Gruppen ein, was sie für Insertionspolymerisationen desaktiviert. Zur Homo- und Copolymerisation von Vinylmonomeren mit polaren Substituenten ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$) – die häufigsten Vertreter sind Vinylacetat (VA), Acrylate und Acrylnitril (AN) – werden deshalb andere Methoden als die Insertionspolymerisation genutzt: Für gewöhnlich wendet man radikalische Polymerisationen an. Polyolefine mit polaren Gruppen werden im industriellen Maßstab in Form von Ethylen-VA-Copolymeren durch radikalische Hochdruckpolymerisation hergestellt. Seit den Entdeckungen von Ziegler^[2] und Natta^[3] ist die katalytische Copolymerisation von polar substituierten Vinylmonomeren $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ eine Herausforderung. Der Einbau solcher Monomere in Polyolefine ist jedoch von großem Interesse, z. B. um Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen, etwa von Metallen, zu erhöhen oder um die Stabilität gegenüber Kohlenwasserstoffsolventien zu erhöhen.

Ein bedeutender Fortschritt waren Mitte der 1990er Jahre die Untersuchungen von Brookhart und Mitarbeitern zur Olefinpolymerisation mit kationischen Ni^{II} - und Pd^{II} -Diiminokomplexen.^[4–7] Verglichen mit den oben erwähnten Komplexen früher Übergangsmetalle sind diese Komplexe später Übergangsmetalle deutlich weniger oxophil. Damit gelang es zum ersten Mal, die Copolymerisation von Ethylen oder 1-Olefinen mit Acrylaten katalytisch auszuführen.^[7] Die Pd^{II} -Komplexe haben die Fähigkeit, entlang der wachsenden Polymerkette zu wandern („chain walking“) [Gl. (1)],^[4,8] so dass hoch verzweigte, amorphe Polyethylene erhalten werden, in denen die Acrylat-Wiederholeinheiten hauptsächlich an den Enden der Verzweigungen lokalisiert sind (siehe auch Schema 2).^[9]

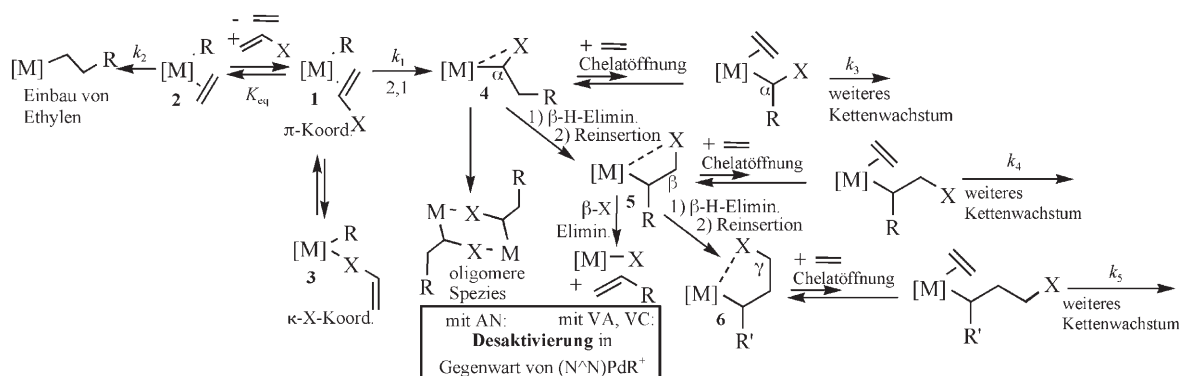


Andere gebräuchliche Comonomere wie VA, AN und Vinylchlorid (VC) konnten mithilfe dieser kationischen Komplexe jedoch nicht copolymerisiert werden. In jüngster Zeit wurden nun bedeutende Fortschritte mit neutralen Pd^{II} -Katalysatoren erzielt, die in diesem Highlight vorgestellt werden. Um diese Befunde in den Kontext zu stellen, ist es hilfreich, die besonderen Herausforderungen bei der Copolymerisation von apolar und polar substituierten Olefinen zu betrachten (Schema 1). Die wurden durch Tieftemperatur-NMR-Studien beleuchtet, in denen im Detail aufgeklärt wurde, wie die kationische Spezies (N^+PdMe^+) mit diesen Monomeren reagiert.^[10]

Allgemein muss der Insertion eines Olefins $\text{CH}_2=\text{CHX}$ in die Polymerkette die π -Koordination der olefinischen Doppelbindung vorausgehen (Bildung von **1**). Diese konkurriert mit der κ -Koordination des X-Substituenten (Bildung von **3**) und mit der Koordination des apolaren Olefins (Bildung von **2**). Die apolaren Olefine bilden generell stärkere π -Bindungen als die polar substituierten (K_{eq}), da sie über stärkere σ -Donoreigenschaften verfügen. Dies kann zu einem gewissen Maße durch die höhere Geschwindigkeit der migratorischen Insertion des elektronenarmen polar substituierten Olefins $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ausgeglichen werden (k_1 vs. k_2). In der Copolymerisation von Ethylen mit Methylacrylat (MA) bestimmt

[*] Dipl.-Chem. A. Berkefeld, Prof. Dr. S. Mecking
Lehrstuhl für Chemische Materialwissenschaft
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
Fax: (+49) 7531-88-5152
E-Mail: stefan.mecking@uni-konstanz.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-konstanz.de/agmeck/>

[**] S.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie.



Schema 1. Reaktionsschritte bei der Copolymerisation von Ethylen und polar substituierten Olefinen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$.

das Wechselspiel dieser Faktoren die Zusammensetzung des Copolymers. Eine signifikante $\kappa\text{-X}$ -Koordination (**3**) wurde bei den oben genannten Monomeren nur im Fall von AN beobachtet. Die $\kappa\text{-N}$ -Koordination der Nitrilgruppe ist gegenüber der π -Koordination der Doppelbindung (**1**) stark bevorzugt. Die π -Koordination kann zwar nicht direkt beobachtet werden, tritt aber offensichtlich in einem genügenden Ausmaß auf, dass der AN-Einbau stattfinden kann. Untersuchungen zur Reaktion von VA mit der Nickelspezies $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{NiMe}^+$ belegen, dass die $\kappa\text{-X}$ -Koordination bei diesem elektrophileren Metallzentrum erwartungsgemäß stärker ausgeprägt ist: $\kappa\text{-O}$ - und π -Koordination werden in ungefähr gleichen Anteilen beobachtet.

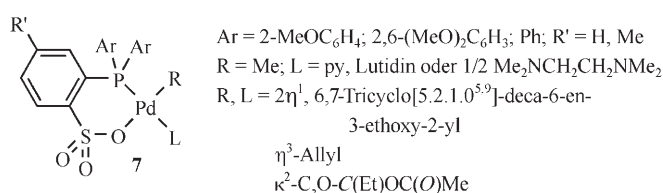
Die migratorische 2,1-Insertion ergibt eine Alkylspezies mit der X-Gruppierung am α -Kohlenstoffatom (**4**). Verglichen mit unsubstituierten Alkylen kann die Reaktivität dieser Spezies in anschließenden Insertionsreaktionen (k_3) vermindert sein, wie es bei Produkten von VA- und VC-Insertionen gefunden wurde.^[11] β -Hydrid-Eliminierung, Olefinrotation und Reinsertion [siehe Gl. (1)] ergeben ein Chelat **5**, das gegenüber **4** um ein Kohlenstoffatom erweitert ist und die X-Gruppierung am β -Kohlenstoffatom trägt (ein ähnliches $\beta\text{-X}$ -substituiertes Produkt entsteht auch direkt aus der seltener auftretenden 1,2-Insertion in **1**). Es wurde gefunden, dass VA- ($\text{X} = \text{OAc}$) und VC-Chelate ($\text{X} = \text{Cl}$) gegenüber der Eliminierung der $\beta\text{-X}$ -Gruppe anfällig sind. Eine Triebkraft dieser Zersetzungsroute ist wahrscheinlich die hohe Stabilität der resultierenden M-O- bzw. M-Cl-Bindung. Eine weitere Sequenz aus β -Hydrid-Eliminierung, Olefinrotation und Reinsertion ergibt eine Alkylspezies mit der X-Gruppierung am γ -Kohlenstoffatom, **6**.

In den Spezies **4–6** kann die X-Gruppe chelatisierend an das Metallzentrum koordinieren. Beispiele sind der fünfgliedrige Chelatkomplex $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-CH}(\text{Et})(\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_3)\}]^+$ (**4**), der durch migratorische Insertion von VA in eine Pd-Me-Bindung gebildet wird, oder der sechsgliedrige Chelatkomplex $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-(CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{OMe}\}]^+$ (**6**), der das thermodynamisch bevorzugte Endprodukt der MA-Insertion mit nachfolgenden Umlagerungen ist. Für ein weiteres Kettenwachstum ist es erforderlich, dass das Olefin den Chelating durch Koordination am Metallzentrum öffnet. In den beiden genannten Beispielen kann die Chelatöffnung bei niedrigen Temperaturen direkt beobachtet werden, während

bei Raumtemperatur das Gleichgewicht deutlich auf der Seite des Chelatkomplexes liegt, der tatsächlich auch der Ruhezustand des Katalysators bei der Ethylen-MA-Copolymerisation ist. Im Fall von AN lagert sich **4** in oligomere Spezies um, die wegen der stark koordinierenden Nitrilgruppen recht stabil sind und keine weitere Reaktion mit AN oder Ethylen eingehen.

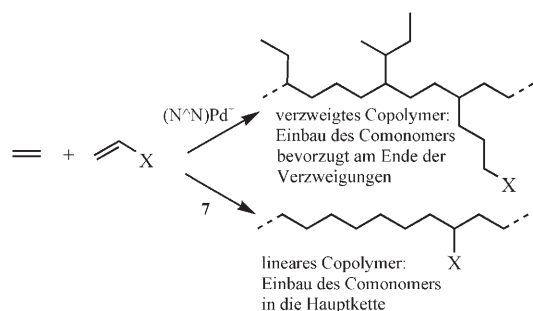
Es ist offensichtlich, dass für die Polymerisation von polaren Monomeren – und insbesondere von „schwierigen“ Spezies wie VA oder AN – eine passend abgestimmte Elektrophilie des Metallzentrums erforderlich ist. Auf der einen Seite wird eine zu hohe Elektrophilie zu einer unerwünschten $\kappa\text{-X}$ -Koordination des funktionellen Monomers und zur Bildung von stabilen Chelaten oder davon abgeleiteten Oligomeren führen, die gegen weitere Reaktionen inert sind. Auf der anderen Seite hat eine zu niedrige Elektrophilie ganz allgemein eine geringe Reaktivität der Olefininsertionen zur Folge.^[12] Außerdem ist es zwingend geboten, $\beta\text{-X}$ -Eliminierungen und die damit verbundene Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies zu unterdrücken.

Die Pd-Komplexe **7** sind hoch interessante Katalysatorsysteme, deren vielseitige Eigenschaften erst kürzlich aufge-



zeigt wurden. Formal handelt es sich um neutrale Pd^{II}-Komplexe, allerdings sollte die Sulfonatgruppe, die ein relativ schwacher Elektronendonator ist, zu einer vergleichsweise hohen Elektrophilie gegenüber anderen neutralen Pd^{II}-Komplexen führen, welche allgemein sehr geringe Aktivitäten in Olefininsertionspolymerisationen oder -oligomerisierungen zeigen.^[13] Wie erstmals durch Drent et al. berichtet wurde, katalysieren Komplexe des Typs **7** die Copolymerisation von Ethylen mit MA.^[14] Die Autoren verwendeten einen Katalysator, der in situ durch Reaktion von *o*-sulfoiertem Phosphan Ar₂PC₆H₄SO₃H mit [Pd⁰(Dibenzylidenaceton)_x] herge-

stellt wurde. Dieser liefert bemerkenswerterweise ein lineares Ethylen-MA-Copolymer (Schema 2; bei der Homopolymerisation von Ethylen wird ein lineares Polyethylen gebildet).^[9]



Schema 2. Mikrostruktur von Ethylen-(H₂C=CHX)-Copolymeren.

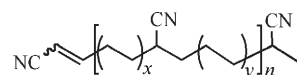
Theoretische Studien implizieren, dass das Ausbleiben einer Kettenwanderung [Gl. (1)] auf eine verglichen mit den kationischen Pd-Diiminkomplexen erhöhte Aktivierungsbarriere für die β -Hydrid-Eliminierung zurückzuführen ist.^[15] In einer typischen Umsetzung verlief die Polymerisation bei 80 °C und 30 atm Ethylen-Druck über 15 h mit einer mittleren Aktivität von 160 TO h⁻¹ (TO = Mol umgesetztes Monomer pro Mol Metall in der Reaktionsmischung). Es wurde ein lineares Copolymer mit einem Acrylatanteil von 13 Mol-% und einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 1.3 \times 10^4$ g mol⁻¹ (M_w/M_n 1.6) erhalten. Die beiden Comonomere liegen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in ungefähr gleichen Konzentrationen im Reaktionsgemisch vor, was in Anbetracht der Copolymerzusammensetzung bedeutet, dass Ethylen bevorzugt gegenüber MA in die Polymerkette eingebaut wird. Die Copolymerisation ist langsamer als die Homopolymerisation des Ethylens, und mit steigendem Acrylatanteil sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dies liegt daran, dass eine Insertion (von Ethylen), die unmittelbar auf eine Acrylatinserktion folgt, relativ langsam ist. Mögliche Ursachen sind die notwendige Chelatöffnung (von **4**) und eine höhere Aktivierungsbarriere für die Insertion in eine Alkylspezies mit einem elektronenziehenden Substituenten in α -Stellung. Eine Analyse der Endgruppen belegt, dass Kettenübertragung bevorzugt nach einer Acrylatinserktion stattfindet.

Katalysatoren, die *o*-Methoxy-substituierte Arylgruppen am Phosphoratom des Liganden tragen, erzielen höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten als Komplexe mit unsubstituierten Phenylgruppen (Ar = Ph). Es wurde vorgeschlagen, dass eine schwache zeitweilige Wechselwirkung der OMe-Gruppe mit dem Metallzentrum die Verdrängung des koordinierten Lewis-basischen Comonomers unterstützen könnte.^[16]

Die Synthese und Strukturanalyse der Komplexe **7**,^[14c,17,21,25c,26,27] die Einkomponenten-Katalysatorvorstufen sind, bestätigen die chelatbildende κ^2 -P,O-Koordinationsweise des sulfonierten Phosphans. Obwohl Sulfonate gewöhnlich schwach an Pd^{II} koordinieren,^[18] unterliegen die Chelate **7** selbst in Gegenwart von überschüssigem Acetonitril oder Pyridin keiner Ligandenverdrängung.

Polymerisationen mit **7** können auch in wässrigen Systemen ausgeführt werden und ergeben Polymerlatices, d. h. kolloidal stabile wässrige Dispersionen von submikrometergroßen Polymerpartikeln. Polyacrylat- und VA-basierende Dispersionen, die durch radikalische Polymerisation erzeugt werden, finden breite Anwendung für umweltfreundliche Beschichtungen und Farben. Katalytische Polymerisationen in wässrigen Emulsionen ermöglichen den Zugang zu speziellen Dispersionen, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind; ein Beispiel sind Polyolefinedispersionen.^[19] Bei solchen Dispersionen kann der Einbau von polar substituierten Monomeren erwünscht sein, um die Adhäsion von Beschichtungen an polare Oberflächen und die kolloidale Stabilität der Dispersionen zu verstärken. Mit Katalysatoren wie **7** kann die katalytische Copolymerisation von Ethylen und MA in wässriger Emulsion unter Bildung von kolloidal stabilen Ethylen-MA-Copolymerlatices erfolgen.^[20] Zum Beispiel wurde über eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 4.5 Gew.-% eines niedermolekularen Copolymers ($M_n = 5 \times 10^3$ g mol⁻¹) mit 2.7 Mol-% MA-Anteil berichtet, das mit einer mittleren Katalysatoraktivität von 440 TO h⁻¹ gebildet wird.

Kürzlich wurde berichtet, dass die Komplexe **7** auch Copolymerisationen der als schwierig geltenden Monomere AN und VA katalysieren. Zum Beispiel führt die Umsetzung von Ethylen mit AN in Gegenwart von **7** zur Bildung eines Copolymers.^[21] Die Reaktion ist relativ langsam – die mittlere



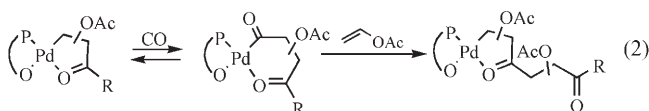
Aktivität beträgt etwa 10 TO h⁻¹ unter typischen Reaktionsbedingungen (100 °C; 30 atm Ethylen-Druck; 120 h) –, ist aber katalytisch. Mit steigender Konzentration von AN in der Reaktionsmischung erhöht sich der Anteil an AN im Polymer, und die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt. Ursache dieser Verlangsamung ist sehr wahrscheinlich die κ -X-Koordination (X = CN) von freiem und/oder in die Polymerkette eingebautem AN. Die gebildeten niedermolekularen Polymere ($M_n = 10^3$ – 10^4 g mol⁻¹) enthielten bis zu 9 Mol-% AN. Diese liegen zu etwa gleichen Anteilen als in die Hauptkette eingebaute AN-Einheiten und als von AN abgeleitete Endgruppen vor. Kettenübertragung findet offenbar bevorzugt nach dem Einbau eines AN-Monomers statt, sodass ein höherer Comonomer-Anteil im Polymer zu einem geringeren Molekulargewicht führt. Der Einbau von AN-Monomeren ist auch der bevorzugte Weg für die Initiierung einer neuen Kette.

Die Komplexe **7** sind außerdem in der Lage, die Copolymerisation von Alkylvinylethern (VE) mit Ethylen zu katalysieren.^[22] Was ihr Copolymerisationsverhalten betrifft, unterscheiden sich diese elektronenreichen funktionalisierten Monomere in einigen entscheidenden Punkten von den oben diskutierten elektronenarmen Monomeren. Mit (N^N)PdMe⁺ wurden eine rasche kationische Polymerisation von VE sowie die Zersetzung des Katalysators beobachtet.^[10g] Mit Komplexen vom Typ **7** wurden lineare Copolymere mit

z. B. 2 Mol-% VE und einem Molekulargewicht von $M_n = 5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ mit einer mittleren Katalysatoraktivität von 350 TO h^{-1} erhalten. Auch hier kommt es nach dem Einbau des funktionalisierten Comonomers bevorzugt zur Kettenübertragung, es werden aber auch VE-Wiederholeinheiten in die Hauptkette eingebaut. Die Ethylen-VE-Copolymere können durch Folgereaktionen in HO- oder Br-substituierte lineare Polyethylene überführt werden.

Eine katalytische Polymerisation von VA durch **7** wurde in Form der Copolymerisation mit Kohlenmonoxid realisiert. Die Copolymerisation von apolaren Olefinen, insbesondere von Ethylen, mit CO durch kationische Pd^{II} -Diphosphankomplexe wurde ausführlich untersucht.^[23] Bei hohen Katalysatoraktivitäten von bis zu 10^5 TO h^{-1} werden perfekt alternierende Copolymere $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}]_n$ erhalten. Die streng alternierende Struktur ist darauf zurückzuführen, dass CO sehr viel stärker an das Metallzentrum bindet als das Olefin und dementsprechend CO bevorzugt in die $\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)R}$ -Gruppe eingebaut wird, während ein doppelter CO-Einbau thermodynamisch ungünstig ist. Der Einbau von polar substituierten Olefinen gelingt bei der Terpolymerisation von CO mit Ethylen und MA oder VA unter Bildung von alternierenden Olefin-CO-Terpolymeren. Der Einbau von Ethylen ist gegenüber dem des elektronenarmen Olefins bevorzugt, und es wurden Anteile von 8 Mol-% (MA) und 1.5 Mol-% (VA) beschrieben.^[24] Mit **7** werden hingegen nichtalternierende Ethylen-CO-Copolymere $[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{C(O)}]_n$ ($x \geq 1$) erhalten, die benachbarte Ethylen-Wiederholeinheiten aufweisen.^[25] Dies bedingt, dass das Ethylen ausreichend stark an das Metallzentrum koordiniert, um intermediär gebildete Chelate $[(\text{P}^{\text{O}})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)R}\}]$ zu öffnen. Eine weitere Bedingung ist, dass die Pd-Alkyl-Spezies, die aus diesem Ethylen-Einbau resultiert, wenig anfällig für β -Hydrid-Eliminierung ist.

Die Umsetzung von VA mit CO in Gegenwart von **7** verläuft unter alternierendem Einbau der beiden Monomere unter Bildung eines alternierenden Copolymers [Gl. (2)].^[26]



Die Reaktion ist relativ langsam mit typischen Katalysatoraktivitäten von 20 TO h^{-1} (70°C ; 60 atm CO ; 20 h). Die Copolymere weisen Molekulargewicht von $M_n = 4 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ (M_w/M_n 1.4) auf. Offenbar ist das relative Bindungsvermögen selbst des elektronenarmen Olefins VA hoch genug, um die vermutlich auftretenden Chelate $[(\text{P}^{\text{O}})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-C(O)CH(OAc)CH}_2\text{C(O)R}\}]$ zu öffnen. Zu bemerken ist, dass verschiedene der oben diskutierten Probleme, die bei der Copolymerisation von apolaren Olefinen mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ auftreten (Scheme 1), nicht auf alternierende Olefin-CO-Copolymerisationen zutreffen.

Bezüglich der Regiochemie des $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ -Einbaus bei den oben besprochenen Copolymerisationen mit **7** haben Endgruppenanalysen der Ethylen-MA-, Ethylen-AN- und VA-CO-Copolymere sowie Untersuchungen zum VA-Einbau

in Pd-Me-Bindungen ergeben, dass die 2,1-Insertion bevorzugt ist. Dies suggeriert, dass diese – ähnlich wie bei Polymerisationen mit den kationischen Diimin-Komplexen (Schema 1) – auch die bevorzugte Insertionsweise beim Kettenwachstum ist.

Weitere Optimierungen der Struktur der Katalysatorvorstufen **7** führten zu deutlich erhöhten Aktivitäten und Molekulargewichten der Polymere in der Ethylenpolymerisation. Mit sperrigen Arylgruppen am Phosphandonor und einem schwach koordinierenden tertiären Amin als labilem Liganden **L** ($\text{Ar} = 2\text{-(2-Methoxyphenyl)phenyl}$; $\text{L} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{NMe}_2$) verlief die Homopolymerisation von Ethylen bei 100°C mit einer mittleren Katalysatoraktivität von $7 \times 10^5 \text{ TO h}^{-1}$ in einem einstündigen Polymerisationsexperiment. Ein lineares Polyethylen mit $M_n = 1.4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ (M_w/M_n 3.0) wurde erhalten. In einem typischen Copolymerisationsexperiment mit diesem Katalysator wurde ein Ethylen-MA-Copolymer mit 6 Mol-% MA und $M_n = 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ bei einer mittleren Katalysatoraktivität von $7 \times 10^2 \text{ TO h}^{-1}$ gebildet.^[27]

Ein Vergleich der Polymerisationen mit **7** und mit kationischen Pd^{II} -Diiminkatalysatoren ($\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PdR}^+$ ist aufschlussreich: 1) Mit **7** werden lineare (teilkristalline) Polymere erhalten, während $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PdR}^+$ hoch verzweigte, amorphe Polymere ergibt. Dies liegt daran, dass mit **7** die β -Hydrid-Eliminierung langsamer ist als das Kettenwachstum. 2) Bei den weniger elektrophilen Komplexen **7** ist die κ -X-Koordination weniger ausgeprägt. 3) Andererseits weisen die verfügbaren Daten darauf hin, dass die Geschwindigkeit der eigentlichen Olefin-Insertion bei den elektrophileren kationischen $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PdR}^+$ -Komplexen höher ist. Wegen der höheren Temperaturstabilität von **7** besteht aber die Möglichkeit, dies durch höhere Polymerisationstemperaturen auszugleichen. 4) Bei den bisher beschriebenen Copolymerisationen von Ethylen mit MA wurden in Gegenwart von **7** und von $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PdR}^+$ vergleichbare Molekulargewichte und Katalysatoraktivitäten beobachtet. 5) Möglicherweise fördert ein relativ geringerer Unterschied der Bindungsstärke von Olefin und dem stärker koordinierenden CO in **7** im Vergleich zu den kationischen Komplexen die CO-VA- und die nicht alternierende Ethylen-CO-Copolymerisation.

Zusammengefasst ermöglichen neutrale Phosphanylsulfonat-Pd^{II}-Chelatkomplexe **7** bemerkenswerte Fortschritte in der katalytischen Copolymerisation von apolaren Olefinen und polar substituierten Vinylmonomeren $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$. Das bislang vielleicht eindrucksvollste Beispiel ist die katalytische Copolymerisation von Ethylen mit AN. Die bisher erzielten Katalysatoraktivitäten sind aufgrund der niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeiten sehr niedrig. Ein Ansatz könnte es sein, die Olefin-Insertion in **7** oder verwandte Systeme zu beschleunigen, möglicherweise durch Einstellung der sterischen Verhältnisse des Metallzentrums.

Online veröffentlicht am 22. Februar 2008

- [1] a) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**; b) R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289–327.
- [2] a) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DE 973626, **1953**; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew.*

- Chem.* **1955**, 67, 426; c) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547.
- [3] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708–1710.
- [4] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414–6415.
- [5] Übersichten: a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169–1203; b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283–315; c) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 550–557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 534–540; d) S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 325–351; e) Z. Guan, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3086–3092; f) L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479–1493.
- [6] Frühere Arbeiten über Ni^{II} -Katalysatoren für die Oligomerisierung und Polymerisation von polaren Verbindungen: a) W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 850–853; b) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123–134.
- [7] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267–268; b) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888–899.
- [8] Siehe auch: a) V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 982–984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1001–1003; b) Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, 283, 2059–2062.
- [9] Polymerisationen mit $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{NiR}^+$ können lineare Ethylen-MA-Copolymere ergeben. Die Reaktion ist langsam und erfordert hohe Temperaturen, vermutlich wegen der Bildung der recht stabilen Chelate **4** als Intermediate: a) L. Johnson, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, E. McCord, S. McLain, C. Radzewich, Z. Yin, L. Wang, Y. Wang, M. Brookhart, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2002**, 86, 319; b) L. Johnson, L. Wang, S. McLain, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, K. Kunitsky, W. Marshall, E. McCord, C. Radzewich, A. Rinehart, K. J. Sweetman, Y. Wang, Z. Yin, M. Brookhart, *ACS Symp. Ser.* **2003**, 857, 131–142.
- [10] a) S. R. Foley, R. A. Stockland, H. Shen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4350–4361; b) B. S. Williams, M. D. Leatherman, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5132–5146; c) F. Wu, S. R. Foley, C. T. Burns, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1841–1853; siehe auch: d) L. F. Groux, T. Weiss, D. N. Reddy, P. A. Chase, W. E. Piers, T. Ziegler, M. Parvez, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1854–1869; e) H. W. Boone, P. S. Athey, M. J. Mullins, D. Philipp, R. Muller, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8790–8791; f) W. Li, X. Zhang, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12246–12247; g) S. Luo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12072–12073; h) D. M. Philipp, R. P. Muller, W. A. Goddard, J. Storer, M. McAdon, M. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10198–10210; i) C. S. Popeney, D. H. Camacho, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10062–10063.
- [11] a) S. R. Foley, H. Shen, U. A. Qadeer, R. F. Jordan, *Organometallics* **2004**, 23, 600–609; siehe auch: b) T. Fujita, K. Nakano, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1968–1975.
- [12] M. J. Szabo, R. F. Jordan, A. Michalak, W. E. Piers, T. Weiss, S.-Y. Yang, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, 23, 5565–5572.
- [13] G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1632–1634.
- [14] a) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 744–745; siehe auch: b) E. Drent, D. H. L. Pello, W. W. Jager (Montell), Eur. Pat. 589527 B1, **1994**; c) T. Kochi, K. Yoshimura, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2006**, 25–27.
- [15] A. Haras, G. D. W. Anderson, A. Michalak, B. Rieger, T. Ziegler, *Organometallics* **2006**, 25, 4491–4497.
- [16] Eine Steigerung der Aktivität der katalytisch aktiven Spezies durch das Einführen von *o*-Methoxysubstituenten wurde bereits bei der alternierenden Copolymerisation von Ethylen mit CO durch kationische Pd^{II} -Diphosphankomplexe beobachtet: J. A. van Doorn, R. L. Wife, EP296687B1, **1994**.
- [17] S. Liu, S. Borkar, D. Newsham, H. Yennawar, A. Sen, *Organometallics* **2007**, 26, 210–216.
- [18] B. A. Markies, K. A. N. Verkerk, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1317–1319.
- [19] a) F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3112–3115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3020–3022; b) R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, 34, 2022–2026; Übersichten: c) S. Mecking, *Colloid Polym. Sci.* **2007**, 285, 605–619; d) S. Z. D. Cheng, *Nature* **2007**, 448, 1006–1007.
- [20] J. P. Claverie, B. L. Goodall, K. M. Skupov, P. R. Marella, J. Hobbs, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2007**, 48, 191–192.
- [21] T. Kochi, S. Noda, K. Yoshimura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8948–8949.
- [22] S. Luo, J. Vela, G. R. Lief, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8946–8947.
- [23] Übersichten: a) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 303–310; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681; Studien zum Mechanismus: c) F. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4746–4764.
- [24] a) E. Drent (Shell), EP 251373 B1, **1992**; b) verwandte Studien zum Mechanismus der Acrylat-Insertion in kationische Pd^{II} -Acyl-Komplexe: P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2989–2992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2867–2870.
- [25] a) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 964–965; b) E. Drent, D. H. L. Pello (Shell), EP632084B1, **1995**; c) A. K. Hearley, R. J. Nowack, B. Rieger, *Organometallics* **2005**, 24, 2755–2763; d) A. Haras, A. Michalak, B. Rieger, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8765–8774; e) D. K. Newsham, S. Borkar, A. Sen, D. M. Conner, B. L. Goodall, *Organometallics* **2007**, 26, 3636–3638.
- [26] T. Kochi, A. Nakamura, H. Ida, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7770–7771.
- [27] K. M. Skupov, P. R. Marella, M. Simard, G. P. A. Yap, N. Allen, D. Conner, B. L. Goodall, J. P. Claverie, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 2033–2038.