

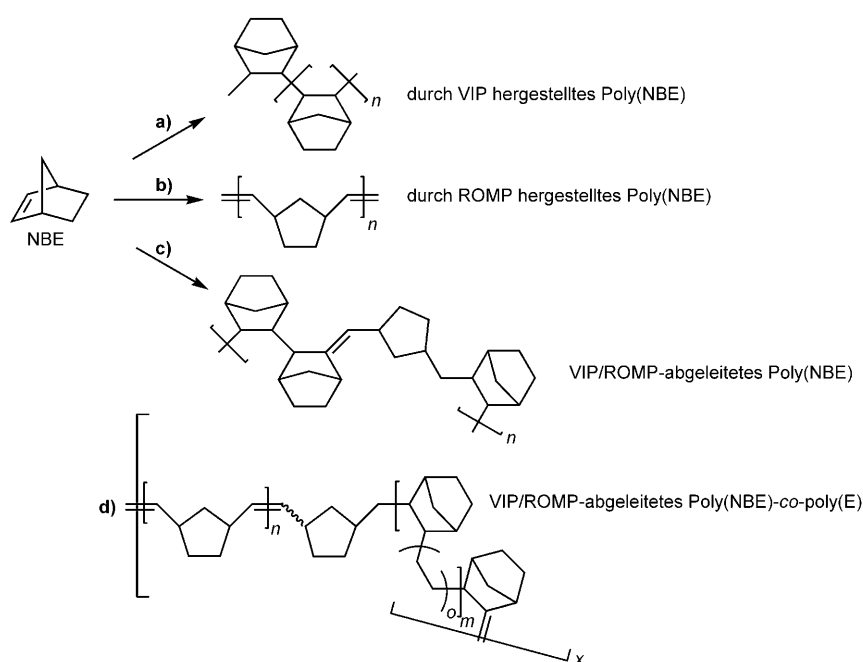
Ein Katalysator für die Tandem-Ringöffnungsmetathesepolymerisation/Vylininsertionspolymerisation**

Michael R. Buchmeiser,* Sebnem Camadanli, Dongren Wang, Yuanlin Zou, Ulrich Decker, Christa Kühnel und Ingrid Reinhardt

Professor Walter Kaminsky zum 70. Geburtstag gewidmet

Sowohl die Vylininsertionspolymerisation (VIP) von Olefinen^[1–7] als auch die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) von Cycloolefinen^[8,9] sind etablierte Polymerisationsverfahren. Beide basieren auf der Insertion eines Monomers zwischen ein Übergangsmetall(ion) und eine wachsende Polymerkette. VIP und ROMP stehen zueinander in Beziehung, weil kationische, VIP-aktive Katalysatoren durch eine einfache α -H-Eliminierung in ROMP-aktive Spezies überführt werden können. Die Rückreaktion, d. h. die α -Addition eines Protons an ein Metallalkylen-Intermediat unter Bildung einer kationischen, VIP-aktiven Spezies, dagegen ist vergleichsweise schwer kontrolliert zu realisieren.

Dass in Polyolefinen, z. B. in Poly(NBE) (NBE = Norborn-2-en), sowohl Strukturen, die durch VIP entstanden sind (Schema 1 a), als auch solche, die durch ROMP gebildet wurden (Schema 1 b), auftreten, wurde schon sehr früh beobachtet und bereitete den Weg für die Identifizierung und das Verständnis metathesebasierter Prozesse.^[10,11] Allerdings konnte damals das gleichzeitige Vorhandensein beider Strukturen, d. h. der ROMP- und der VIP-abgeleiteten Repetiereinheiten, innerhalb derselben Polymerkette nicht eindeutig nachgewiesen werden.^[10–14] Vielmehr wurde wegen der hohen Kristallinität der Polymere die Bildung zweier verschiedener Polymere, d. h. eines VIP- und eines ROMP-abgeleiteten Polymers,



Schema 1. Unterschiedliche Arten von Poly(NBE) und Poly(NBE)-co-PE, hergestellt mittels VIP, ROMP und VIP/ROMP sowie Struktur des Zielcopolymers.

diskutiert. So gelang es erst Farina et al. zu einem späteren Zeitpunkt, ROMP- und VIP-abgeleitete Strukturen innerhalb einer einzigen Poly(NBE)-Kette, hergestellt mit Mo- und Re-basierten Initiatoren, eindeutig nachzuweisen^[15,16] und die charakteristischen Signale der quartären Kohlenstoffatome und der Methylengruppen in VIP-/ROMP-abgeleitetem Poly(NBE) (Schema 1 c) zweifelsfrei zuzuordnen.

Die Struktur dieses Polymers kann nur durch einen reversiblen α -Eliminierungs/ α -Additionsprozess erklärt werden, der es ermöglicht, dass VIP und ROMP innerhalb derselben Polymerkette ablaufen. Bedenkt man den Zusammenhang zwischen VIP und ROMP, ist bereits ein einziger Wechsel zwischen ihnen, der zu einem AB-Diblockcopolymer führt, interessant. So berichteten Grubbs et al. über ein Titanacyclobutan mit ROMP-Aktivität für NBE, das durch Zusatz eines Alkohols und nach Aktivierung mit Et_2AlCl in eine kationische Spezies überführt werden konnte, die in der VIP von Ethylen (E) aktiv war, was die Herstellung von Poly(NBE)_{ROMP}-*b*-poly(E) erlaubte.^[17] Kaminsky et al. gelang ein kontrollierter Wechsel von einer VIP-aktiven zu einer ROMP-aktiven Spezies, welche die Herstellung von Poly-

[*] Prof. Dr. M. R. Buchmeiser, Dr. D. Wang
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie
Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-3940-185
E-Mail: michael.buchmeiser@ipoc.uni-stuttgart.de

Dr. S. Camadanli, Dr. Y. Zou, Dr. U. Decker, C. Kühnel, I. Reinhardt
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Wissenschaftsgemeinschaft Wilhelm Gottfried Leibniz (WGL), die Bundesrepublik Deutschland und den Freistaat Sachsen unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag einschließlich experimenteller Details zur Synthese von **Ti-3** und **Ti-8** sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004125> zu finden.

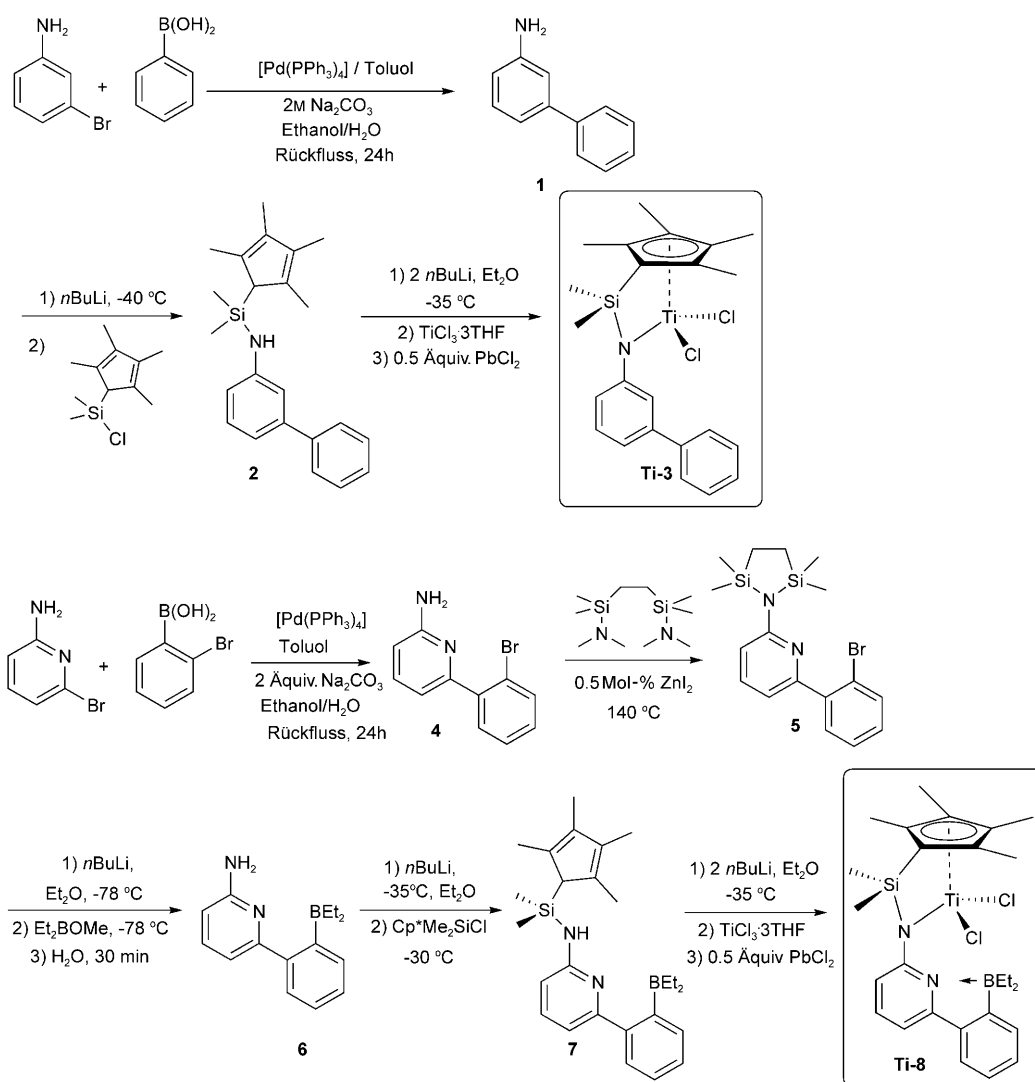
(NBE)_{VIP}-*b*-poly(NBE)_{ROMP} Poly(NBE)_{VIP}-*b*-poly(CPE)_{ROMP} und Poly(NBE)_{VIP}-*b*-poly(COE)_{ROMP} (CPE = Cyclopenten, COE = *cis*-Cycloocten) erlaubte.^[18,19]

Wir zielten auf die Herstellung eines Gruppe-IV-basierten Initiatorsystems ab, das in der Lage sein sollte, sowohl VIP- als auch ROMP-abgeleitete Strukturen ausgehend von Cycloolefinen zu generieren und zugleich acyclische Olefine so zu copolymerisieren, dass dabei Polymere mit hohen Molekulargewichten und enger Molekulargewichtsverteilung gebildet werden, die multiple Blöcke an ROMP- und VIP-abgeleiteten Strukturen innerhalb einer Polymerkette enthalten. Solche bis dato nicht existierenden Polymerstrukturen, insbesondere solche auf der Basis von COE und E, würden Merkmale klassischer Cycloolefincopolymere (COCs)^[5] bieten, ohne die Nachteile reiner ROMP-abgeleiteter Strukturen wie hohe Oxidationslabilität aufzuweisen. Zudem könnten die Polymere leicht in polymeranalogen Reaktionen funktionalisiert werden. Dafür kommen vor allem Halogenierungen, Epoxidierungen und vicinale Dihydroxylierungen in Frage. Dadurch könnten die existierenden, meist aufwendigen und schlecht funktionierenden Verfahren zur Funktionalisierung von Polyolefinen und die Copolymerisation funktionalisierter Monomere vermieden werden. Das würde insbesondere durch die avisierte homogene Verteilung der ROMP- und VIP-abgeleiteten Blöcke entlang der Polymerkette anstelle einer AB-Blockcopolymerstruktur unterstützt werden.

Titan und Zirkonium sind geeignete Übergangsmetalle sowohl für ROMP- als auch für VIP-aktive Katalysatoren, d. h., es können sowohl kationische Ti^{IV}- und Zr^{IV}-Alkylkomplexe als auch neutrale Alkylidenkomplexe dieser Metalle hergestellt werden.^[20–23] So sind diese Metallmethylidenkomplexe aktive Initiatoren für die ROMP von Cycloolefinen wie NBE.^[24,25] Um jedoch einen reversiblen Wechsel zwischen einem VIP- und einem ROMP-aktiven System zu realisieren,

bedarf es eines Ligandensystems, das reversibel ein Proton sowohl von einem kationischen Metallalkylkomplex abstrahieren als auch an einen Metallalkylidenkomplex addieren kann. Vorzugsweise sollte dieser Vorgang steuerbar sein, z. B. über einen Temperaturwechsel. Ein solches System ließe sich offensichtlich mit einem basischen Hilfsliganden erzeugen, der jedoch selbst reversibel geschützt werden müsste, um eine irreversible Koordination an das kationische Metallzentrum zu vermeiden.

Im Lichte dieser Anforderungen konzipierten wir einen Amin-Boran-haltigen, Ti^{IV}-basierten Halbsandwich-Präkatalysator mit definierter Geometrie (**Ti-8**, Schema 2). Nach Aktivierung, z. B. mit Methylalumoxan (MAO),^[26] sollte dieser stark elektrophile Komplex die ihm zugedachte Aufgabe erfüllen. Die freie (unkoordinierte) Pyridylgruppe sollte dabei ein α -Proton von einer wachsenden Polymerkette abstrahieren können, d. h., eine α -Eliminierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand einleiten. Da in diesen Komplexen die Boraneinheit mit dem Proton um das freie Elektronenpaar der Pyridylgruppe konkurriert, sollte die α -Eliminierung temperaturabhängig sein. Wir synthetisierten



Schema 2. Synthese von **Ti-3** und **Ti-8**.

auch die entsprechende Amin-Boran-freie Modellverbindung **Ti-3** (Schema 2), um die Rolle des Borliganden zu klären.

Nach Aktivierung mit MAO (z. B. **Ti-8**:MAO = 1:1000, $T = 50^\circ\text{C}$) und Zugabe von 1000 Moläquiv. NBE wurde reines durch ROMP gebildetes Poly(NBE) ($\text{Poly(NBE)}_{\text{ROMP}}$) mit $M_n = 4600 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.51$, $\text{cis:trans} = 40:60$ erhalten. Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Messungen (in $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) lieferten die charakteristischen Signale bei $\delta = 5.41$ ($\text{C}=\text{C}_{\text{trans}}$) und 5.21 ppm ($\text{C}=\text{C}_{\text{cis}}$) bzw. bei $\delta = 134.0$ und 134.9 ppm . Wie erwartet trat ein Glasübergang des Polymers auf ($T_g = 73^\circ\text{C}$), und die Abwesenheit jeglicher Signale im Röntgendiffraktogramm bestätigte die amorphe Struktur des Polymers. Bei höherer NBE-Konzentration (10000 Moläquiv.) wurde wieder ein amorphes Poly(NBE) erhalten ($M_n = 10100 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.47$, $T_g = 136^\circ\text{C}$), das sowohl durch VIP als auch durch ROMP gebildete Strukturen aufwies. Um die aktive Spezies zu identifizieren, wurde **Ti-8** mit MAO und NBE (1:20:50) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ versetzt. Dies führte zu einem Dublett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 8.01 \text{ ppm}$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$), das beim Erhitzen über 50°C verschwand und dem α -Proton der $[\text{Ti}=\text{CH}-\text{c}(1,2-\text{C}_3\text{H}_8)-\text{CH}=\text{CHR}]$ -Einheit zuzuschreiben ist.^[24,25]

In der Copolymerisation von Ethylen (4 bar) mit NBE zeigt **Ti-8** wieder eine Abhängigkeit von der NBE-Konzentration. So wird bei $T = 50^\circ\text{C}$ und einem **Ti-8**:MAO:NBE-Verhältnis von 1:1000:2000 nur VIP-abgeleitetes Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP} erhalten (Tabelle 1, Nr. 1). Bei höherer NBE-Konzentration (Tabelle 1, Nr. 2) wird dagegen ein amorphes Polymer erhalten, das sowohl ROMP- als auch VIP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten enthält, und zwar im Verhältnis $\text{Poly(NBE)}_{\text{ROMP}}:\text{Poly(NBE)}_{\text{VIP}}:\text{Poly(E)} = 1:1:4$. Eine weitere Erhöhung der NBE-Konzentration (Tabelle 1, Nr. 3) resultierte in einer weiteren Zunahme des Molekulargewichts und des Anteils an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Strukturen im Polymer; das Verhältnis $\text{Poly(NBE)}_{\text{ROMP}}:\text{Poly(NBE)}_{\text{VIP}}:\text{Poly(E)}$ betrug nun 2:1:5. Von besonderer Bedeutung ist, dass sowohl die ROMP- als auch die VIP-abgeleiteten Poly(NBE)-Sequenzen sich innerhalb des gleichen Polymers befinden, was durch folgende Befunde belegt wird: die enge Molekulargewichtsverteilung ($\text{PDI} \leq 1.3$, Tabelle 1), das Fehlen von Signalen in der Gelpermeationschromatographie, die Poly(NBE)_{ROMP} zugeordnet werden könnten, das Fehlen eines T_g -Werts, der für ein Poly(NBE)_{ROMP}-Homopolymer sprechen würde, sowie das Fehlen hoher T_m -Werte, wie sie bei Cycloolefincopolymeren üblich sind.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 70°C führt zu einem niedrigeren Molekulargewicht und zu höheren Polydispersitäten (Tabelle 1, Nr. 4). Dies wird auf einen höheren Anteil an freien Pyridylgruppen und damit eine Zunahme der α -Eliminierung zurückgeführt, die wiederum eine höhere Konzentration an Titanalkylen-Intermediaten zur Folge hat, die jedoch letztlich mit E zu Titanmethyliden-Intermediaten reagieren, die wiederum bei den gewählten Temperaturen zerfallen (siehe oben). Diese Nebenreaktion erklärt auch, warum die Aktivitäten niedriger sind als die vergleichbarer Ti-(Cp*SiMe₂NR)-Systeme.^[3] Eine weitere Erhöhung der NBE-Konzentration führte zu einer Erhöhung des Poly(NBE)_{ROMP}-Anteils auf 71 Mol-%, was eine Abnahme des T_g -Werts auf 92°C zur Folge hatte. Die Rolle von MAO wird aus einem Vergleich von Nr. 3 und 5 in Tabelle 1 ersichtlich: Die Erhöhung der MAO-Konzentration hat eine höhere Aktivität (bessere Stabilisierung des kationischen Zentrums), einen niedrigeren PDI (bessere Stabilisierung des kationischen Zentrums, verringerter Kettentransfer) und einen höheren Poly(NBE)_{ROMP}-Anteil zur Folge. Die Erklärung ist einfach: Bei der α -Eliminierung entstehen Pyridiniumgruppen, die mit MAO unter Bildung von Methan irreversibel zu Titanalkylen-Intermediaten reagieren. Diese Intermediate bringen sowohl höhere Poly(NBE)_{ROMP}-Anteile als auch niedrigere Molekulargewichte mit sich, da ihre Reaktion mit E die Polymerkette vom Metallzentrum abtrennt (siehe oben).

Um diese Resultate zu bestätigen und um die tatsächliche Polymerstruktur zu identifizieren, wurden die ^{13}C -NMR-Spektren der Poly(NBE)_{ROMP}-co-poly(NBE)_{VIP}-co-poly(E)-Copolymere mit denen von Poly(NBE)_{ROMP} und von Poly(NBE)_{ROMP}-alt-poly(E₃), hergestellt durch alternierende Ringöffnungscopolymerisation von NBE mit COE, verglichen (Abbildung 1).^[27,28] Poly(NBE)_{ROMP}-alt-poly(E₃) simuliert eine ROMP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheit, der drei Ethyleneinheiten folgen. Während keine Signale für Poly(NBE)_{ROMP}-poly(E), d. h. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{c}(1,2-\text{C}_3\text{H}_8)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen, beobachtet wurden, können die ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 47.5$ und 41.3 ppm den alternierenden, isotaktischen, VIP-abgeleiteten E-NBE-Diaden zugeordnet werden. Zusätzlich sind E-NBE-E-E-Sequenzen zu beobachten. Die Signale bei $\delta = 46.8$ und 41.1 ppm entsprechen den alternierenden, syndiotaktischen, VIP-abgeleiteten E-NBE-Sequenzen,^[29–34] während die Signale bei $\delta = 32.6 \text{ ppm}$ den alternierenden E-NBE- und isolierten NBE-Sequenzen

zuzuordnen sind. Schlussendlich kann das Signal bei $\delta = 29.4 \text{ ppm}$ den Homopoly(E)-Sequenzen zugeordnet werden. Die ^{13}C -NMR-Signale, die die Gegenwart von Poly(NBE)_{ROMP} und Poly(NBE)_{VIP} innerhalb einer Polymerkette klar belegen, sind die bei $\delta = 133.9$, 132.9 , 42.9 , 42.7 , 42.5 , 41.8 , 41.1 , 38.5 , 38.3 und 33.2 ppm . Sie lassen sich zweifelsfrei den Poly(NBE)_{ROMP}-alt-poly(NBE)_{VIP}-Sequenzen zuordnen und sind ein klarer Beweis für den Einbau von

Tabelle 1: Ti-8-katalysierte Copolymerisation von E mit NBE oder COE; Reaktionszeit: 1 h.

Nr.	Ti-8:MAO:NBE	$T [^\circ\text{C}]$	$A^{[a]}$	$M_n [\text{g mol}^{-1}]$	PDI	$T_m [^\circ\text{C}]$	$X^{[b]}$
1	1:1000:2000	50	64	570 000	1.32	116	0
2	1:1000:10000	50	35	1 100 000	1.05	122	16
3	1:1000:20000	50	50	1 540 000	1.29	125	25
4	1:2000:10000	70	65	480 000	1.94	123	n.b.
5	1:2000:20000	50	115	1 180 000	1.08	92	71
	Ti-8:MAO:COE	$T [^\circ\text{C}]$	$A^{[a]}$	$M_n [\text{g mol}^{-1}]$	PDI	$T_m [^\circ\text{C}]$	$X^{[b]}$
6	1:1000:2000	50	64	1 500 000	1.14	129	0
7	1:1000:10000	50	12	800 000	1.22	145	42
8	1:2000:10000	70	34	490 000	2.5	142	8

[a] Aktivität [$\text{kg mol}^{-1} \text{ bar h}$]. [b] Mol-% Poly(NBE)_{ROMP} bzw. Poly(COE)_{ROMP}; n.b.: nicht bestimmt.

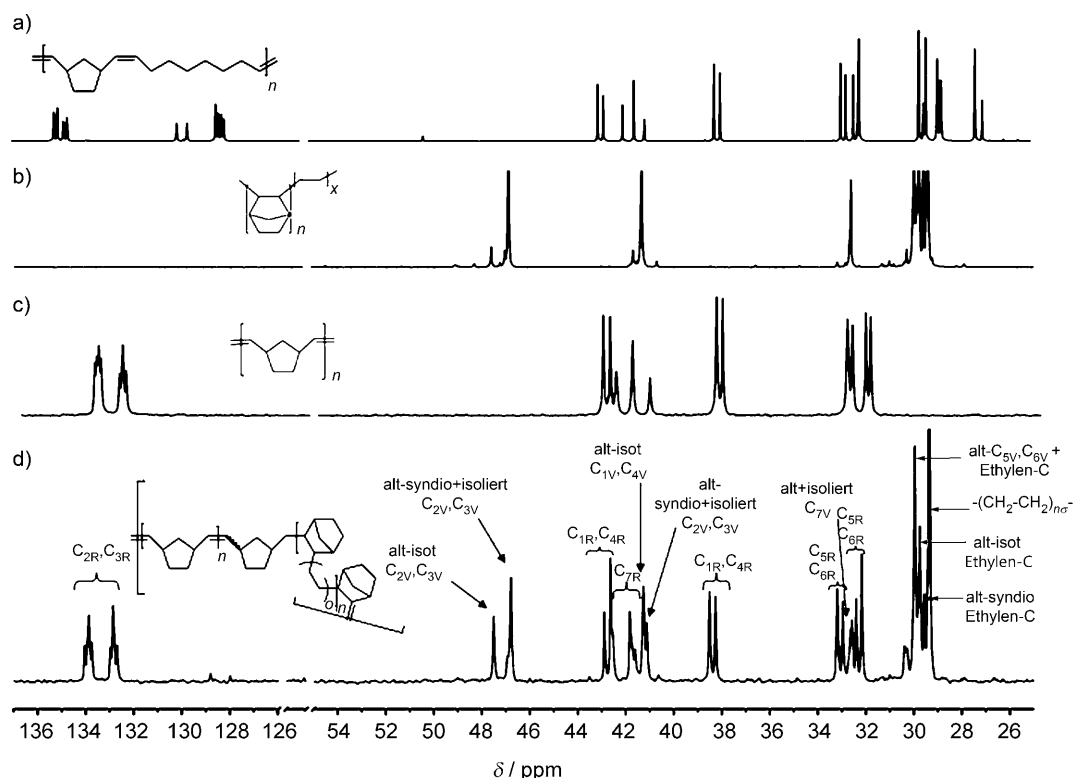
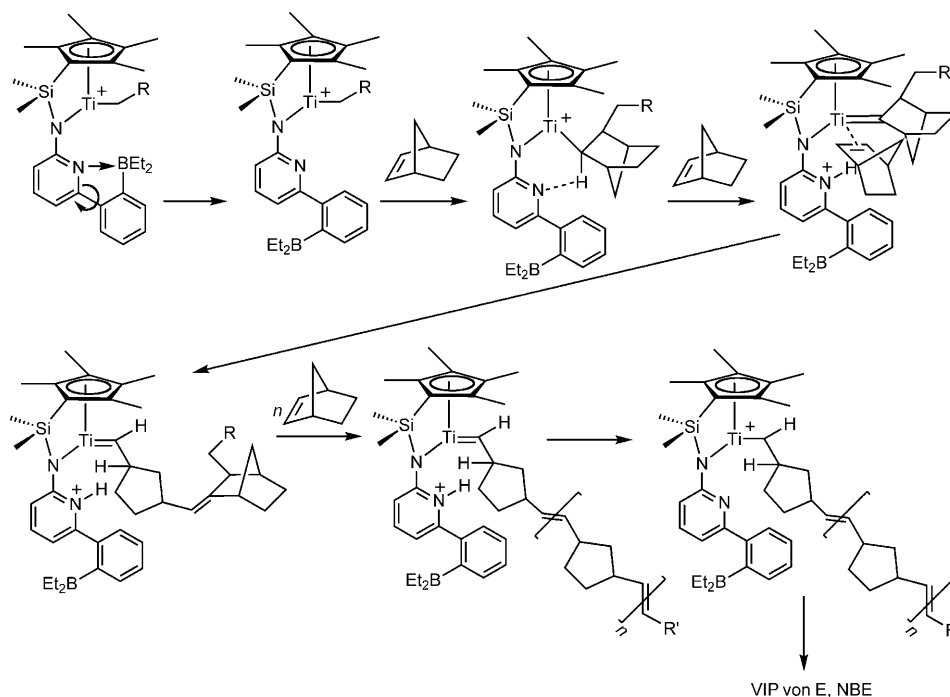


Abbildung 1. ^{13}C -NMR-Spektren in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ von $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}$ (c), $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}\text{-alt-poly}(\text{E}_3)$ (a), Ti-8 -katalysiert erhaltenem $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}\text{-co-poly}(\text{NBE})_{\text{VIP}}\text{-co-poly}(\text{E})$ (d) und $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{VIP}}\text{-co-poly}(\text{E})$ (b). alt-syndio: alternierend, syndiotaktisch; alt-isot: alternierend, isotaktisch; V: VIP-Produkt; R: ROMP-Produkt.

$\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}$ -Einheiten in die Hauptkette. Es wurden keine Signale beobachtet, die einer 1,7-Konnektivität von $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{VIP}}$ zugeordnet werden können.^[35,36]

Dies schließt die Gegenwart zweier unabhängiger Polymere, d.h. von $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}$ und $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{VIP}}\text{-co-poly}(\text{E})$, sowie einen alternativen Reaktionsweg über die Bildung von $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}$ via α -Eliminierung und Spaltung des gebildeten Titanalkylen-Intermediats durch E unter Bildung eines vinylterminierten Polymers aus. Dieses Makromonomer könnte dann mit NBE und E copolymerisieren. Unsere Daten sprechen für den in Schema 3 gezeigten Reaktionsmechanismus: Die Reaktion einer kationischen, VIP-aktiven Spezies mit NBE und die anschließende α -Eliminierung ergeben ein zweifach substituiertes Titanalkylen-Intermediat. Dessen Bildung ist gegenüber der Bildung eines einfach substituierten Alkydens durch α -

Eliminierung nach E-Insertion bevorzugt. Hohe Konzentrationen an NBE begünstigen sowohl die α -Eliminierung als



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Ti-8 -katalysierten Bildung von $\text{Poly}(\text{NBE})_{\text{ROMP}}\text{-co-poly}(\text{NBE})_{\text{VIP}}\text{-co-poly}(\text{E})$.

auch die ROMP. Das Proton verbleibt, zumindest für eine gewisse Zeit, am Pyridinrest und kann so mit dem Titanalkylen-Intermediat wieder zur VIP-aktiven Spezies reagieren. Zu diesem Zeitpunkt kann ein NBE-Monomer inserieren, höchst wahrscheinlich gefolgt von einem E-Monomer. Erwartungsgemäß ist diese Reaktionsabfolge nicht sehr begünstigt und benötigt hohe NBE-Konzentrationen, um das Titanalkylen-Intermediat zu stabilisieren. Die vorgeschlagene Struktur von Poly(NBE)_{ROMP-co-poly(NBE)}_{VIP-co-poly(E)} ist in Schema 1d gezeigt.

Wenn Obiges zutrifft, sollten die Homopolymerisation von COE und die Copolymerisation von COE mit E ähnliche Resultate ergeben. Tatsächlich entstehen bei der Homopolymerisation von COE durch **Ti-8**, aktiviert mit MAO (**Ti-8**:MAO:COE = 1:1000:1000), bei 50 °C nur ROMP-abgeleitete Poly(COE)-Strukturen ($M_n = 115\,000\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.48, $T_g = -54\text{ °C}$). Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren (in $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) zeigen die charakteristischen Signale bei $\delta = 5.39$ ($\text{C}=\text{C}_{\text{trans}}$), 5.34 ($\text{C}=\text{C}_{\text{cis}}$) bzw. bei $\delta = 127.7$, 130.8 ppm (*cis:trans* $\approx 50:50$). Gleichermaßen lieferte die Copolymerisation von E mit COE (**Ti-8**:MAO:COE = 1:1000:2000, Tabelle 1, Nr. 6) kristallines Poly(COE)_{VIP-co-poly(E)} ($T_m = 129\text{ °C}$). Eine Erhöhung der COE-Konzentration (Tabelle 1, Nr. 7) ergab ähnlich wie bei der Copolymerisation von NBE mit E ein Polymer mit ROMP- und VIP-Einheiten. Das Verhältnis Poly(COE)_{ROMP}:Poly(COE)_{VIP}:Poly(E) ist 8:1:10, d. h., hier ist der Anteil an ROMP-abgeleitetem Poly(COE) sehr hoch. Die unimodale, vergleichsweise enge Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1.22), die unterschiedlichen *cis:trans*-Verhältnisse sowie die Tatsache, dass kein T_g für Poly(COE)_{ROMP} beobachtet wird, sprechen sehr dafür, dass die Poly(COE)_{ROMP}-Fraktion Teil der Polymerkette ist und kein zweites, separates Polymer darstellt.

Abbildung 2 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren von Poly(COE)_{ROMP-co-poly(COE)}_{VIP-co-poly(E)}, einem ROMP-abgeleiteten Poly(COE) und einem VIP-abgeleiteten Poly(COE)_{VIP-co-poly(E)}. Sowohl die Signale des ROMP- ($\delta = 130.1$, 129.7, 32.2, 29.4, 28.8, 27.0 ppm) als auch die des VIP-abgeleiteten Polymers ($\delta = 39.0$, 32.8, 30.5, 29.8, 29.1, 28.0, 27.9, 25.8 ppm) sind zu sehen, doch das *cis:trans*-Verhältnis, das für reines **Ti-8**-katalysiert hergestelltes Poly(COE)_{ROMP} 3:7 betragen sollte, liegt wegen der zusätzlichen olefinischen Signale als Folge von α -Eliminierungen nur bei ca. 1:1. Eine Erhöhung des **Ti-8**:MAO-Verhältnisses auf 1:2000 und der

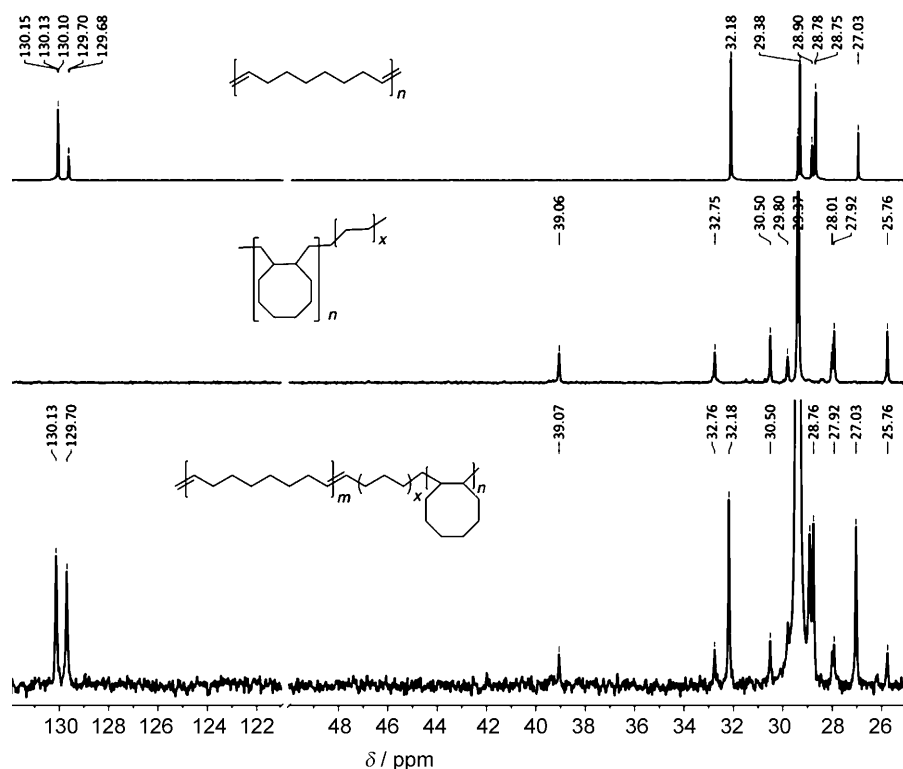


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektren von **Ti-8**-katalysiert erhaltenem Poly(COE)_{ROMP-co-poly(COE)}_{VIP-co-poly(E)} (unten), Poly(COE)_{VIP-co-poly(E)} (Mitte) und Poly(COE)_{ROMP} (oben).

Temperatur auf 70 °C (Tabelle 1, Nr. 8) resultierte in der Bildung von Poly(COE)_{ROMP-co-poly(E)} mit Poly(COE)_{ROMP}:Poly(E) = 1:16. Das Fehlen irgendwelcher ^{13}C -NMR-Signale außer den für lineares Poly(E) und Poly(COE)_{ROMP} spricht für eine sehr geringe Verzweigung in den Poly(E)-Polymerblöcke.

Die zentrale Rolle des Pyridinliganden in den oben beschriebenen Homo- und Copolymerisationen wird bei der Verwendung von **Ti-3** statt **Ti-8** deutlich. So copolymerisiert **Ti-3** NBE mit E in der gleichen Weise, wie es für andere (η^5 -Cyclopentadienyl)silylamido-Ti^{IV}-Katalysatoren beschrieben wurde.^[5,37] Nur Poly(NBE)_{VIP-co-poly(E)} ($300\,000 < M_n < 1\,400\,000\text{ g mol}^{-1}$; $1.07 < \text{PDI} < 1.56$) wird erhalten (Tabelle 2, Nr. 1–4). Unter keinen Reaktionsbedingungen, inklusive der für **Ti-8** beschriebenen, konnten ROMP-abgeleitete Struk-

Tabelle 2: **Ti-3**-katalysierte Copolymerisation von E mit NBE oder COE; Reaktionszeit: 1 h, 4 bar E, $T = 50\text{ °C}$.

Ti-3:MAO:NBE	$\chi_{\text{NBE}}^{[a]}$	$A^{[b]}$	M_n [g mol ⁻¹]	PDI	
1:1000:2000	3.3	66	1 400 000	1.07	
1:1000:5000	10	300	470 000	1.53	
1:2000:10000	16	745	300 000	1.38	
1:2000:20000	19	410	320 000	1.56	
Ti-3:MAO:COE	$\chi_{\text{COE}}^{[a]}$	$A^{[b]}$	M_n [g mol ⁻¹]	PDI	T_m [°C]
1:1000:2000	1	170	2 500 000	1.07	122
1:2000:10000	16	670	1 750 000	1.21	119

[a] Gehalt an Cycloolefin [Mol-%] im Copolymer. [b] Aktivität [kg mol⁻¹ barh].

turen beobachtet werden. Das Gleiche gilt für die Copolymerisation von E mit COE (Tabelle 2, Nr. 5 und 6).

Wir haben hier ein katalytisches System beschrieben, mit dem Copolymere aus Ethylen und Cycloolefinen zugänglich sind, die sowohl ROMP- als auch VIP-abgeleitete Strukturen innerhalb einer Polymerkette aufweisen. Wir untersuchen derzeit die Grenzen dieser Methode hinsichtlich der möglichen Monomere und die speziellen Eigenschaften der erhaltenen Copolymere.

Eingegangen am 6. Juli 2010,

veränderte Fassung am 23. Januar 2011

Online veröffentlicht am 15. März 2011

Stichwörter: Homogene Katalyse · Insertionspolymerisation · Metathese · Polymere · Ringöffnungsmetathesepolymerisationen

- [1] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345.
- [2] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [3] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315.
- [4] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347–1376.
- [5] X. Li, Z. Hou, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1842–1869.
- [6] W. Kaminsky, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 89–159.
- [7] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 459–466.
- [8] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
- [9] „Ring-Opening Metathesis Polymerization“: M. R. Buchmeiser in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, 1. Aufl. (Hrsg.: P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [10] G. Dall'Asta, *J. Polym. Sci. A* **1968**, *6*, 2397–2404.
- [11] G. Dall'Asta, G. Motroni, *J. Polym. Sci. A* **1968**, *6*, 2405–2413.
- [12] T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1965**, *85*, 71–79.
- [13] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Macromol. Chem.* **1962**, *56*, 224–227.
- [14] M. A. Alonso, M. F. Farona, *Polym. Bull.* **1987**, *18*, 203–207.
- [15] M. A. Alonso, K. E. Bower, J. A. Johnston, M. F. Farona, *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 211–216.
- [16] J. A. Johnston, M. Tokles, G. S. Hatvany, P. L. Rinaldi, M. F. Farona, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5532–5534.
- [17] I. Tritto, M. C. Sacchi, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 103–111.
- [18] R. Manivannan, G. Sundararajan, W. Kaminsky, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 968–972.
- [19] R. Manivannan, G. Sundararajan, W. Kaminsky, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 85–95.
- [20] F. M. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640–641.
- [21] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589.
- [22] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1–C2.
- [23] J. J. Eisch, A. A. Adeosun, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 993–997.
- [24] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733–742.
- [25] N. A. Petasis, D.-K. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7208–7214.
- [26] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417–421.
- [27] K. Vehlouw, D. Wang, M. R. Buchmeiser, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2655–2658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2615–2618.
- [28] M. Lichtenheldt, D. Wang, K. Vehlouw, I. Reinhardt, C. Kühnel, U. Decker, S. Blechert, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9451–9457.
- [29] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4669–4673.
- [30] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674–4680.
- [31] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4681–4683.
- [32] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684–4686.
- [33] I. Tritto, L. Boggioni, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 139–150.
- [34] R. A. Wendt, G. Fink, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 101–111.
- [35] C. Karafilidis, H. Hermann, A. Rufinska, B. Gabor, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, C. Weidenthaler, J. Rust, W. Jopek, M. S. Brookhart, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2498–2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2444–2446.
- [36] C. Karafilidis, K. Angermund, B. Gabor, A. Rufinska, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3819–3823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3745–3749.
- [37] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.