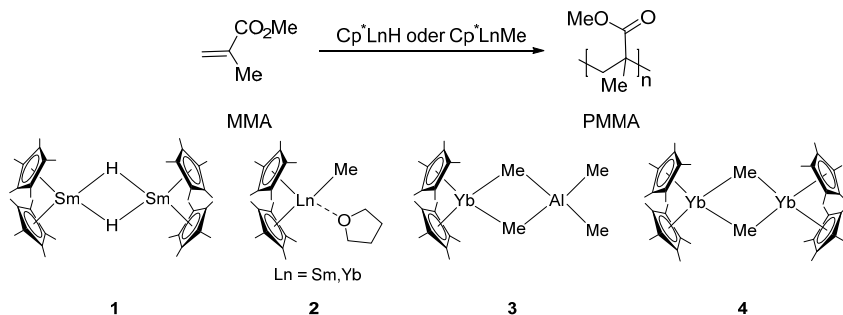


2 Theoretischer Teil

2.1 Gruppentransferpolymerisation

2.1.1 Biscyclopentadienyl-artige Komplexe

Untersuchungen zur Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von Methylmethacrylat wurden erstmals im Jahr 1992 von zwei unabhängigen Arbeitsgruppen durchgeführt, nachdem mit Komplexen dieser Art zwischen 1985 und 1988 die Samarium-vermittelte C-H- und CO-Aktivierung erforscht wurde.^[10-11] Collins und Ward untersuchten die Polymerisation von MMA in Anwesenheit eines kationischen und eines neutralen Zirkonocens als Zweikomponenten-System ($[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$) und $(\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2)$.^[12-13] Es konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation über eine Kettenendkontrolle verläuft und geringe Polydispersitäten ($\text{Đ} = 1.2 - 1.4$) des erhaltenen syndiotaktischen Poly(methylmethacrylat) aufweist.^[12] Yasuda *et al.* synthetisierten ebenfalls hochmolekulares, syndiotaktisches Poly(methylmethacrylat) mit sehr niedrigen Polydispersitäten ($\text{Đ} < 1.05$) über eine lebende Gruppentransferpolymerisation mit Organolanthanoid(III)-Komplexen wie $[(\text{Cp}^*)_2\text{SmH}]_2$ (**1**) (siehe Schema 1).^[14] *iso*-Butylmagnesium und 4-Vinylmagnesium, die bis dahin zur Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt wurden, sind zwar auch in der Lage, syndiotaktisches Polymer zu produzieren, jedoch nur bei sehr niedrigen Temperaturen, in geringen Ausbeuten und kleinen Molmassen.^[15]



Schema 1: Organolanthanoid-induzierte Polymerisation von Methylmethacrylat nach *Yasuda et al.* mit den Katalysatoren **1-4**.^[10, 15]

Durch die Isolation und kristallographische Analyse eines 2:1 Adduktes aus MMA und Katalysator **1** konnte gezeigt werden, dass eines der beiden MMA-Moleküle als Enolat und das andere Molekül in Keto-Form vorliegt. Dieses ist über die Carbonyl-Gruppe an das Metallzentrum koordiniert. Ein monometallischer, 8-gliedriger, zyklischer Übergangszustand **5** entsteht nach *Yasuda et al.* dabei im Propagationsschritt (siehe Abbildung 1). Die Initiation findet bei dieser koordinierten anionischen Polymerisation durch einen Angriff des Hydrids des Katalysators auf die CH₂-Gruppe eines MMA-Moleküls statt und die anschließende 1,4-Addition (*Michael*-Addition) mit einem zweiten Methylmethacrylat-Molekül führt dann zu diesem Übergangszustand.^[14-15] Durch Addition eines weiteren Monomer-Moleküls wird die Estergruppe verdrängt und es bildet sich erneut ein 8-gliedriger Übergangszustand.^[15] Aufgrund der Ähnlichkeit zur Silyl-Keten-Acetal-initiierten GTP wurde dieser anionisch-koordinative Mechanismus „Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation“ genannt.^[16]

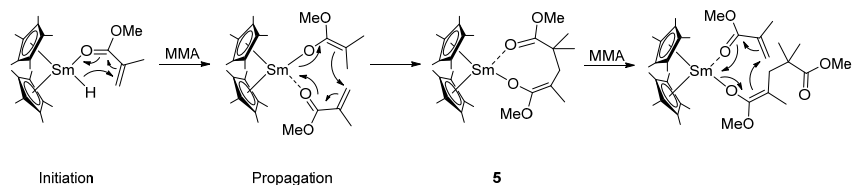


Abbildung 1: Angenommener Mechanismus und 8-gliedriger zyklischer Übergangszustand der Polymerisation von MMA mit Lanthanoid-Komplexen.^[10, 15]

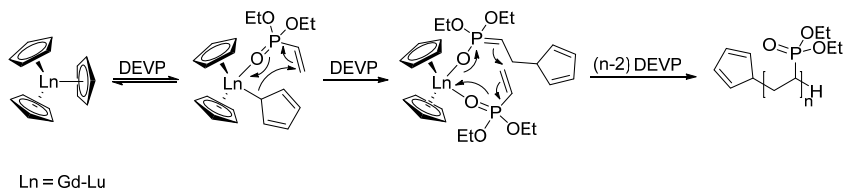
Aufgrund von energetisch hochliegenden d-Orbitalen der Metall-Kohlenstoff-Bindungen und Elektronegativitäten und Reaktivitäten ähnlich derer von, für die anionische Polymerisation verwendeten, Erdalkalimetallen, eignen sich Seltenerdmetalle sowohl für eine anionische als auch für eine koordinative Polymerisation.^[17-18] Diese Metalle treten zumeist in der Oxidationsstufe +3 (d^0) auf und zeigen daher aufgrund ihrer leeren d-Orbitale zu den Erdalkalimetallen ähnliche Reaktivitäten. Auch die 4f-Elektronen der Lanthanoide beeinflussen diese Reaktivität nicht. Daher zeigen sie nur wenig Analogien zu den eigentlichen Übergangsmetallen.^[18-19]

In der Entwicklung aktiverer Systeme lag der Fokus vor allem auf der Variation der substituierten und unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden in Metallocen oder Halb-Metallocen-Systemen, um z.B. durch Einführung eines Chiralitäts-Zentrums die Stereoselektivität zu beeinflussen.^[20]

In Bezug auf die verwendeten *Michael*-Monomere wurde fast ausschließlich Methylmethacrylat untersucht. Monomere wie Dialkylvinylphosphonate konnten nicht über diese Systeme polymerisiert werden und wurden stattdessen radikalisch polymerisiert. Dieses resultierte jedoch nur in der Herstellung von Oligomeren mit geringen Molmassen und ohne quantitativen Umsatz. Außerdem kommt es zur Bildung von Nebenprodukten durch intramolekularen Wasserstoff-Transfer von der Alkylseitenkette auf das Polymerrückgrat. Durch diesen Transfer entstehen Radikale in den Seitenketten, an welche neue Monomere addieren. Diese P-O-C-Bindungen sind instabiler und werden leichter gespalten, wodurch nur niedermolekulares Polymer entsteht.^[21]

Auch die anionische Polymerisation von Vinylphosphonaten ist möglich, wie *Gopal-krishnan et al.* 1988 bewiesen. Anwendung fand diese Methode schließlich im Jahr 2008, als *Parvole* und *Jannasch* DEVP anionisch mit *n*-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen als Coinitiator auf Polysulfone polymerisierten. Der Coinitiator verringert dabei die Nukleophilie des Initiators, um einen nukleophilen Angriff am Phosphoratom mit anschließender Substitution zu verhindern. Auch die Deprotonierung des aciden Protons in α -Position zum Phosphor wird durch die Verringerung der Nukleophilie vermieden. Trotzdem erhielt man durch anionische Polymerisation von Vinylphosphonaten nur Polymere mit breiter Molmassenverteilung und einer maximalen Molmasse von 100 kg/mol.^[21]

Rieger et al. untersuchten diese Dialkylvinylphosphonate (DAVP) in der Seltenerdmetallocen-katalysierten Polymerisation, da sie aufgrund ihrer strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit zu MMA (siehe Abbildung 2) ebenfalls mit Metallocenen der Form Cp_2LnX ($\text{X} = \text{Cp}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{TMS}$; $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$) polymerisiert werden können (siehe Schema 2).^[21-23] Die Gruppentransferpolymerisation von Vinylphosphonaten zeigt, im Gegensatz zur radikalischen oder anionischen Polymerisation, einen lebenden Charakter, welches in einer geringen Polydispersität und hohen Molmassen resultiert.^[21, 24]



Schema 2: Polymerisation von Diethylvinylphosphonat (DEVP) mit Triscyclopentadienyl-Lanthanoiden nach *Rieger et al.*^[23, 25]

Ebenfalls wurde die Gruppentransferpolymerisation mit diesen Metallocen-Katalysatoren für weitere *Michael*-Monomere wie 2-*Iso*-Propenyl-2-oxazolin (IPOx), *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) und 2-Vinylpyridin (2VP) (siehe Abbildung 2) getestet.^[2, 16] Auch hier zeigten alle Polymerisationen einen lebenden Charakter (geringe Polydispersität; exakte Kontrolle der Molmassen).^[16]

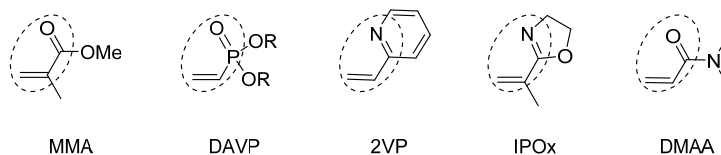


Abbildung 2: MMA und neuartige Monomere für die GTP.^[16]

2.1.2 Nicht-Metallocen Katalysatoren

Verschiedene Forschungsgruppen versuchen, die höhere Toleranz von Organokatalysatoren gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit für die Gruppentransferpolymerisation von polaren Monomeren auszunutzen.^[26] Neu entwickelte *N*-Heterocyclische-Carbene (NHC) wurden 2003 von Taton, Gnanou und Waymouth *et al.* beschrieben, die in der Lage sind, als *Lewis*-Basen MMA und *tert*-Butylacrylat zu polymerisieren. Auch Organokatalysatoren aus *Lewis*-Säuren, wie z.B. Tris(pentafluorophenyl)boran, wurden entwickelt, um polare Monomere zu polymerisieren.^[26] Vor allem die Polymerisation über Frustrierte *Lewis*-Paare (FLP), bei denen eine *Lewis*-Säure und eine *Lewis*-Base aufgrund von sterischer Hinderung kein *Lewis*-Addukt bilden können und dadurch die Reaktivität unverändert vorliegt, werden von Chen *et al.* für Polymerisationen von polaren Monomeren wie MMA, DMAA und DEVP untersucht (siehe Abbildung 3).^[27-28]

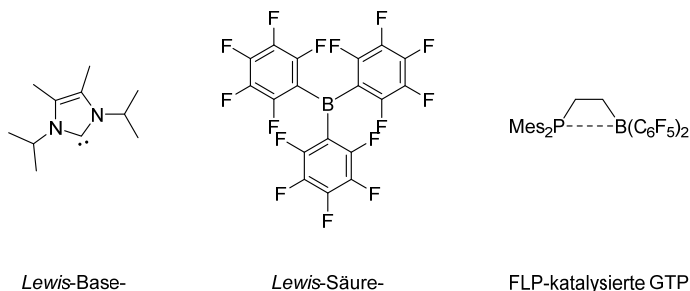
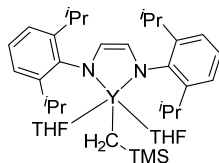


Abbildung 3: Organokatalytische Gruppentransferpolymerisation. (Links) Beispiel eines NHCs für die *Lewis*-Basen-katalysierte GTP. (Mitte) $B(C_6F_5)_3$ als *Lewis*-Säure für die GTP.^[26] (Rechts) Beispiel eines FLPs als Organokatalysator.^[28-29]

Untersuchungen in der metallorganischen Chemie beschäftigen sich außerdem mit der Entwicklung neuer mono- und polydentater Liganden in der Seltenerdmetall-medierten Gruppentransferpolymerisation, die über das bisher untersuchte Cyclopentadienyl-System hinaus gehen.^[20] Betrachtet werden dabei unter anderem Yttrium- und Scandium-Komplexe mit Diketiminato-, Salen- oder Guanidinato-Liganden.^[30]

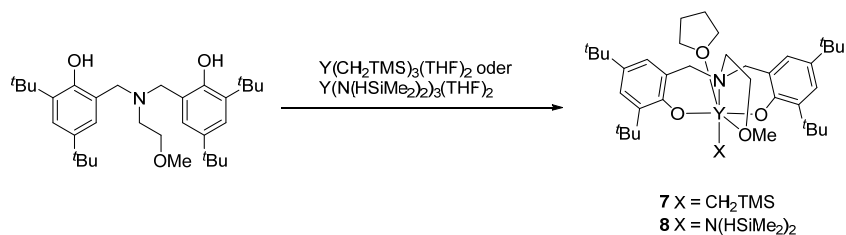
Bei Studien zur Polymerisation von polaren Monomeren mit Yttriumkomplexen demonstrierten *Mashima et al.* im Jahr 2011, dass eine Polymerisation von 2-Vinylpyridin (2VP) auch mit einem En-diamido-Yttrium-Katalysator **6** möglich ist (siehe Abbildung 4). Die Polymerisation startet dabei über die Insertion des Monomers in die Y-C-Bindung des CH_2TMS -Initiators.^[31]



6

Abbildung 4: En-diamido-Yttrium-Komplex **6** für die Polymerisierung von 2VP nach *Mashima et al.*^[31]

Carpentier et al. untersuchten im Jahr 2003 die Aktivität von Bis(phenoxid)-Yttrium-Komplexen mit zwei unterschiedlichen Initiatoren gegenüber der Polymerisation von MMA.^[30] Hergestellt wurden diese Komplexe über die Reaktion eines Yttriumprecursors ($[Y(I)_3(THF)_2]$; $I = CH_2TMS$, $N(HSiMe_2)_2$) mit einem Äquivalent des protonierten Liganden (H_2L ; $L = (ONOO)^{tBu}$) bei 0 °C. Sowohl der Yttrium-Komplex **7** mit CH_2TMS als Initiator als auch der analoge Komplex mit BDSA-Initiator (**8**) ($BDSA = N(HSiMe_2)_2$) konnten erhalten werden (siehe Schema 3). Kristallographische Analysen zeigten, dass bei beiden Komplexen ein THF-Molekül als koordinierender Ligand fungiert, wodurch das Yttrium-Atom sechsfach-koordiniert ist und der Komplex einen verzerrten Oktaeder bildet.^[30]

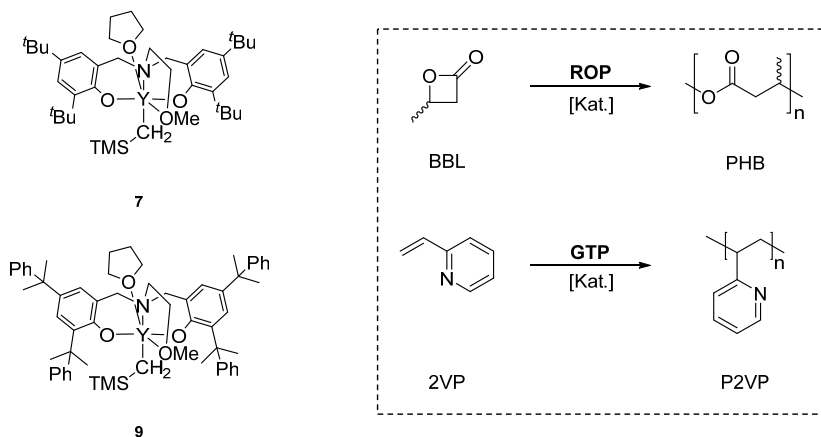


Schema 3: Neue Yttrium-Komplexe **7** und **8** für Polymerisationsstudien mit MMA.^[30]

Untersuchungen zur Polymerisation mit diesen beiden Komplexen ergaben, dass der CH_2TMS -Komplex **7** sowohl gegenüber dem unpolaren Monomer Ethen als auch bei

MMA, als polares Monomer, nicht aktiv ist. Im Gegensatz dazu wurde beim BDSA-Komplex **8** isotaktisch-angereichertes PMMA erhalten.^[30]

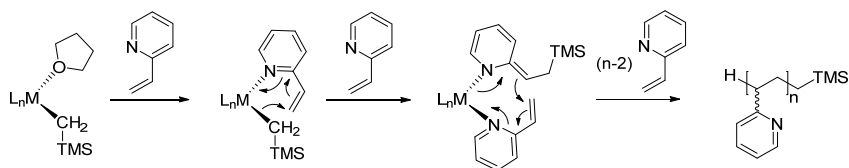
Rieger *et al.* setzten ähnliche 2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Yttrium-Katalysatoren der Form $(\text{ONOO})^R\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ (**7**: R = *tert*-Butyl, **9**: R = Me₂Ph; siehe Schema 4) zunächst erfolgreich in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*- β -Butyrolacton ein. Diese Komplexe polymerisierten zusätzlich 2-Vinylpyridin, Diethylvinylphosphonat, 2-Isopropenyl-2-oxazolin und *N,N*-Dimethylacrylamid unter milden Bedingungen mit moderaten bis hohen Aktivitäten über Gruppentransferpolymerisation.^[6] In kinetische Studien der Polymerisation der selben Monomere mit Komplex **8** (BDSA-Initiator) wurde kein Polymer erhalten, der Amido-Initiator besitzt daher für diese Monomere keine katalytische Aktivität.^[6] Die Katalysatorstrukturen **7** und **9** wurden über die Reaktion eines Yttriumprecursors mit dem protonierten Liganden hergestellt (siehe Schema 3) und unterscheiden sich nur in der *ortho*-Substitution in der Phenolat-Gruppe des Liganden.^[6, 30]



Schema 4: 2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Yttrium-Komplexe $(\text{ONOO})^R\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ **7** und **9** für die ROP von BBL und für die GTP von polaren Monomeren nach Rieger *et al.*; hier beispielhaft an 2-Vinylpyridin.^[6]

Die Aktivitäten der wenigen bisher für die Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersuchten Metallocen-Katalysatoren waren gering. Im Vergleich zeigen die Komplexe **7** und **9** in der Polymerisation höhere Aktivitäten (TOF = 1100 h⁻¹ für **7**) mit geringen Polydispersitäten ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.01 - 1.07$) bei einem linearen Wachstum der Molmasse mit dem Umsatz. Der Katalysator **7** besitzt damit die höchste literaturbekannte Aktivität für die Polymerisation von 2VP.

Mechanistische Aufklärungen über ESI-MS-Studien mit oligomerem 2-Vinylpyridin verdeutlichten, dass die Reaktion durch die Initiation mit CH₂TMS in einem 6-Elektronen Prozess gestartet wird. Über *in situ* ATR-IR-Messungen konnte eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Katalysator- und Monomerkonzentration bestimmt werden, wodurch ein monometallischer *Yasuda*-typischen Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation analog derer mit Metallocen-Komplexen angenommen wird (siehe Schema 5).^[6]



Schema 5: Angenommener Mechanismus der GTP von 2VP mit 2-Aminoalkoxybis(phenolat)-Yttrium-Komplexen.^[6]

Bei der Polymerisation von 2-Vinylpyridin konnte mit Cp-Systemen nur ataktisches P2VP erhalten werden. Studien zum Einfluss des sterischen Anspruchs des Ligandensystems auf die Aktivität der Polymerisation und auf die Taktizität des resultierenden Polymers, hergestellt durch die Komplexe **7** und **9**, wurden durchgeführt, weil sich die Substituenten in *ortho*-Position des Phenols zwischen den beiden Komplexen unterscheiden. Komplex **9**, bei dem der Ligand ein höherer sterischer Anspruch besitzt, zeigte eine geringere Aktivität im Vergleich zu Komplex **7**, da der 8-gliedrige zykli-

sche Übergangszustand der Propagation aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Cumyl-Gruppe nur erschwert gebildet werden kann. Sowohl mit Katalysator **7** als auch mit Komplex **9** wurde ataktisches Poly(2-vinylpyridin) isoliert.^[6]

Durch den lebenden Charakter der Polymerisation ist es zusätzlich möglich, Blockcopolymere aus 2VP mit anderen Monomeren herzustellen. 2-Vinylpyridin kann aufgrund der geringsten Koordinationsstärke zum Metallzentrum nur als erster Block polymerisiert werden.^[2, 6] Blockcopolymere mit allen anderen untersuchten *Michael*-Monomeren (DEVP, DMAA, IPOx) als zweiter Block waren durch sequentielle Zugabe möglich (siehe Abbildung 5).^[6]

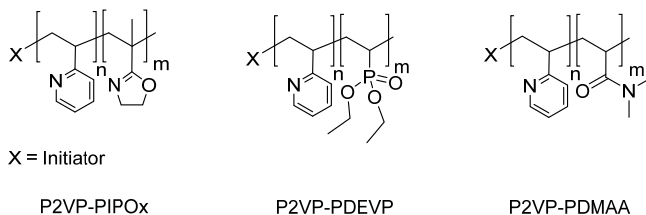


Abbildung 5: Blockcopolymere aus 2VP (1. Block) und IPOx, DEVP und DMAA (2. Block).^[6]

2.2 Radikalische und anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin

2-Vinylpyridin wurde bis 1960 ausschließlich radikalisch polymerisiert, wodurch man ataktisches Polymer erhielt. *Natta et al.* entwickelten ab 1960 eine Methode, um 2VP auch anionisch polymerisieren zu können und in der metallorganische Verbindungen, wie Magnesium-, Beryllium oder Aluminiumamide verwendet wurden. Die Polymerisation wird dabei über die Insertion des Monomers in eine polarisierte Metall-Kohlenstoff- oder Metall-Stickstoff-Bindung initiiert.^[32-33] Bei der Reaktion von 2VP mit Magnesiumamiden der allgemeinen Form $X\text{-Mg-NR}_1\text{R}_2$ (R_1, R_2 = Alkylgruppen) wurde bei 45 °C Reaktionstemperatur in kurzer Zeit unter vollständigem Umsatz kristallines, isotaktisches Poly(2-vinylpyridin) erhalten. Diese hohe Taktizität wird auf-

grund einer favorisierten Anordnung zweier Monomereinheiten im Polymer durch Koordination über das Magnesium in Gauche-Stellung zueinander erhalten.^[34] Polymerisationen mit lithium- oder natrium-haltigen organischen Verbindungen führen bei -78 °C aufgrund einer geringeren Koordinationsfähigkeit des 2-Vinylpyridins an Metalle der Gruppe 1 lediglich zu isotaktischen Oligomeren, aber ataktischem, amorphen P2VP. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Molmasse mit dem Umsatz zeigten, dass es sich nicht um eine lebende Polymerisation handelt.^[32] *Soum* und *Fotanille* untersuchten deswegen ab 1980 die lebende anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit Organomagnesium-Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln, um eine stereospezifische Polymerisation erzielen zu können. Um eine Nebenreaktion durch Angriff des Nukleophils am Pyridin-Ring zu vermeiden, verwendeten sie metallorganische Verbindung, die in ihrer Reaktivität vermindert sind. Dabei verwendeten sie Benzylpicolylmagnesium, um durch unsymmetrische aktive Zentren eine Taktizität, über die Koordination des Magnesiumatoms mit den Stickstoffatomen der letzten beiden Monomereinheiten in der Polymerkette, zu induzieren. Es konnten Isotaktizitäten bis zu 93% über eine *Markov*-Kettenendkontrolle erreicht werden.^[35-36]

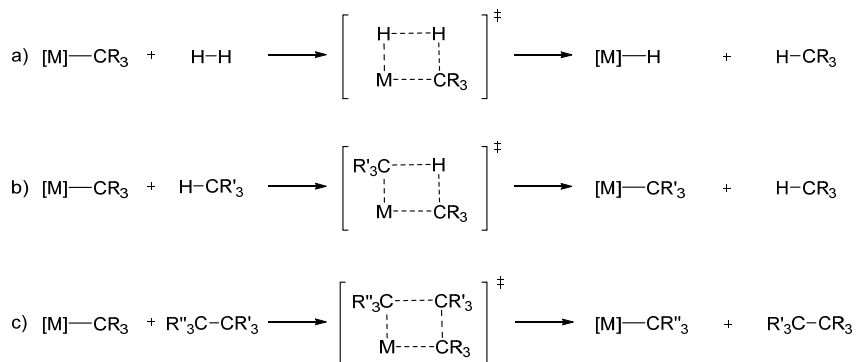
2.3 C-H-Bindungsaktivierung über σ -Bindungsmetathese

Mechanistische Studien an Seltenerd-Metalloenen mit Amid- und Alkyl-Initiatoren zeigen, dass Polymerisationen mit diesen Initiatoren durch mögliche Nebenreaktionen verlangsamt sind. Neue und effizientere Initiatoren können über C-H-Bindungsaktivierungen durch σ -Bindungsmetathese eingeführt werden. Dieses ist in der Metallorganik eine der effektivsten Methoden für die Spaltung von C-H-Bindungen, die mit einer Bindungsenergie zwischen 90 und 100 kJ/mol und einer geringen Acidität sowie Basizität als eine der Unreaktivsten gelten und schwer zu spalten sind. Die Untersuchungen zur C-H-Aktivierung mit Übergangsmetallen gehen schon auf das Jahr 1898 zurück, wobei erst in den letzten 30 Jahren viele Katalysatoren entwickelt wurden, die C-H-Bindungen selektiv und unter milden Bedingungen aktivieren

können. Dieses Forschungsgebiet zählt jedoch bis heute zur Grundlagenforschung, praktische Anwendungen findet diese Art der Übergangsmetallkatalyse nur selten.^[37-40]

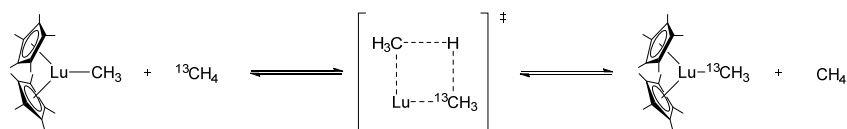
Unter σ -Bindungsmetathese versteht man dabei eine intramolekulare C-H-Aktivierung mit dreiwertigen Lanthanoiden und d^0 -Übergangsmetallen, bei denen eine oxidative Addition aufgrund fehlender Elektronen nicht möglich ist und somit ohne Änderung der Oxidationsstufe abläuft.^[18-19] Aktiviert werden können dabei H-H-, C-H- und C-C-Bindungen durch Hydrogenolyse (a) oder Alkanolyse (b und c) von Metall-Kohlenstoffbindungen.^[41] Die konzertierte Reaktion verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand ohne Bildung eines Intermediates in einer $[2\sigma + 2\sigma]$ -Cycloaddition einer Metall-Ligand-Bindung mit einer Bindung des jeweiligen Substrates. Mechanistische Studien zeigten eine Reaktion erster Ordnung sowohl bezüglich der Komplexkonzentration als auch für die des aktivierten Moleküls, weshalb ein assoziativer Mechanismus vermutet wird.^[18, 39, 42]

Für d^0 -Übergangsmetalle ist die Tendenz zur Bildung des Übergangszustandes abhängig von elektronischen und sterischen Effekten. Die Neigung zur Hydrogenolyse (a) ist höher als zur Alkanolyse über C-H-Aktivierung (b). C-H-Bindungen mit höherem s-Orbital-Charakter (sp) reagieren dabei schneller als C-H-Bindungen mit höherem p-Orbital Charakter ($sp > sp^2 > sp^3$). Die C-C-Bindungsaktivierung (c) ist für diese Metalle nicht begünstigt.^[39, 41]



Schema 6: H-H- (a), C-H (b) und C-C (c)-Aktivierungen durch d^0 -Übergangsmetallkomplexe über σ -Bindungsmetathese.^[41]

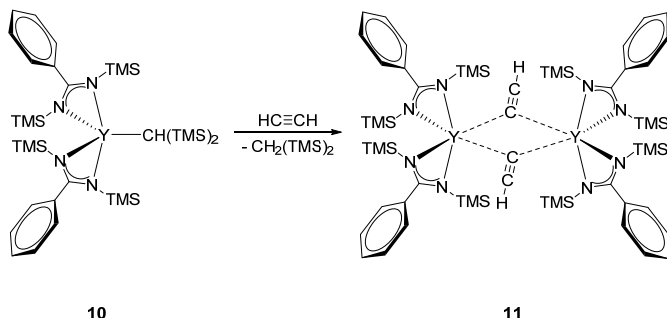
Nachgewiesen wurde diese C-H-Aktivierung erstmals durch *Watson* im Jahr 1983 an isoto­penmarkiertem Methan (siehe Schema 7) als auch durch Aktivierung von Benzol, Pyridin und Phosphoryliden mit Cyclopentadienyl-Lanthanoid-Methyl-Komplexen. Dieses war das erste Beispiel für die Aktivierung der für die σ -Bindungsmetathese un­favorisierten sp^3 -hybridisierten C-H-Bindung in Methan mit einem homogenen Katalysator.^[18, 43-44]



Schema 7: Intermolekulare C-H-Aktivierung von Methan, über Isotopenmarkierung nachgewiesen.^[18]

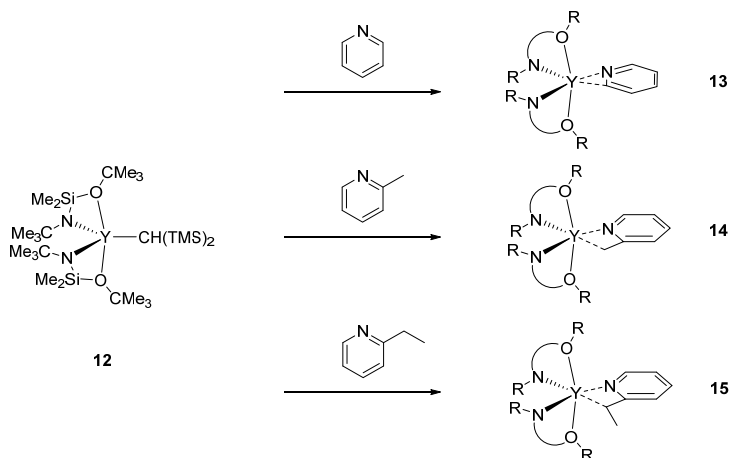
Teuben et al. untersuchten ab 1993 zunächst die Reaktivität von Yttrium-Katalysatoren (**10**) gegenüber der C-H-Bindungsaktivierung von Ethin. Die neu gebil­dete Y- μ -C-Bindung im Acetylid-Komplex **11** ist dabei im Gegensatz zu den vorher betrachteten Systemen über zwei chelatisierende N,N' -Bis(trimethylsilyl)benzamido-

Liganden und nicht über Cyclopentadienyl-Systeme stabilisiert. Es bildet sich bei der Reaktion ein Dimer **11** mit verbrückten Ethin-Molekülen, wie es in Schema 8 dargestellt ist.^[45]



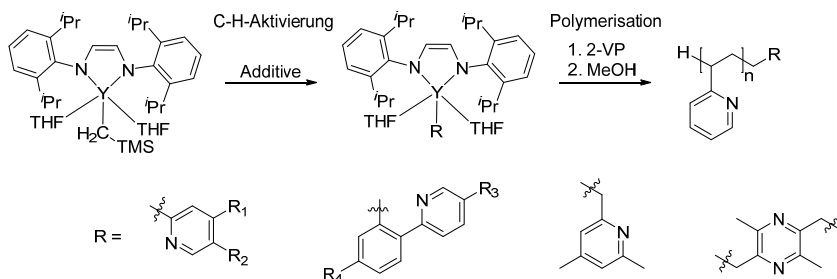
Schema 8: Synthese des dimeren Bis(*N,N'*-bis-(trimethylsilyl)benzamidinato)yttrium-Ethynyl-Komplexes (**11**) über σ -Bindungsmetathese.^[45-46]

Um diese Katalysatoren auch für die Aktivierung anderer Verbindungen und zur Bildung neuer Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu testen, forschte die Arbeitsgruppe an der C-H-Bindungsaktivierung von heteroaromatischen Substanzen wie Pyridin- oder α -Picolyl-Derivaten. Der Bis(*N,O*-bis(*tert*-butyl)alkoxy(dimethylsilyl)amido)yttrium-Komplex **12** reagiert mit Pyridin, Methylpyridin und Ethylpyridin *via* σ -Bindungsmetathese zu den jeweiligen Bis(alkoxysilylamido)yttrium-pyridyl- und picolyl-Komplexen (siehe Schema 9). Die Reaktion musste dabei bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden und führte aufgrund von Zersetzungsreaktionen des Eduktes bei diesen Temperaturen nur zu geringen Ausbeuten. Bei der Reaktion mit 2-Picolin (zu Komplex **14**) und mit Ethyl-Pyridin (zu Komplex **15**) findet ausschließlich eine C-H-Bindungsaktivierung der sp^3 -hybridisierten Alkylgruppe und nicht des aromatischen Ringes statt. Kristallographische Analysen des Komplexes **14** verdeutlichen, dass der Pyridyl-Ligand über eine η^3 -(*C,C,N*)-Aza-Allylische-Bindung koordiniert.^[47]



Schema 9: Synthese von Bis(alkoxysilylamido)yttrium-pyridyl- und picolyl-Komplexen **13-15** durch C-H-Bindungsaktivierung mit Yttrium-Komplex **12**.^[47]

Mashima et al. untersuchten die Möglichkeit zur Endfunktionalisierung von P2VP durch die $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungsaktivierung von Pyridyl-Derivaten mit Yttrium-Endiamido-Komplexen. Die Katalysatoren mit den neuartigen Pyridyl-Initiatoren wurden dabei *in situ* durch σ -Bindungsmetathese hergestellt und in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin untersucht (siehe Schema 10).^[31]



Schema 10: Endfunktionalisierte Polymerisation von 2VP mit C-H-bindungsaktivierten Yttrium-Komplexen nach *Mashima et al.*^[31]

Bei den *in situ* hergestellten C-H-bindungsaktivierten Komplexen handelte es sich sowohl um monometallische Pyridyl-Komplexe, wie Komplex **16** mit Collidin-Initiator, als auch um bimetallische Komplexe (**17**; Tetramethylpyrazin-Initiator), bei denen die Polymerkette vom Initiator ausgehend in zwei Richtungen fortgesetzt werden kann (siehe Abbildung 6).^[31]

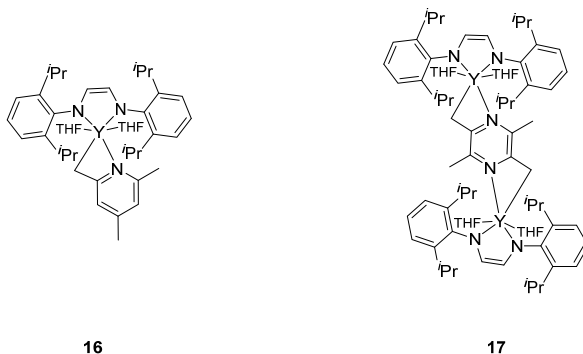
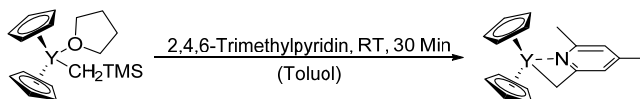


Abbildung 6: Zwei *in situ* gebildete C-H-aktivierte Yttrium-Komplexe **16** und **17** mit Pyridinderivaten als Initiatoren nach *Mashima et al.*^[31]

Mechanistische Studien an Seltenerd-Metallocenen mit Amid- und Alkyl-Initiatoren (z.B. CH_2TMS) zeigten, dass Polymerisationen mit diesen Initiatoren durch eine mögliche Deprotonierung der α -C-H-Bindung des Monomers verlangsamt sind. Um effizientere Initiatoren einzuführen, unternahmen *Rieger et al.* erfolgreich C-H-Bindungsaktivierungen von heteroaromatischen Verbindungen mit Seltenerd-Cyclopentadienyl-Systemen. Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ mit einem Äquivalent 2,4,6-Trimethylpyridin (2,4,6-Collidin) führt in Toluol bei Raumtemperatur nach 30 Minuten zur Bildung von $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_2\text{N}))$ via σ -Bindungsmetathese (siehe Schema 11). Die C-H-Aktivierung mit dem analogen Luteium-Katalysator ist weniger aktiv und konnte nur durch Reaktion über Nacht quantitativ durchgeführt werden.^[48]



Schema 11: Synthese von $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_2\text{N}))$ über σ -Bindungsmetathese mit 2,4,6-Trimethylpyridin und Seltenerd-Metallocenen.^[48]

Diese neu erhaltenen Komplexe bewiesen sich als gute Initiatoren für die Gruppen-transferpolymerisation von polaren Monomeren, vor allem für Vinylphosphonate. Durch den Austausch des Initiators findet die Initiation, die sonst über einen 6-Elektronen-Prozess durch den nukleophilen Angriff eines basischen Alkyl-Initiators stattfindet, nun mit einem Enolat-Initiator über einen 8-Elektronen-Prozess statt. Dieser 8-Elektronen-Prozess ist dann analog der Propagation (siehe Abbildung 7). Die Polymerisationen von Diethylvinylphosphonat und 2-*Iso*-Propylen-2-oxazolin verlief ohne Initiationsphase und mit einer hohen Initiatoreffektivität.^[48]

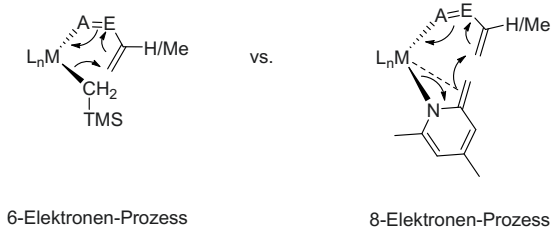


Abbildung 7: Vergleich der Initiation von *Michael*-Monomeren *via* 6-Elektronen- und 8-Elektronen-Prozess.

Die Möglichkeit der C-H-Bindungsaktivierung über Alkylthallanid-mediierte σ -Bindungsmetathese, wie sie in den letzten Jahren von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht wurde, eröffnete ein neues Forschungsfeld in der Polymerisationskatalyse und für die Einführung neuer Funktionalitäten und Endgruppen in Polymere. Dieses ist damit eine der ersten praktischen Anwendungen für die Übergangsmetall-katalysierte C-H-Bindungsaktivierung.^[19]

2.4 Taktizitätsbestimmung und Mechanismusaufklärung

Um die Taktizität der Polymere zu bestimmen, sind hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen unerlässlich und eignen sich ebenfalls zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus. Die Unterscheidung verschiedener Strukturen und Sequenzen im Polymer ist dabei durch NMR-Spektroskopie quantitativ möglich. Außerdem ist die Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum für jedes Polymer individuell und gestützt auf Oligomer-NMR- und 2D-NMR-Studien. Zusätzlich sind physikalische und statistische Berechnungen erforderlich. Die literaturbekannten Zuordnungen sind jedoch oft nicht vollständig oder widersprechen sich.^[49-50]

Bei der Polymerisation von prochiralen α -Olefinen wie Propen entsteht durch den Einbau jeden einzelnen Monomers in die Polymerkette ein neues Stereozentrum. Abhängig davon, wie der Rest am Monomer zu dem in der vorhergegangenen Polymerkette steht, kommt es zu verschiedenen Sequenzen in einem Polymer. Bei gleicher Stereoconfiguration (relativ zueinander) handelt es sich um eine *meso*-Verknüpfung (*m*-Dyade), bei entgegengesetzter Konfiguration um eine *racemische*-Verknüpfung (*r*-Dyade).

Bei guter Auflösung sind Signale im NMR-Spektrum in Abhängigkeit der Konfiguration sichtbar. Dabei ist das Aufspaltungsmusters eines Signals durch die jeweiligen benachbarten Zentren des jeweiligen Stereozentrums beeinflusst. Bei Betrachtung der nächsten Nachbarn entstehen drei Signale, die sogenannten Triaden, die als *mm* (isotaktisch), *mr/rm* (heterotaktisch) und *rr* (syndiotaktisch) definiert werden (siehe Abbildung 8).

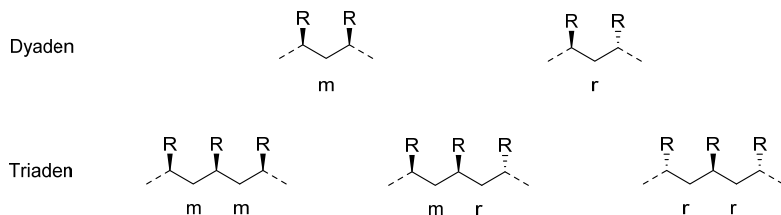


Abbildung 8: Mögliche Stereokonfigurationen in *meso*- und *racemischen* Verknüpfungen.^[41]

Bei hinreichend guter Auflösung des NMR-Spektrums spalten sich die NMR-Signale sogar in Abhängigkeit der Konfiguration der nächsten zwei Stereozentren auf. Es entsteht eine Aufspaltung in zehn unterschiedliche Pentaden.^[41]

Isotaktisches Polymer wird demnach erhalten, wenn die Monomermoleküle bevorzugt mit der gleichen relativen Stereokonfiguration zueinander eingebaut werden. Die Konfiguration, mit der das nächste Monomer in die Polymerkette eingebaut wird, wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Eine Analyse der NMR-Spektren gibt dabei genauere Rückschlüsse auf die Mikrostruktur und damit auch auf den Polymerisationsmechanismus. Beeinflusst das letzte eingebaute Molekül aus der Polymerkette die Stereoinformation des neu koordinierenden Monomers, so handelt es sich um eine Kettenendkontrolle. Wirkt eine chirale Katalysatorumgebung stereoregulierend, so nennt man diesen Mechanismus *„enantiomorphic site control“*.^[41]

Die Stereosequenz-Aufspaltungen im NMR-Spektrum werden zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus oft durch statistische Propagationsmodelle beschrieben.^[41] Das *Bernoulli*- und das *Markov*-Modell beschreiben die Kettenendkontrolle. Das *Bernoulli*-Modell geht dabei davon aus, dass nur das letzte Monomer in der Polymerkette entscheidend für den Einbau des nächsten Monomers ist. Daher ist nur ein *meso*-Einbau (P_m) oder *racemischer* Einbau (P_r) möglich. P_m ist dabei analog der *meso*-Dyade (m) und P_r der *racemischen*-Dyade (r). Durch diesen Zusammenhang können Wahrscheinlichkeiten für die Triaden als auch für jede Pentade bestimmt werden. Das *Markov*-Modell berechnet auf der gleichen Grundlage die Anteile für die jeweiligen

Triaden und Pentaden unter zusätzlicher Berücksichtigung des vorletzten Monomers in der Polymerkette. ^[51] Dadurch entstehen vier mögliche Triaden, die dann in Dyaden-Anteile umgerechnet werden können. Anschließend ist eine Berechnung der Anteile für jede Aufspaltung im Polymer möglich. ^[41]

Die Katalysator-beeinflusste ‚*enantiomorphic site control*‘ wird über den Parameter σ beschrieben. Dieser Parameter gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, ob eine prochirale Monomer-Einheit mit seiner *Re*- oder *Si*-Seite an eine bestimmte Seite des Katalysators (R/S-Seite) addiert. Die Dyaden/Triaden/Pentaden-Anteile können dann über diesen Parameter berechnet werden. ^[41]

Die *m*-Dyade (P_m) und der Parameter σ stehen dabei in folgendem Zusammenhang: ^[51]

$$P_m = m = \sigma^2 + (1 - \sigma)^2 \quad (2.1)$$

Daraus können dann die theoretischen Anteile für die drei Triaden berechnet werden: ^[51]

$$mm = m^2 = 1 - 3\sigma(1 - \sigma) \quad (2.2)$$

$$mr = m(1 - m) = 2\sigma(1 - \sigma) \quad (2.3)$$

$$rr = (1 - m)^2 = \sigma(1 - \sigma) \quad (2.4)$$

Abbildung 9 zeigt die Auswirkungen eines Stereofehlers auf die Stereoinformation der Polymersequenz bei einer isotaktischen Kettenendkontrolle (*Bernoulli-Modell*) oder Komplexkontrolle (*enantiomorphic site control*) und die daraus resultierenden Triaden- und Pentaden-Verhältnisse im ¹³C-NMR-Spektrum. ^[52]

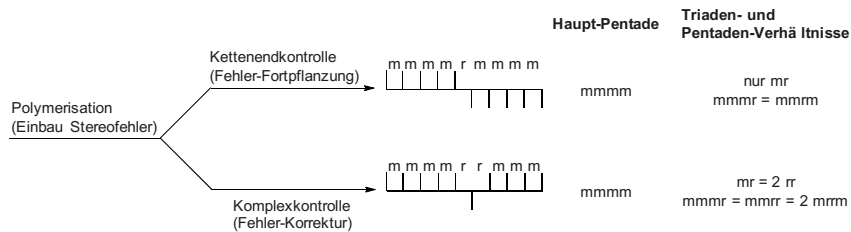


Abbildung 9: Auswirkungen eines Stereofehlers auf die Polymersequenz bei isotaktischer Kettenend- und Komplexkontrolle und die daraus resultierende Auswirkungen auf die Triaden- und Pentaden-Verhältnisse im NMR-Spektrum.^[52]

Daraus resultierend gibt es verschiedene Kriterien, um zu testen, welches Modell für einen bestimmten Polymerisationsmechanismus zutrifft. Es gilt:

$$\frac{4(\text{mm})(\text{rr})}{(\text{mr})^2} = 1 \quad \text{Bernoulli-Modell} \quad (2.5)$$

$$\frac{4(\text{mmmm})(\text{rmr})}{(\text{mmr})^2} = 1 \text{ und } \frac{4(\text{mrmm})(\text{rrr})}{(\text{mrr})^2} = 1 \quad \text{Markov-Modell} \quad (2.6)$$

$$\frac{2(\text{rr})}{(\text{mr})} = 1 \quad \text{„enantiomorphic site control“-Modell} \quad (2.7)$$

Im Allgemeinen kann die Wahrscheinlichkeit für den Einbau von *meso*-Verbindungen (P_m) unabhängig von dem Polymerisationsmechanismus über die Triaden-Struktur mit folgender Formel berechnet werden:

$$P_m = \text{mm} + 0.5\text{mr} \quad (2.8)$$

Die ^{13}C -NMR-Zuordnung der Signale von Poly(2-vinylpyridin) und der Pentaden-Aufspaltung des quartären C-Atoms im Detail, wurde schon von mehreren Forschungsgruppen untersucht, um Rückschlüsse auf die Taktizität des Polymers zu ziehen.^[31, 33-34, 36, 49, 53-55] Da die Signale für hetero- und syndiotaktische Verknüpfungen der Methin- und Methylen-Protonen im ^1H -NMR überlagern, eignet sich nur das ^{13}C -NMR-Spektrum für die Untersuchung der Taktizität und des Polymerisationsmechanismus.^[50] Da auch bei diesem Kohlenstoff-Atom das Aufspaltungsmuster nicht vollständig aufgelöst werden kann, kommt es zwischen den postulierten Zuordnungen der verschiedenen Forschungsgruppen zu Unstimmigkeiten. Die ersten Zuordnungen durch *Natta et al.* erfolgten 1961 durch stereospezifische anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin zu hoch-isotaktischem P2VP. Ohne weitere Studien wurde das Signal mit der höchsten Intensität im Aufspaltungsmuster des quartären Kohlenstoffatoms als *mmmm*-Pentade angenommen.^[32, 49]

Für ataktisches P2VP ergibt sich in dieser Region eine Aufspaltung in drei Signale, die *Fontanille et al.* im Jahr 1976 als Triaden *mm* (isotaktischer Bereich), *mr/rm* (heterotaktischer Bereich) und *rr* (syndiotaktischer Bereich) beschrieben.^[49, 53] Durch die Synthese von deuteriertem Polymer und 2D-NMR-Studien durch *Matsuzaki et al.* konnte gezeigt werden, dass es zwar für das quartäre C-Atom zu einer Aufspaltung in drei Bereiche kommt, diese aber nicht nur mit der Triadenaufspaltung korreliert, sondern einer nicht hinreichend aufgelöster Pentadenaufspaltung entspricht.^[33] Berechnungen zu konformationellen Energien und Dipolmomenten von Poly(2-vinylpyridin)-Ketten mit unterschiedlichen Stereosequenzen nach *Tonelli* bestätigten, dass es zu einer leichten Überlagerung der isotaktischen und heterotaktischen Triade kommt.^[56] *Hogen-Esch* und *Dimov* verglichen deswegen im Jahr 1995 die verschiedenen publizierten Zuordnungsmuster. Sie versuchten durch statistische Pentaden-Verhältnisse und durch die Veränderungen der Pentaden zwischen isotaktischem und syndiotaktischem P2VP auch nicht sichtbare Pentaden zu identifizieren und durch die Betrachtung anderer Kohlenstoffatomresonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum, eine modifizierte Zuordnung zu ermitteln. Vor allem die Zuordnung der *mmrm*- und *mmrr*-

Pentadenresonanzen konnte durch diese Untersuchung bestimmt werden, wodurch die mechanistische Betrachtung der Polymerisation möglich ist. Schultern in den jeweiligen Signalen bewiesen eine hohe Sensitivität des quartären C-Atoms und eine mögliche Aufspaltung des Signals als Heptaden.

Es ist fortan möglich, durch diese vollständige Triaden- und Pentadenzuordnung alle Signale im Bereich der quartären ^{13}C -Resonanz zu identifizieren und Mechanismusstudien vorzunehmen. Abbildung 10 zeigt die Pentadenzuordnung für ein isotaktisch-syndiotaktisches Stereoblock-Polymer nach *Dimov* und *Hogen-Esch*. Die *rmmr*- und *mmrr*-Pentaden überlagern, da sie unterschiedliche chemische Verschiebungen haben, in Abhängigkeit davon, ob sie zu dem isotaktischen oder syndiotaktischen Stereoblock gehören.^[49]

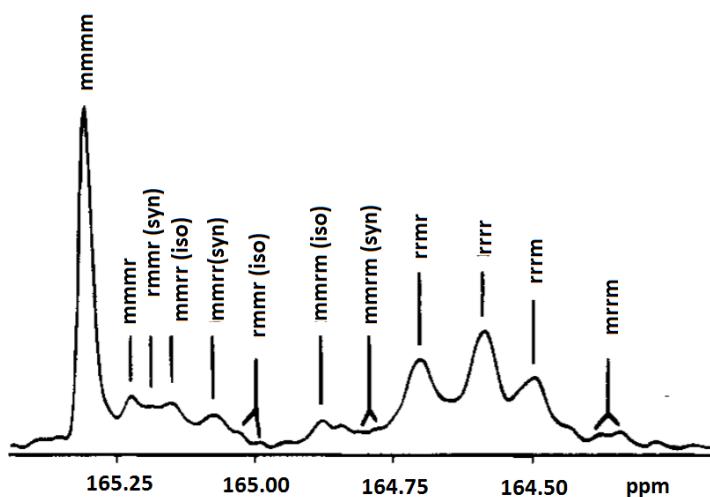


Abbildung 10: Aromatische quartäre ^{13}C -NMR-Resonanz eines isotaktischen-syndiotaktischen Stereoblock-P2VP in MeOD bei 40 °C.^[49]

Auch für Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) und Poly(diethylvinylphosphonat) kommt es zur Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum in Abhängigkeit der Konfiguration. Die ^{13}C -NMR-Zuordnung der Signale von Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) und des Carbonyl-Kohlenstoffatoms im Detail, wurde schon von mehreren Forschungsgruppen untersucht, um Rückschlüsse auf die Taktizität des Polymers zu ziehen.^[57-63] Das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Polymerseitenkette, welches in Abbildung 11 dargestellt ist, hat die höchste Verschiebung aller Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, jedoch nur eine relativ geringe Intensität. Eine Zuordnung des Aufspaltungsmusters dieses Signales nach *Bulai* in eine Triadenaufspaltung lässt eine Berechnung der Taktizität zu.^[59] Dabei überlagern die jeweiligen Triaden jedoch, so dass eine genaue Angabe der Taktizität erschwert ist.

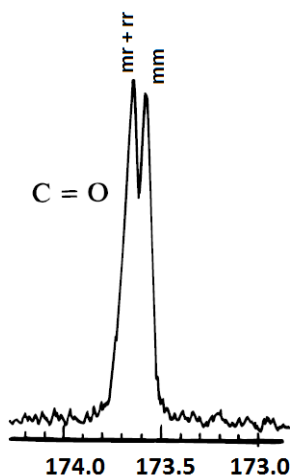


Abbildung 11: Carbonyl- ^{13}C -NMR-Resonanz von Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) in CDCl_3 .^[59]

Gruppentransferpolymerisation von Michael-Monomeren

Untersuchung von C1-symmetrischen Komplexen

Adams, F.

2016, XXIII, 133 S. 54 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-13573-7