

„Norbornen-Homopolymerisation und Copolymerisation mit
Ethen und CO mit homogenen Übergangsmetall-Katalysatoren sowie
Untersuchung der Polymermikrostrukturen“

IN A U G U R A L – D I S S E R T A T I O N
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
CHRISTOS KARAFILIDIS
aus Krefeld

2004

Referent: Prof. Dr. G. Fink

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2004

Meinen Eltern und Anke

*ἀλλ', ὦ μακαριοὶ, αὐτὸ μὲν τί ποτ' ἐστὶ τ' ἀγαθὸν εἰσώμεν τὸ
νῦν εἶναι – πλεον γὰρ μοι φαίνεται ἡ κατὰ τὴν παρούσαν ὁρμὴ
ἐφικεσθαι τοῦ γε δοκουῦτος ἐμοὶ τὰ νῦν – ὅς δὲ ἐκγονὸς
τε τοῦ ἀγαθοῦ φαίνεται καὶ ὁμοιοτάτος ἐκείνῳ,
λεγεῖν ἐθέλω, εἰ καὶ ὑμῖν φίλον, εἰ δὲ μὴ, εἰ.*

*(Allein, ihr Herrlichen, was das Gute selbst ist, wollen wir für jetzt doch lassen;
denn es scheint mir für unsern jetzigen Anlauf viel zu weit, auch nur bis zu dem
zu kommen, was ich jetzt darüber denke. Was mir aber als ein Sprößling, und zwar
als ein sehr ähnlicher, des Guten erscheint, will ich euch sagen, wenn es auch
euch so recht ist; wo nicht, so wollen wir es lassen.)*

Platon, Politeia 506 e (Sonnengleichnis)

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Fink.

Mein besonders herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. G. Fink für die ausgesprochen interessante und facettenreiche Themenstellung, die optimalen Arbeitsbedingungen und den gewährten Freiraum sowie die stete Diskussionsbereitschaft während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Reetz danke ich für die Aufnahme an das Institut.

Herrn Prof. Dr. M. Braun danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Gabor, Frau Dr. Rufinska und Herrn Dr. Mynott danke ich für die umfangreiche Unterstützung in der Lösung NMR-spektroskopischer Fragestellungen.

Herrn Dr. Hermann und Herrn Dr. Angermund danke ich für die Molecular-Modelling Berechnungen. Herrn Dr. Weimann danke ich für die Erstellung des Mathcad-Scriptes.

Frau Dr. Weidenthaler danke ich für die Interpretation der Pulverdiffraktogramme und Herrn Dr. Goddard für die Einkristallzüchtung und die Röntgenstrukturbestimmung des rac-Dimeren.

Herrn Breitenbruch, Herrn Reissig und Herrn Stoffels danke ich für die präparativen HPLC- und GC-Trennungen.

Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und Werkstätten danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

Herrn Hauschild und Herrn Blumenthal danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft bei der Lösung technischer Probleme.

Den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe danke ich besonders für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft.

Schließlich danke ich allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

Ψ -meso	pseudo-meso (s. Text)
Ψ -rac	pseudo-rac (s. Text)
χ	Molenbruch
[A]	Stoffmengenkonzentration von A
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
ansa-BisimidoCr(VI)(Benzyl) ₂	[(NCMe ₂ CH ₂ CH ₂ CMe ₂ N)Cr(CH ₂ Ph) ₂]
Benzil	Dibenzoyl
Bipy	2,2'-Bipyridin
BzCh	p-Benzochinon
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CP	Cross polarization
Cp	Cyclopentadienyl
(Cp) ₂ ZrCl ₂	Bis-(1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
D	Polydispersität M _w /M _n
d	Tag
d.h.	das heißt
DFT	Dichtefunktional
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Ethen
F	Fläche
gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HTC	Hexatricontane
HV	Hochvakuum
Ionol	2,6 t-Butyl-4-methylphenol
iPr(Cp) ₂ ZrCl ₂	Isopropyliden-bis-(1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl ₂	Isopropyliden-(1-cyclopentadienyl)- (3-isopropyl-indenyl-1) zirkoniumdichlorid
iPr(Cp)(Flu)ZrCl ₂	Isopropyliden-(1-cyclopentadienyl)- (9-fluorenyl) zirkoniumdichlorid

Abkürzungsverzeichnis

$iPr(Cp)(Ind)ZrCl_2$	Isopropyliden-(1-cyclopentadienyl)- (1-indenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(Ind)_2ZrCl_2$	Isopropyliden-bis-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$	Isopropyliden-(3-isopropyl- cyclopentadienyl-1)-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(3-iPr-Cp)(Flu)ZrCl_2$	Isopropyliden-(3-isopropyl- cyclopentadienyl-1)-(9-fluorenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl_2$	Isopropyliden-(3-R-cyclopentadienyl-1)- (1-indenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2$	Isopropyliden-(3-tert.-butyl- cyclopentadienyl-1)-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
$iPr(3-tBu-Cp)(Flu)ZrCl_2$	Isopropyliden-(3-tert.-butyl- cyclopentadienyl-1)-(9-fluorenyl) zirkoniumdichlorid
Kap.	Kapitel
MAO	Methylaluminoxan
$MeHC(Cp)_2ZrCl_2$	Methylmethyliden-bis-(1- cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
$Me_2Si(2,4-Me_2-Cp)(N-tBu)TiCl_2$	Dimethylsilyl-bis-(2,4-dimethyl- cyclopentadienyl-1) -(tert.-butyl-amido) titandichlorid
$Me_2Si(Cp)_2ZrCl_2$	Dimethylsilyl-bis-(1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid
$Me_2Si(Cp^*)(N-tBu)TiCl_2$	Dimethylsilyl-bis-(tetramethyl- cyclopentadienyl)-(tert.-butyl-amido) titandichlorid
$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$	Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung in <i>g/mol</i>
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung in <i>g/mol</i>
Kel-F®	Warenzeichen für Polychlortrifluorethylen und Copolymere mit 1,1-Difluorethylen
MAS	Magic Angle Spinning

Abkürzungsverzeichnis

meso-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂	meso-Isopropyliden-bis-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
min	Minute
n.b.	nicht bestimmt
N	Norbornen
n(X)	Stoffmenge von X
p(X)	Partialdruck von X
p-TsOH	p-Toluolsulfonsäure-monohydrat
Ph ₂ C(Cp)(Ind)ZrCl ₂	Diphenylmethyliden-(1-cyclopentadienyl)- (1-indenyl) zirkoniumdichlorid
PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl ₂	Methylphenylmethyliden- (1-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl) zirkoniumdichlorid
rac	racemisch
rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂	rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl) zirkoniumdichlorid
ROMP	Ringöffnungs Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
RI	Refraktionsindex
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TMS	Trimethylsilan
vergl.	vergleiche mit
T _G	Glastemperatur
T _S	Schmelzpunkt
T _P	Polymerisationstemperatur
t _p	Polymerisationszeit
V _P	maximale Bruttopolymerisations- geschwindigkeit in <i>mol/Ls</i>
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Polynorbornene und Ethen-Norbornen-Copolymere	2
1.3	Olefin-CO-Copolymere	3
1.4	Aufgabenstellung	4
2	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysatorstruktur, Aktivität und Polymermikrostruktur bei Ethen-Homo- und Ethen-Norbornen-Copolymerisationen mit verschiedenen Zirkonocen/MAO-Systemen	7
2.1	Einleitung	7
2.2	Ethen-Homopolymerisationen	9
2.2.1	Einleitung	9
2.2.2	Vergleich der Polymerisationsaktivitäten	10
2.2.3	Vergleich der Polymereigenschaften	10
2.3	Ethen-Norbornen-Copolymere mit dem Katalysatorsystem iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl₂/MAO	13
2.3.1	Einleitung	13
2.3.2	Vergleich der Polymerisationsaktivitäten und des Norborneneinbaus	13
2.3.3	Vergleich der Polymereigenschaften	16
2.3.4	Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ¹³ C-NMR-Spektroskopie	18
2.3.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	19
2.4	Ethen-Norbornen-Copolymere mit Gemischen der Katalysatorsysteme Ψ-rac/Ψ-meso iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO	20
2.4.1	Einleitung	20
2.4.2	Vergleich der Polymerisationsaktivitäten	21
2.4.2.1	Vergleich der Gesamtaktivitäten	21
2.4.2.2	Vergleich der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit	23
2.4.3	Vergleich der Norborneneinbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung	25
2.4.4	Vergleich der Polymereigenschaften	28
2.4.5	Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ¹³ C-NMR-Spektroskopie	33
2.4.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	37

2.5 Ethen-Norbornen-Copolymere mit Gemischen der Katalysatorsysteme Ψ-rac/Ψ-meso iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO	38
2.5.1 Einleitung	38
2.5.2 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten	38
2.5.2.1 Vergleich der Gesamtaktivitäten	38
2.5.2.2 Vergleich der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit	40
2.5.3 Vergleich der Norborneneinbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung	41
2.5.4 Vergleich der Polymereigenschaften	44
2.5.5 Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ¹³ C-NMR-Spektroskopie	47
2.5.6 Zusammenfassung	49
2.6 Vergleich der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit den Katalysatorsystemen Ψ-rac/Ψ-meso iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO und iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO	49
2.7 Diskussion: Wechselwirkungen zwischen Katalysatorstruktur und Mikrostruktur von Ethen-Norbornen-Copolymeren	51
2.7.1 Übersicht über die Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur und der Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymeren	51
2.7.2 Quantitative Erfassung der Stereochemie in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation	53
3 Norbornen-CO-Copolymerisation	59
3.1 Einführung	59
3.1.1 Anwendung von α -Olefin-CO-Copolymeren	59
3.1.2 Entwicklung der Ethen-CO-Copolymerisation	59
3.1.3 Reaktionsmechanismen in der α -Olefin-CO-Copolymerisation	59
3.1.4 Norbornen-CO-Copolymerisation	63
3.2 Vorversuche zur Norbornen-CO- und Ethen-CO-Copolymerisation mit verschiedenen Katalysatorsystemen	67
3.2.1 Metallocen basierende Katalysatorsysteme	67
3.2.2 Co- und Terpolymerisationen mit einer Ni(II)-Katalysator-Vorstufe	70
3.2.3 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan-Pd(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure / Oxidationsreagenz	71
3.2.4 Zusammenfassung	73
3.3 SEM-Aufnahmen ausgewählter Ethen-CO-Copolymere	74

3.4 Vorversuche zur Norbornen-CO- und Ethen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystemen Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure	79
3.4.1 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure	79
3.4.2 Co- und Terpolymerisationen mit dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd-(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure	85
3.4.3 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon	88
3.4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	92
3.5 Umstellung und in-situ Start der Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon im 1L Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr	93
3.5.1 Zusammenfassung	101
3.6 Quantitativer Vergleich der Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren	102
3.6.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	105
3.7 Untersuchung des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon in der Norbornen-CO-Copolymerisation	106
3.7.1 Einführung	106
3.7.2 Vorbereitungen zur Durchführung der kinetischen Messungen	107
3.7.2.1 Bestimmung der CO-Sättigungskonzentration in der verwendeten Reaktionslösung	107
3.7.2.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Kinetik des verwendeten Katalysatorsystems	110
3.7.2.3 Zusammenfassung	111
3.7.3 Reaktionsprofile des CO-Verbrauchs und Molmassen der Norbornen-CO-Copolymere	112
3.7.3.1 Vergleich der Reaktionsprofile des CO-Verbrauchs in der Norbornen-CO-Copolymerisation	112
3.7.3.2 Molmassen der Norbornen-CO-Copolymere	116
3.7.3.3 Zusammenfassung	117
3.7.4 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Katalysatorsystems	118
3.7.4.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	123
3.7.5 Untersuchung der Druckabhängigkeit des Katalysatorsystems	124
3.7.5.1 Zusammenfassung	129
3.7.6 Untersuchung des Einflusses der p-Benzochinon-Konzentration	129
3.7.6.1 Zusammenfassung	134

3.7.7	Variation des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / Säure / p-Benzochinon bezüglich der Säurekomponente	135
3.7.7.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	137
3.7.8	Quantitative Auswertung der IR-Spektren zur Bestimmung der Anteile an γ -Lacton- / Ester- und Ketonstrukturen im Produkt	138
3.7.8.1	Zusammenfassung	145
3.7.9	SEM-Aufnahmen der entstandenen Copolymere	145
3.8	Schlussfolgerung und Ausblick	150
3.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	154
4	Reaktionsmechanismus der Norbornen-Homopolymerisation unter Ringerhaltung	157
4.1	Einleitung	157
4.1.1	Verschiedene Verknüpfungsarten bei der Polymerisation von Norbornen	157
4.1.2	Eigenschaften und Anwendungsgebiete von vinylisch polymerisierten Polynorbornenen	158
4.1.3	Mikrostruktur von vinylisch polymerisierten Polynorbornenen	159
4.2	Norbornen-Homopolymerisationen mit verschiedenen Katalysatorsystemen	162
4.2.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	165
4.3	Norbornen-Oligomerisierungen	166
4.3.1	Norbornen-Oligomerisierungen mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	166
4.3.2	Norbornen-Oligomerisierungen mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl}_2/\text{MAO}$	176
4.3.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	180
4.4	Norbornen-Oligomerisierung in Deuterium-Atmosphäre mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	181
4.5	Diskussion und Ausblick	186
4.6	Zusammenfassung	187
5	Ausblick	191
6	Zusammenfassung	193
7	Experimenteller Teil	199

7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen	199
7.2 Gase (außer Monomere)	199
7.3 Lösungsmittel	199
7.4 Cokatalysatoren	200
7.5 Monomere	200
7.6 Liganden	200
7.7 Katalysatoren	201
7.7.1 Metallocene	201
7.7.2 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-acetat	201
7.7.3 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-triflat	202
7.7.4 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan-Pd(II)-acetat	202
7.7.5 Ni(II)-Katalysator	203
7.7.6 ansa-BisimidoCr(VI)(Benzyl) ₂	203
7.8 Polymerisationen	204
7.8.1 Polymerisationsapparatur im Labor	204
7.8.2 Durchführung der Homo- und Copolymerisationen im Labor	206
7.8.2.1 Durchführung der Homopolymerisationen von Ethen im Laborautoklaven	206
7.8.2.2 Durchführung der Copolymerisationen im Laborautoklaven	206
7.8.3 Polymerisationsapparaturen im Technikum	207
7.8.3.1 1L / 0,5L Autoklav mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr	207
7.8.3.2 50ml, 250ml und 500ml Batchautoklaven	208
7.8.4 Durchführung der Homo-, Co- und Ter-Polymerisationen im Technikum	209
7.8.4.1 Copolymerisationen mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr	209
7.8.4.2 Co- und Terpolymerisationen im Batchautoklaven	209
7.8.5 Norbornen-Homopolymerisationen	210
7.9 Korrekturfaktoren für Massendurchflussmesser	212
7.10 Norbornen-Oligomerisierungen	212
7.11 Verwendete Gleichungen	215
7.11.1 Berechnung des Molvolumens des Monomergases	215
7.11.2 Berechnung der Monomerstoffmenge	216
7.11.3 Berechnung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit	216
7.11.4 Berechnung der Sättigungskonzentration von Ethen	216
7.11.5 Berechnung der Norbornen-Einbaurrate bei Ethen-Norbornen-Copolymeren aus dem Glaspunkt der Copolymere	217

7.11.6	Berechnung der Norbornen-Einbaurrate bei Ethen-Norbornen-Copolymeren aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum	217
7.12	Analytische Methoden	218
7.12.1	Bestimmung der Molmassen mittels der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie	218
7.12.2	DSC - Differential Scanning Calorimetrie	219
7.12.3	^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung	220
7.12.4	^{13}C -NMR-Spektroskopie der Polymere	220
7.12.5	Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie	221
7.12.6	Präparative HPLC/GPC-Trennungen	221
7.12.7	Einkristallstrukturbestimmungen	222
7.12.8	Pulverdiffraktometrie	222
7.12.9	IR-Spektroskopie	222
7.12.10	Quantitative Auswertung der IR-Spektren	222
7.12.11	UV/VIS-Spektroskopie	224
7.12.12	Dampfdruckosmometrie	224
7.12.13	SEM-Aufnahmen	230
8	Anhang	231
8.1	Analytische Daten der Polynorbornene	231
8.1.1	^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren der Polynorbornene	231
8.1.1.1	CPMAS-Typ IV	231
8.1.1.2	CPMAS-Typ I	235
8.1.1.3	CPMAS-Typ II	236
8.1.2	IR-Spektren der Polynorbornene	237
8.1.2.1	IR-Typ A	237
8.1.2.2	IR-Typ Ni	242
8.1.2.3	IR-Typ Pd	243
8.2	Analytische Daten der Norbornen-Oligomere	244
8.2.1	^{13}C -NMR-Spektren	244
8.2.1.1	Katalysatorsystem rac-iPr(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO	244
8.2.1.2	Katalysatorsystem PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl $_2$ /MAO	254
8.2.2	Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen:	261
8.2.2.1	Katalysatorsystem rac-iPr(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO	261
8.2.2.2	Katalysatorsystem PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl $_2$ /MAO	277
8.3	Untersuchung des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon in der Norbornen-CO-Copolymerisation	285

8.4	Mathcad-Arbeitsblatt	288
8.5	Molmassenbestimmungen mittels Dampfdruckosmometrie	295
8.5.1	Tabellen	295
8.5.2	Graphische Auftragungen	299
9	Literaturverzeichnis	303

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Als Anfang der 50er Jahre am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr ein Versuch zur „Aufbaureaktion“ misslang und anstatt Ethen-Oligomeren nur Buten entstand, hätte niemand gedacht, dass die systematische Untersuchung dieses später als „Nickel-Effekt“ bekannt gewordenen Phänomens zur Entdeckung der „Ziegler-Katalysatoren“ führen und damit die Polyolefin-Chemie revolutionieren würde [1]. Anstatt den misslungenen Versuch der Aufbaureaktion als Fehlschlag zu verwerfen, untersuchte damals Karl Ziegler mit seinen Mitarbeitern dieses Phänomen systematisch. Während dieser Untersuchung entdeckte er, dass eine Kombination von TiCl_4 mit Aluminiumalkylen in der Lage ist, Ethen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck zu hochmolekularem Polyethylen zu polymerisieren. Bis zu diesem Zeitpunkt war lediglich hochverzweigtes Polyethylen durch die bei sehr hohen Drücken und Temperaturen stattfindende und damit energieintensive radikalische Polymerisation zugänglich (Hochdruckverfahren der ICI). Zieglers systematische Analyse eines unerwarteten Ergebnisses führte somit 1953 zum Patent Nr. 973626 [2], das sehr große industrielle Bedeutung erlangte und nur zehn Jahre später Karl Ziegler zusammen mit Giulio Natta den Nobelpreis für Chemie einbrachte [1].

Bereits in den folgenden Jahren wurden Ethen-Polymerisationen mit dem Metallocen Cp_2TiCl_2 und Aluminiumalkylen durchgeführt [3]. Aufgrund der geringen Aktivität wurden diese Systeme jedoch nicht industriell eingesetzt, sondern dienten als Modellsysteme zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Ziegler-Katalysatoren. Dies änderte sich, als Sinn und Kaminsky entdeckten, dass das ansonsten inaktive Katalysatorsystem $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ durch Zusatz von Wasser überraschend hohe Aktivitäten in der Ethen-Polymerisation zeigt [4]a. Dies war die Geburtsstunde des Methylaluminoxans (MAO) [4]b, das erstmals auch die Polymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren erlaubte. Erst dadurch wurde die Entdeckung der ersten verbrückten (ansa-) Metallocene vorangetrieben [5], mit denen erstmals hochisotaktische Polypropylene in homogen katalysierten Polymerisationen hergestellt werden konnten [6]. Damit wurde die Tür zu weiteren Olefin Homo- und Copolymeren mit völlig neuen Eigenschaften geöffnet.

1.2 Polynorbornene und Ethen-Norbornen-Copolymere

Norbornen ist eines der Monomere, das erst durch die Metallocen/MAO-Katalysatorsysteme zu Homo- und Copolymeren mit einer großen Bandbreite von Eigenschaften polymerisiert werden konnte. Die metallocen-katalytisch hergestellten Homopolymere des Norbornens sind thermisch und chemisch hochstabil [7]. Sie entstehen ausschließlich durch Öffnung der Doppelbindung (vinylische Polymerisation). Im Gegensatz zu den durch Ringöffnungs-Metathesepolymerisation hergestellten Homopolymeren enthalten sie daher wie die radikalisch polymerisierten Produkte keine Doppelbindungen (Abb. 1-1).

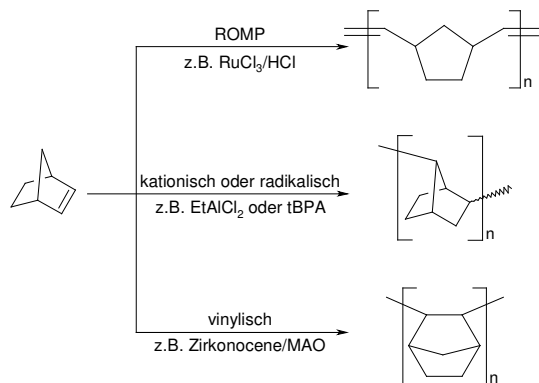


Abb. 1-1 Die drei literaturbekannten Polymerisationsarten des Norbornens

Da die vinylisch polymerisierten Polynorbornene häufig bis zu Ihrer Zersetzung bei teilweise weit über 400 °C keinen Schmelzpunkt aufweisen [7], sind sie nicht thermoplastisch verarbeitbar [8]. Deshalb wurde Norbornen mit Ethen copolymerisiert (Abb. 1-2). Die mit Metallocen/MAO-Katalysatorsystemen zugänglichen Ethen-Norbornen-Copolymere (COC: Cyclo-Olefin-Copolymere) haben einen über weite Bereiche einstellbaren Glaspunkt (0 bis ca. 250 °C) und sind ab einem Norbornengehalt von über 15 mol-% vollständig amorph und damit transparent [8].

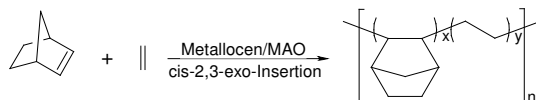


Abb. 1-2 Ethen.-Norbornen-Copolymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatorsystemen

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind Ethen-Norbornen-Copolymere anderen Polyolefinen in vielerlei Hinsicht überlegen. Diese Eigenschaften sind im Einzelnen: die gute Transparenz, der hohe

Brechungsindex (vergleichbar mineralischem Glas) in Verbindung mit geringer Doppelbrechung, eine geringe Dichte, hohe Glasktemperaturen, gute chemische Beständigkeit und eine geringe Wasserdurchlässigkeit. Damit sind Ethen-Norbornen-Copolymere sehr gut geeignet für Anwendungen im optischen Bereich, der Herstellung von sterilisierbaren medizinischen Geräten, als Verpackungsmaterial (z.B. Blisterpackungen für Arzneimittel) oder als temperaturstabile Kondensatorfolien in der Elektroindustrie [9].

1.3 Olefin-CO-Copolymere

Über die reinen Polyolefine hinaus sind thermisch und chemisch stabile Polymere mit polaren Funktionen sehr gefragt, da Eigenschaften wie die Adhäsion verbessert werden können. Eine Klasse solcher Kunststoffe stellen die Olefin-CO-Copolymere dar. Sie zeichnen sich im Allgemeinen durch gute mechanische Eigenschaften, chemische Beständigkeit und vor Allem einer hohen Barrierewirkung gegenüber Wasser und Sauerstoff aus [10]. Dabei sind bisher vor allem Ethen-CO-Copolymere intensiv untersucht worden [11], [12] und werden unter den Markennamen Carilon® (Shell) und Ketonex® (BP) vertrieben.

Norbornen-CO-Copolymere werden zwar bereits in Patenten erwähnt (z.B. [13], [14]), experimentelle Daten sind bisher jedoch nur spärlich publiziert worden; technische Anwendungen sind überhaupt nicht bekannt. Deshalb erscheint es lohnenswert, die Herstellung und die Eigenschaften von Norbornen-CO-Copolymeren zu untersuchen, da diese Werkstoffe möglicherweise ähnlich herausragende Eigenschaften zeigen könnten, wie die Ethen-Norbornen-Copolymere im Bereich der Polyolefine.

1.4 Aufgabenstellung

Die Hauptziele der vorliegenden Arbeit können in drei miteinander verbundene Themengebiete unterteilt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll anhand verschiedener ansa-Zirkonocen / MAO-Katalysatorsysteme (Abb. 1-3) die Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur einerseits und der Kinetik und der resultierenden Polymermikrostruktur andererseits in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation untersucht werden. Dabei soll auch der Aspekt der Wirtschaftlichkeit vor allem hinsichtlich des Gehaltes an pseudo-(Ψ -) Diastereomeren im Katalysatorgemisch berücksichtigt werden. Die Unterschiede der Mikrostrukturen der entstehenden Copolymeren sollen durch Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren festgestellt, im Zusammenhang mit der Katalysatorstruktur betrachtet und in ein Schema mit den bisher in der Literatur untersuchten Katalysatorsystemen eingeordnet werden. Ferner soll erstmals die Stereochemie in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation quantitativ anhand einer großen Auswahl von Metallocenen erfasst werden.

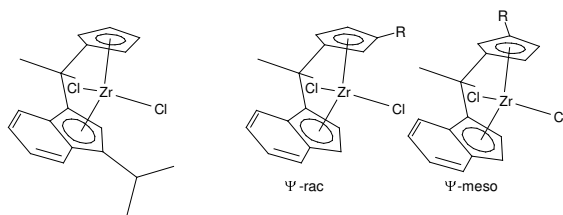


Abb. 1-3 Darstellung der ansa-Zirkonocene $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2$ (links) und beider Isomere (Ψ -Diastereomere) von $i\text{Pr}(3\text{-R-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (rechts)

Die Norbornen-CO-Copolymerisation soll im zweiten Teil der Arbeit untersucht werden. Dazu sollen zunächst Katalysatorsysteme mit verschiedenen Übergangsmetallen und Liganden getestet und eines zur genaueren Betrachtung ausgewählt werden. Für dieses Katalysatorsystem soll eine Methode entwickelt werden, mit der die Reaktion „in-situ“ gestartet werden kann, damit die Kinetik des CO-Verbrauchs während der gesamten Reaktion bestimmt werden kann. Neben der Kinetik der Reaktion sollen auch die Eigenschaften und die Zusammensetzung der entstehenden Copolymeren in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen untersucht und anhand der Ergebnisse Schlussfolgerungen auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit soll die Mikrostruktur von Polynorbornenen untersucht werden. Da viele der durch vinylische Polymerisation hergestellten

Polynorbornene unlöslich und daher durch gängige Analysemethoden nicht zugänglich sind, konnte bisher die Mikrostruktur dieser Polynorbornene nicht eindeutig bestimmt werden. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ist unter diesen Umständen die Methode der Wahl; sie liefert jedoch nicht genug Informationen über die Mikrostruktur der Polymere. Daher wurden die erhaltenen Polymere bisher lediglich durch rein phänomenologische Einordnung der erhaltenen Spektren in Kategorien differenziert. Eine Möglichkeit, die Mikrostruktur der Polynorbornene zu analysieren, besteht in der Synthese und Isolierung von Oligomeren. Durch sukzessive Synthese, Isolierung und Strukturbestimmung von Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren können dann Rückschlüsse auf die Mikrostruktur des Polymeren und den Mechanismus ihrer Bildung gezogen werden. Dieser Weg soll im letzten Abschnitt dieser Arbeit besprochen werden.

2 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysatorstruktur, Aktivität und Polymermikrostruktur bei Ethen-Homo- und Ethen-Norbornen-Copolymerisationen mit verschiedenen Zirkonocen/MAO-Systemen

2.1 Einleitung

Da die Homopolymerisation von Norbornen nicht durch Extrusion verarbeitbare Produkte liefert, wird Norbornen mit Ethen copolymerisiert. Der Glaspunkt der dabei entstehenden Copolymere kann durch das Verhältnis der beiden Monomere in weiten Grenzen eingestellt werden. Die Eigenschaften werden jedoch auch in großem Maße von der Mikrostruktur und der Molmasse des entstehenden Polymeren beeinflusst.

Die Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymeren kann nur durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Man erhält dabei vier Signalgruppen im Bereich zwischen 25 und 55 ppm. Wie bereits in der Literatur [15], [16] nachgewiesen, erfolgt in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit Metallocen/MAO Systemen die Inkorporation eines Norbornenmoleküls ausschließlich durch eine cis-2,3-exo Insertion. Im Falle statistischer Copolymere können trotzdem eine Vielzahl unterschiedlicher Triaden, Tetraden und Pentaden mit unterschiedlichen Sequenzen und vor allem stereochemisch verschiedenen Verknüpfungen auftreten. Erschwerend kommt noch hinzu, dass nicht alle Signale die gleiche Sensitivität hinsichtlich ihrer Umgebung aufweisen. Während manche Signale nur eine Triadensensitivität (Bsp. ENE [17]c) aufweisen, sind andere Signale Tetraden- oder gar Pentadensensitiv (Bsp. alternierende Ethen-zentrierte Pentaden [17]c). Eine vollständige Übersicht aller möglichen Pentaden mit den verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten stellte R. Wendt auf [18].

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu den entsprechenden Triaden, Tetraden und Pentaden erfolgte auf Basis früherer Publikationen [19]-[22], durch vergleichende Deutung von D. Ruchatz [23], [24] getroffenen plausiblen Zuordnungen und vor allem der durch ^{13}C -Anreicherung von R. Wendt [25], [18], [17] eindeutig zugeordneten Signale.

Da in den behandelten unsymmetrischen Triaden und Pentaden die beiden Atome des zugeordneten Monomers im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht isochron sein müssen, ist es notwendig in der Bezeichnung zu unterscheiden, welchem Atom eine Resonanz im Spektrum zugeordnet wird. Dazu wird im folgenden immer das linke Kohlenstoffatom des zentralen Monomers einer Resonanz im Spektrum zugeordnet (Bsp. ENN und NNE). Im Falle von Tetradensensitivität

ist diese Bezeichnung nicht allgemein anwendbar. Hier wird das zugeordnete Monomer unterstrichen und die Zuordnung bezieht sich auf das linke Kohlenstoffatom des unterstrichenen Monomers. Bei der Zuordnung der Resonanzen der C7-Atome (Abb. 2-1) wird immer das zentrale (bei Triaden und Pentaden) bzw. das zweite Monomer von links (Tetrade) betrachtet. Die stereochemische Verknüpfung wird in der Bezeichnung durch die Vorsilben r- (rac) und m- (meso) berücksichtigt.

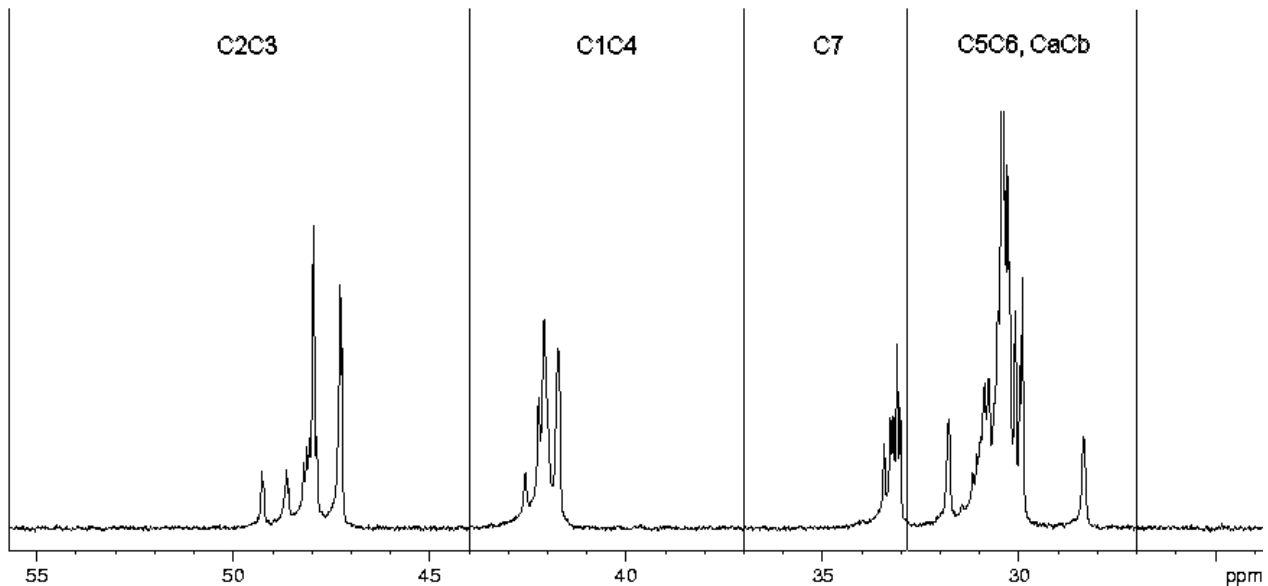


Abb. 2-1 ^{13}C -NMR-Spektrum eines statistischen Ethen-Norbornen-Copolymeren; Die Signalgruppen sind den zugehörigen Kohlenstoffatomen zugeordnet (siehe Abb. 2-2)

In Abb. 2-2 ist die Nummerierung der Kohlenstoffatome in einer Norbornen-Ethen-Sequenz eines Copolymeren wiedergegeben. Abb. 2-1 zeigt ein typisches ^{13}C -NMR-Spektrum eines statistischen Ethen-Norbornen-Copolymeren und die Zuordnung der Kohlenstoffatome entsprechend Abb. 2-2 zu den Signalgruppen.

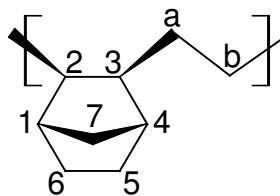


Abb. 2-2 Ausschnitt aus einem Ethen-Norbornen-Copolymer; dargestellt ist eine cis-2,3-exo verknüpfte Norbornen-Ethen-Sequenz mit der Nummerierung der Kohlenstoffatome

In dem vorliegenden Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen Katalysatorstruktur, Aktivität und Mikrostruktur der entstehenden Polymeren für das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ (Abb. 2-3) und für verschieden substituierte Katalysatorsysteme mit ansa-Zirkonocenen des Typs $iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ (Abb. 2-4) ($R = i\text{-propyl, } t\text{-butyl}$) untersucht.

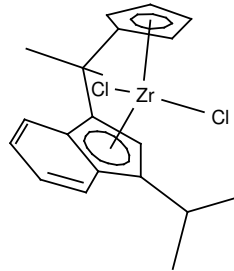


Abb. 2-3 ansa-Zirkonocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$

Letztere können als zwei unterschiedliche Isomere vorliegen, weshalb sie als Ψ -rac- und Ψ -meso-Isomere unterschieden werden. Da bei der Synthese der Zirkonocene beide Isomere anfallen, wurde ebenfalls der Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur der entstehenden Copolymeren und dem Verhältnis der Isomeren im Katalysatorgemisch untersucht.

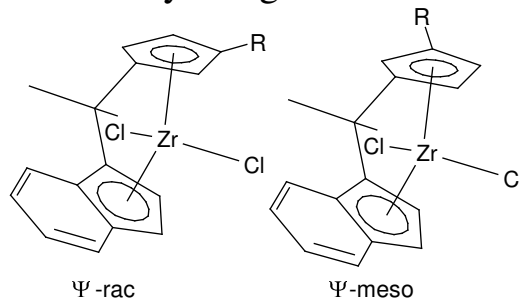


Abb. 2-4 beide Isomeren des ansa-Zirkonocens $iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl_2$

2.2 Ethen-Homopolymerisationen

2.2.1 Einleitung

Mit den vorgestellten Katalysatorsystemen wurden auch Ethen-Homopolymerisationen durchgeführt. Ziel war, die Aktivität (Comonomereffekt) und die Molmassen der entstehenden Polyethylene mit den Ergebnissen der Copolymerisationen mit dem gleichen Katalysatorsystem später vergleichen zu können. Daher wurden die Homo-Polymerisationen unter den gleichen Bedingungen wie die Copolymerisationen durchgeführt.

2.2.2 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten

Die Polymerisationsaktivitäten wurden aus den Polymerausbeuten bestimmt und auf die Polymerisationszeit und die Stoffmenge an Katalysator normiert (Tab. 2-1).

Katalysator	Ψ -rac : Ψ -meso	Aktivität / kg/ (mol Zr* <i>h</i>)	T _P / °C
iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl ₂	-	3140,7	43 ^a
iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl ₂	50 : 1	2950,8	40
	1 : 1	2623,7	40
	meso	n.b.	40
iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl ₂	14 : 1	5313,0	40
	5:4	4950,9	43 ^a

Tab. 2-1 Vergleich der Ethen-Homopolymerisationsaktivitäten mit verschiedenen Zirconocen/MAO Systemen; Polymerisationsbedingungen: [Zr] = 2,13 - 6,14 * 10⁻⁵ mol/L; [Al]/[Zr]=2200; 2 bar Ethendruck; 250 ml Glasautoklav; a: T_p wurde bei maximalem Ethen-Durchfluss abgelesen, da die Reaktionstemperatur nach dem Start schnell anstieg.

Das Katalysatorsystem iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO erweist sich in der Ethen-Homopolymerisation als das aktivste System. Die beiden weiteren Katalysatorsysteme weisen nur geringe Unterschiede in der Aktivität auf.

Bei wachsendem Anteil des Ψ -meso-Isomeren verringert sich sowohl beim Katalysatorsystem iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO als auch beim Katalysatorsystem iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO die Aktivität. Beim Ψ -meso Isomeren des Zirconocens iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂ ist noch zu beachten, dass es einen im ¹H-NMR-Spektrum nachweisbaren Anteil an Ψ -rac Isomer enthält und im folgenden als Gemisch bezeichnet wird. Da der Ψ -rac Anteil jedoch so gering ist, dass der Gehalt nur sehr ungenau quantifiziert werden könnte, wird in den Tabellen und Abbildungen anstatt einem genauen Verhältnis nur die Bezeichnung „meso“ (d.h.: vorwiegend Ψ -meso Isomer) angegeben.

2.2.3 Vergleich der Polymereigenschaften

Es wurden der Schmelzpunkt, die Schmelzenthalpie, die Molmasse und die Polydispersität der erhaltenen Ethen-Homopolymeren ermittelt (Tab. 2-2). Weiterhin wurde aus der 2. Ableitung der IR-Spektren der Quotient aus den Peakhöhen der CH₃-Bande bei 1378 cm⁻¹ und der CH₂-Bande bei 1368 cm⁻¹ bestimmt. Dieser sogenannte CH₃/CH₂-Parameter ist ein Maß für das Verhältnis von Methylgruppen zu Methylengruppen und nimmt, bei

gleichbleibender Molmasse, mit zunehmender Verzweigung zu. Ferner konnten aus den IR-Spektren olefinische Endgruppen bestimmt werden.

Wie die Tabelle (Tab. 2-2) zeigt, erzeugt das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ praktisch lineare Polyethylene mit den höchsten Molmassen und der niedrigsten Polydispersität der hier untersuchten Systeme. Gleichzeitig ist der Anteil an olefinischen Endgruppen niedrig, wobei ein Vergleich mit den anderen Katalysatorsystemen aufgrund der wesentlich höheren Molmasse schwierig ist.

Das Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ (Ψ -rac/ Ψ -meso = 14 : 1) weist ein um eine Zehnerpotenz niedrigeres Gewichtsmittel der Molmasse M_w auf als $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$. Mit höherem Anteil des Ψ -meso-Isomeren im Katalysatorgemisch sinkt M_w weiter. Die Polydispersität D liegt höher als für das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$.

Katalysator	Ψ -rac : Ψ -meso	T_m / °C	ΔH_m / J/mol	IR ^a CH3/CH2	IR ^a olefin.	Ethyl- Verzwg. ^b	M_w / 10 ³ g/mol	D
$iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$	-	134,5	156,7	0,23	wenig	keine	262	2,5
$iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$	50 : 1	121,0	148,1	2,32	X	X	5	2,8
	1 : 1	124,8	156,6	1,7	X	X	13	5,8
	meso	127,0	173,2	1,01	X	wenig	48	2,6
$iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2$	14 : 1	124,2	183,6	1,34	X	X	52	3,9
	5:4	126,8	193,6	1,07	X	X	10	4,5

Tab. 2-2 Vergleich der Polymereigenschaften von Ethen-Homopolymeren hergestellt mit Zirkonocen/MAO Systemen; a) aus IR-Spektren bestimmter Verzweigungsparameter (siehe Text) und olefinische Endgruppen; b) in ¹³C-NMR-Spektren der entsprechenden Ethen-Norbornen-Copolymere nachgewiesene Ethyl-Verzweigungen; X: gefunden

Das Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ erzeugt Polyethylene mit den niedrigsten der hier gefundenen Molmassen. Die Elugramme zeigen für alle drei Isomerengemische eine bimodale Verteilung (Abb. 2-5). Im Gegensatz zum Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ steigen die Molmassen mit steigendem Anteil an Ψ -meso-Isomeren im Katalysatorgemisch. Die Polydispersität liegt bei 2,5-3. Der hohe Wert für die Polydispersität für das 1:1 Gemisch entsteht durch den hohen Anteil der hochmolekularen Fraktion (siehe Abb. 2-5).

Die Ursache der bimodalen Verteilung der Molmassen der mit dem Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Polyethylene lässt sich nicht eindeutig ermitteln. Sicher ist nicht die Mischung an Ψ -Isomeren die Ursache der bimodalen Verteilung, da man mit Zu- oder

Abnahme des Anteils eines Ψ -Isomeren auch eine Zu- oder Abnahme der Konzentration des zugehörigen Modus erwarten würde. Dies ist jedoch nicht der Fall (Abb. 2-5). Ursache könnte allerdings eine geringe Verunreinigung durch eine polymerisationsaktive Substanz sein, die in den drei Isomerengemischen in unterschiedlicher Konzentration vorkommt. Die Konzentration der hochmolekularen Fraktion ist mit Sicherheit sehr gering. Sie wurde aufgrund der prinzipbedingt höheren Empfindlichkeit des Viskositätsdetektors für hohe Molekulargewichte detektiert und ist im Signal des RI-Detektors nicht zu entdecken.

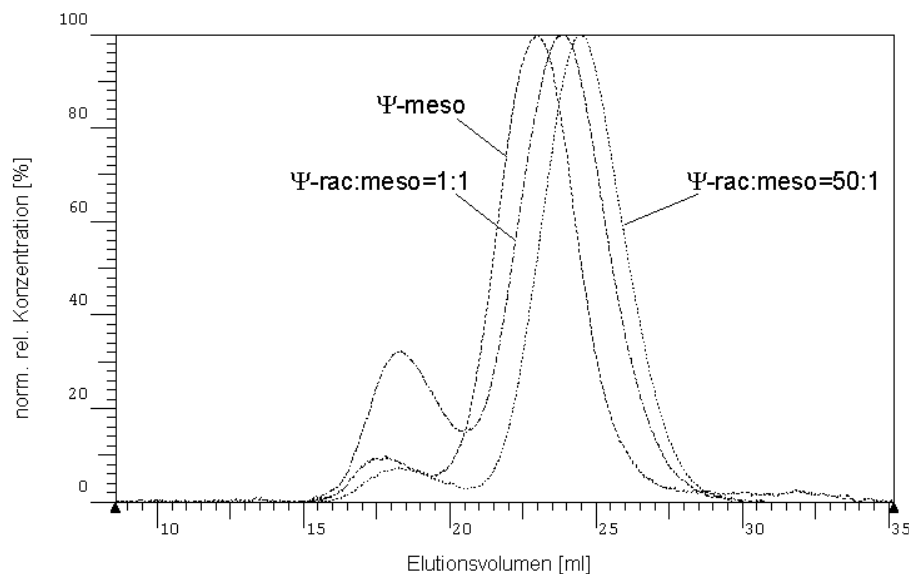


Abb. 2-5 Elutogramme aus GPC-Analysen der mit verschiedenen Ψ -rac : meso Verhältnissen des Katalysatorsystems $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Polyethylene; abgebildet ist das Viskositätssignal.

Die Molmassen wirken sich uneinheitlich auf den Schmelzpunkt aus. Das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ erzeugt zwar in diesem Vergleich das Polyethylen mit der höchsten Molmasse und dem höchsten Schmelzpunkt, die Schmelzpunkte der von den beiden anderen Katalysatorsystemen erzeugten Polyethylene zeigen aber keine Proportionalität zur Molmasse. Beim Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ steigen der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie der Homopolymere mit der Molmasse und dem Anteil an Ψ -meso-Isomeren im Katalysatorgemisch. Im Gegensatz dazu sinken beim Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie mit steigenden Molmassen und sinkendem Anteil an Ψ -meso-Isomeren. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes kann der ermittelte CH_3/CH_2 -Parameter nur bedingt beitragen. Beim Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ sinkt zwar mit steigendem Ψ -meso Anteil der CH_3/CH_2 -Parameter, da jedoch gleichzeitig die Molmasse

um eine Zehnerpotenz ansteigt, ist eine gesicherte Aussage über den Verzweigungsgrad nicht möglich. Das Steigen des Schmelzpunktes und der Schmelzenthalpie spricht jedoch ebenfalls dafür, dass das Ψ -meso-Isomere weniger verzweigte Polyethylene erzeugt, als das Ψ -rac-Isomere. Beim Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ ist das Abnehmen des Verzweigungsgrades deutlicher festzustellen. Bei niedrigerer Molmasse stellt man bei dem mit dem Isomerengemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 5:4 hergestellten Polymeren einen kleineren CH_3/CH_2 -Parameter fest als beim Verhältnis Ψ -rac/ Ψ -meso = 50:1. Im Falle des Katalysatorsystems $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ erzeugt also das Ψ -meso-Isomere das weniger verzweigte Polyethylen.

Unerwartet weisen die Polyethylene des Katalysatorsystems $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ die höchste Kristallinität (Schmelzenthalpie) der untersuchten Systeme auf, obwohl das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ Polymere mit wesentlich höheren Molmassen und niedrigerem Verzweigungsgrad liefert.

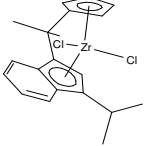
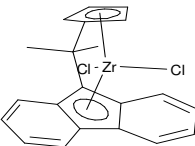
2.3 Ethen-Norbornen-Copolymere mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$

2.3.1 Einleitung

Das Metallocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ ist durch den Substituenten in 3-Position am Indenyl im räumlichen Anspruch dem Zirkonocen $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ ähnlich. Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter und der Mikrostruktur der entstehenden Ethen-Norbornen-Copolymere wurde das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ in einer Versuchsreihe unter Variation des Monomerverhältnisses untersucht und mit dem System $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ verglichen, dass von R. Wendt untersucht wurde [18].

2.3.2 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten und des Norborneneinbaus

Die Polymerisationsaktivitäten wurden aus den Polymerausbeuten bestimmt und auf die Polymerisationszeit und die Stoffmenge an Katalysator normiert (Tab. 2-3). Der Norborneneinbau wurde aus der Integration der ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt.

Katalysator			Katalysator		
					
[N]/ [E]	N-Einbau mol-%	Gesamtaktivität / kg/ (mol*h)	[N]/ [E]	N-Einbau mol-%	Gesamtaktivität / kg/ (mol*h)
1,4	21,4	8123	3,1	33,5	6200
4,1	35,1	14082	6,0	43,8	9800
7,3	42,3	3126	12,5	52,5	10900
17,7	51,9	1748	19,2	53,8	6300
26,5	54,8	917			

Tab. 2-3 Vergleich der Gesamtaktivitäten und der Norborneneinbauten; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 40\text{ °C}$; $p(\text{Ethen}) = 2\text{ bar}$; $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2200$; Polymerisationen mit $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurden von R. Wendt durchgeführt [18]

Das Katalysatorsystem $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zeigt dabei einen im Vergleich zum Katalysatorsystem $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ leicht geringeren Einbau von Norbornen in das Copolymer. Die Gesamtaktivität zeigt bei beiden Systemen ein Maximum bei einem bestimmten Norbornen/Ethen Ausgangsverhältnis in der Lösung. Beim Katalysatorsystem $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ liegt das Maximum beim Verhältnis von 4:1, während das Aktivitätsmaximum des Katalysatorsystems $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ erst bei einem Monomerverhältnis von 12,5:1 erreicht wird.

Die Ursache für diesen Unterschied ist nicht eindeutig festzustellen. Zum einen hat der Isopropyl-Substituent im Indenyl-System durch die Möglichkeit der Rotation einen größeren sterischen Anspruch (Abb. 2-6), da das Fluorenyl-Zirkonocen oberhalb der Ebene des Ringsystems keine große sterische Hinderung erfährt (Abb. 2-8).

Zum anderen kann der Isopropyl-Substituent der freien Koordinationsstelle am Zirkon ausweichen. In diesem Fall sind beide Methyl-Gruppen unterhalb der Ebene des Indenyl-Liganden und nur der Wasserstoff liegt oberhalb der Ebene (Abb. 2-7). Hierbei ist der sterische Anspruch des Ligandengerüsts geringer als im Fall einer angenommenen freien Rotation.

In beiden Fällen ist der sterische Anspruch des substituierten Indenyl-Liganden größer als der des Fluorenyl-Liganden. Der geringe Unterschied im Norborneneinbau lässt jedoch eher darauf schließen, dass die zusätzliche sterische Hinderung durch den Substituenten im Katalysatorsystem $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ nur einen geringen Einfluss hat.

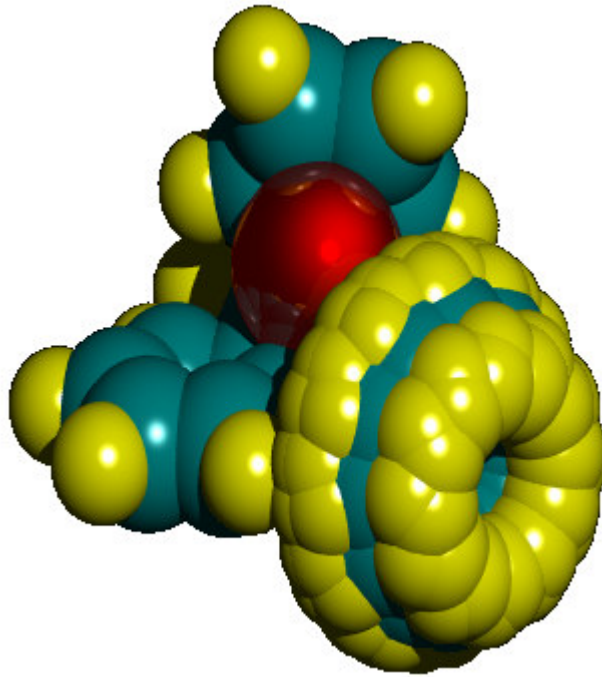


Abb. 2-6 schematische 3D-Darstellung: sterische Hinderung im Zirkonocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ durch Rotation der Isopropyl-Gruppe; die beiden freien Koordinationsstellen am Zirkon sind zur besseren Übersicht unbesetzt.

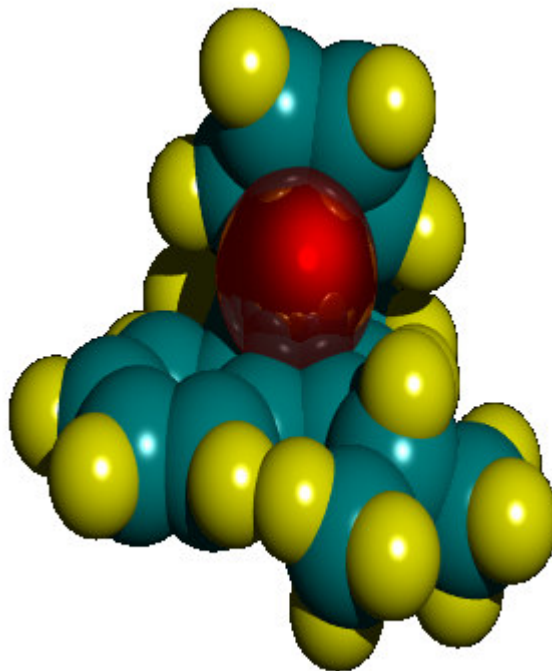


Abb. 2-7 schematische 3D-Darstellung: die Methyl-Gruppe im Zirkonocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ kann der Koordinationsstelle am Zirkon ausweichen, geringere sterische Hinderung; die beiden freien Koordinationsstellen am Zirkon sind zur besseren Übersicht unbesetzt.

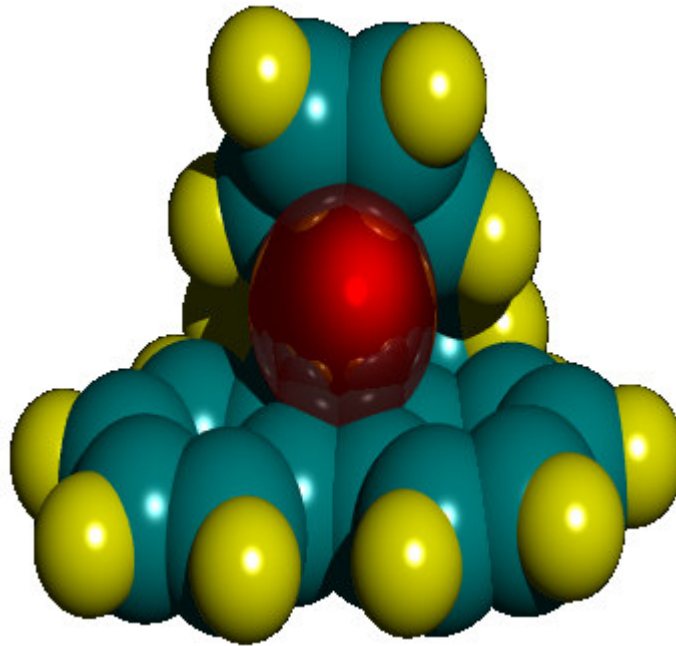


Abb. 2-8 schematische 3D-Darstellung: am Zirconocen $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ sind beide Koordinationsstellen gleich sterisch gehindert; alle Atome des Fluorenylringesystems liegen in der Ebene; die beiden freien Koordinationsstellen sind zur besseren Übersicht unbesetzt.

Technisch interessant sind Ethen-Norbornen-Copolymere mit hohen Glaspunkten. Da die Glas Temperaturen nur bei Norbornengehalten von über 40 mol-% die 100 °C überschreiten und das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ bei den benötigten Einbauraten relativ niedrige Aktivitäten aufweist, ist das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ hinsichtlich der Gesamtaktivität überlegen.

2.3.3 Vergleich der Polymereigenschaften

Es wurden der Schmelzpunkt, der Glaspunkt, der Norborneneinbau, die Molmasse und die Polydispersität der erhaltenen Ethen-Norbornen-Copolymere ermittelt (Tab. 2-4 und Tab. 2-5).

Die Copolymere des Katalysatorsystems $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ in Tab. 2-4 zeigen kaum Besonderheiten. Bei einem Norborneneinbau von unter 18 % weisen sie einen Schmelzpunkt auf, darüber einen Glaspunkt. Die aus den Glaspunkten nach der empirischen Formel von Ruchatz [23] berechneten Einbauraten entsprechen gut den aus der Integration der ^{13}C -NMR-Spektren gewonnenen Werte. Die Molmassen liegen bei einem Norborneneinbau von über 10 mol% im Copolymer bei 100.000 g/mol, allein die niedrige Molmasse bei der Copolymerisation mit dem höchsten Norbornen/Ethen-Verhältnis liegt

außerhalb der Erwartungen. Oft steigen die Molmassen mit steigendem Norborneneinbau an.

Im Vergleich mit den Eigenschaften der mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymeren fallen die mit dem Norbornen/Ethen-Verhältnis steigenden Molmassen auf. Bei einem Verhältnis von 18 : 1 liegt die Molmasse der Hauptkomponente bei 2.000.000 g/mol sehr hoch und enthält zusätzlich eine noch höhermolekulare Komponente. Unterschiede fallen auch bei der Betrachtung der Glaspunkte auf. Beim Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ liegen diese bei einem Norborneneinbau von über 50 mol-% deutlich niedriger als mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$, obwohl die Molmassen wesentlich höher sind.

[N]/[E]	$T_m /$ °C	$T_g /$ °C	mol-% N ^a aus T_g	mol-% N ^b aus NMR	$M_w /$ 10^3 g/mol	M_w / M_n
0,02	110,7			2,5	191	3,5
0,05	97,2			5,4	25	2,0
0,09	78,2			8,5	53	1,8
0,7	48,0			n.b.	106	1,9
1,4		21,9	19,6	21,3	100	1,8
4,1		68,3	31,0	35,1	181 ^c	2,9
7,3		98,4	38,3	42,3	107	1,6
17,7		160,0	53,3	51,9	175	2,2
26,5		166,0	54,8	54,8	55	3,8

Tab. 2-4 Eigenschaften der mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymere; a) aus Glaspunkten (DSC) bestimmter Norborneneinbau b) aus Integration der NMR-Spektren bestimmte Norborneninkorporation c) GPC-Messwert unsicher - es wurde kein Konzentrationssignal über den RI-Detektor erhalten, da der Brechungsindex des Copolymeren bei diesem Norbornengehalt gleich dem des Lösungsmittels ist

[N]/[E]	$T_g /$ °C	mol-% N ^a aus T_g	mol-% N ^b aus NMR	$M_w /$ 10^3 g/mol
3,10	63,0	29,7	33,5	230
6,20	113,0	41,9	43,8	n.b.
12,50	146,0	49,9	52,5	340 ^c
18,7	141,0	48,7	53,8	2000 ^c

Tab. 2-5 Eigenschaften der mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymere; a) aus Glaspunkten (DSC) bestimmter Norborneneinbau b) aus Integration der NMR-Spektren bestimmte Norborneninkorporation c) Proben bimodal mit über 20 % hochmolekularen Anteil; Polymerisationen mit $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ wurden von R. Wendt durchgeführt [18]

2.3.4 Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymere wurde durch Auswertung der Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt. Die Zuordnungen und die verwendete Notation der Triaden, Tetraden und Pentaden wurden, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, durchgeführt.

Abb. 2-9 zeigt vergleichend Spektren der mit den beiden Katalysatorsystemen $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-}i\text{Pr}\text{-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere. Es wird deutlich, dass sich die Mikrostruktur trotz des ähnlichen Katalysatoraufbaus unterscheidet. Die stereochemische Verknüpfung ist zwar gleich, beide Systeme erzeugen *r*-Norbornenzweierblöcke; das Fluorenylsystem erzeugt bei gleichem Norborneneinbau jedoch wesentlich mehr alternierende Sequenzen als das Indenylsystem. Dies wird besonders im C7-Bereich von 33,0 bis 34,0 ppm deutlich.

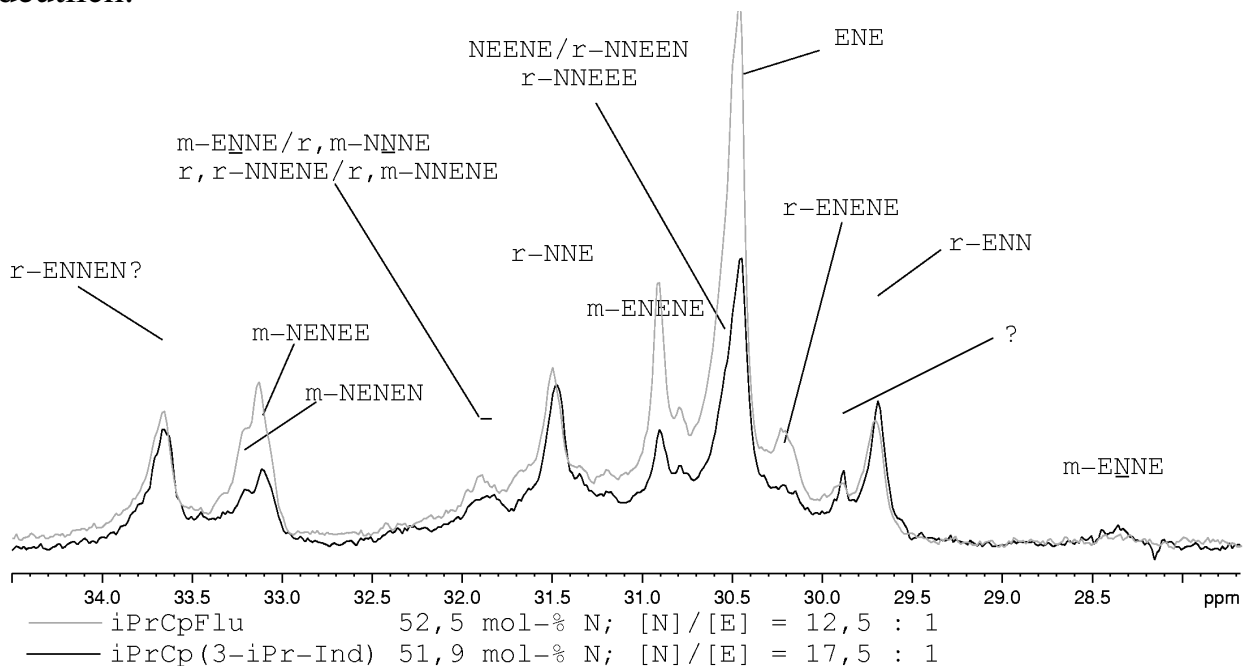


Abb. 2-9 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von mit $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $i\text{Pr}(\text{Cp})(3\text{-}i\text{Pr}\text{-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit 52 mol-% Norbornen im Copolymer; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der: *r*-ENN-Triade bei 29,7 ppm normiert.

Beiden Systemen gemeinsam ist, dass keine Anzeichen für Norbornen-Dreierblöcke zu erkennen sind und sich der Norborneneinbau nur wenig über 50 mol-% steigern lässt. Weiterhin weisen beide Systeme bei alternierenden Pentaden isotaktische, d.h. meso-alternierende Verknüpfungen auf (Bsp: *m*-NENEN/*m*-ENENE und *m*-NENEE).

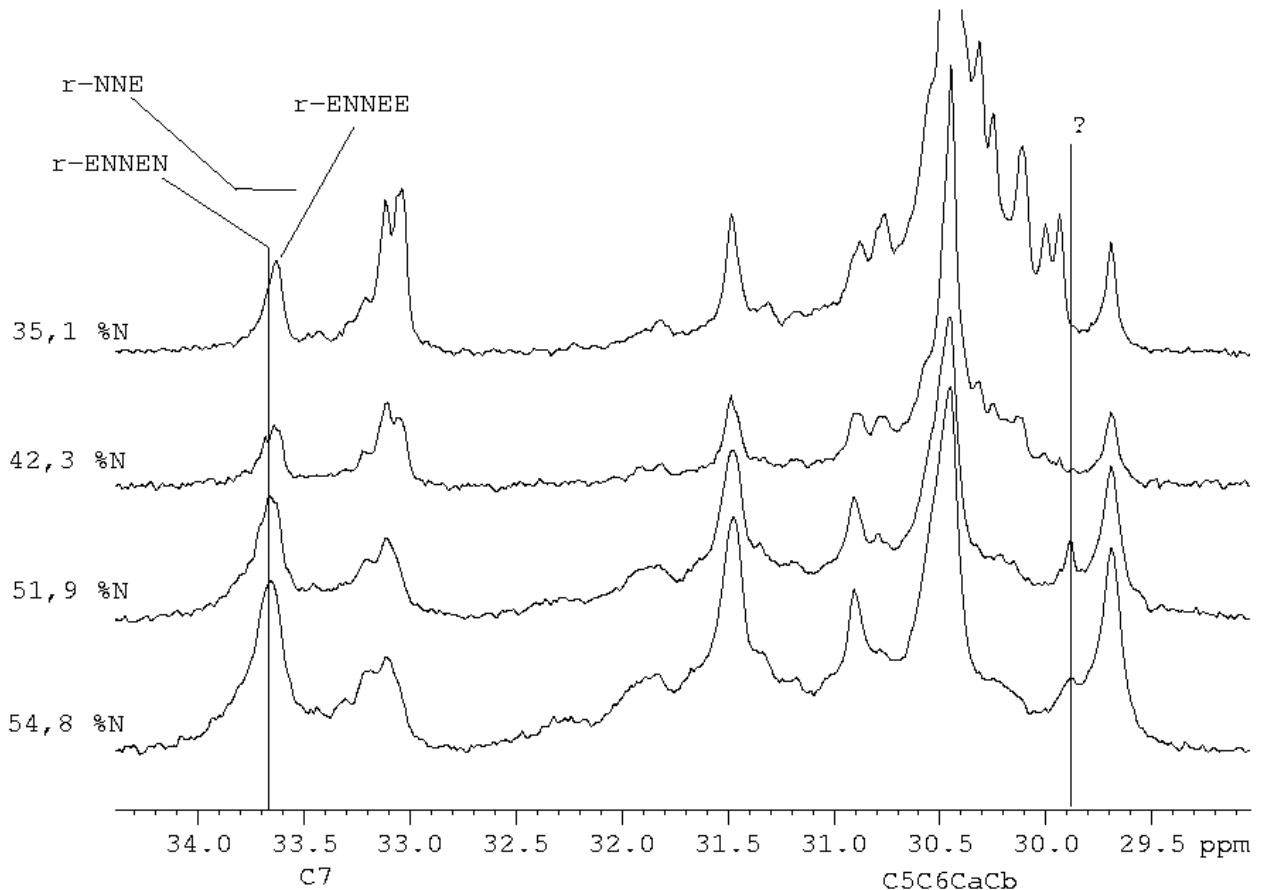


Abb. 2-10 Vergleich vierer ^{13}C -NMR-Spektren von mit dem Katalysatorsystem $\text{iPr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit unterschiedlichem Norborneneinbau (35,1 – 54,8 mol-%).

In Abb. 2-10 sieht man den Übergang von niedrigerem zu höherem Norbornengehalt im Copolymer. Im C7-Bereich erkennt man sehr schön den Übergang von der Pentade r-ENNEE bei niedrigem Norborneneinbau zur Pentade r-ENNEN bei hohem Einbau. Eine nicht zuzuordnende Resonanz bei 29,8 ppm (markiert mit einem Fragezeichen) tritt bei einem Norborneneinbau von 51,9 mol-% auf und wird bei weiterer Steigerung des Einbaus nicht deutlich stärker und vom Signal der r-ENN-Triade überlagert. Der Ursprung dieses Signales konnte nicht aufgeklärt werden. Mit dem Katalysatorsystem $\text{iPr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wird diese Resonanz nicht beobachtet.

2.3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Da das Katalysatorsystem $\text{iPr}(\text{Cp})(3\text{-iPr-Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei den benötigten Norbornen-Einbauraten von über 40 mol-% relativ niedrige Aktivitäten aufweist, ist das Katalysatorsystem $\text{iPr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ beim industriellen Einsatz hinsichtlich der Gesamtaktivität vorzuziehen. Zusätzlich

ist der Norbornen-Einbau mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ bei ähnlichem Monomerverhältnis etwas höher und die Molmassen sind größer. Allerdings erreicht man mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2 / MAO$ deutlich höhere Glaspunkte. Dies ist eine Eigenschaft, die bei der technischen Anwendung eine Rolle spielen kann.

Interessant ist, dass das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2/MAO$ bei gleichem Norbornen-Einbau wesentlich mehr Norbornen-Zweierblöcken erzeugt als das Katalysatorsystem $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$. Dieser Sachverhalt ist in den ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig zu erkennen. Sequenzen mit Norbornen-Zweierblöcke sind aufgrund der bicyclischen Struktur des Norbornengerüsts weniger flexibel als alternierende Ethen-Norbornen-Sequenzen. Dies könnte ein Grund für die höheren Glaspunkte bei gleichem Norbornen-Einbau der mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2 / MAO$ hergestellten Copolymere sein.

2.4 Ethen-Norbornen-Copolymere mit Gemischen der Katalysatorsysteme Ψ -rac/ Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$

2.4.1 Einleitung

Wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben, liegt das ansa-Metallocen $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ in zwei verschiedenen Isomeren vor. Im Ψ -meso Isomeren sind die Isopropyl-Gruppe in 3-Position am Cyclopentadienyl-Ring und das Indenyl-System auf das Zr-Atom bezogen auf der gleichen Seite, im Ψ -rac Isomeren auf verschiedenen Seiten. Bei der Synthese fallen zwangsläufig beide Isomere an.

Da die Trennung aufwendig und im industriellen Maßstab teuer ist, sollen die katalytischen Eigenschaften beider Isomere untersucht werden. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, ob eine Trennung der Isomeren zum Erhalt der gewünschten Polymereigenschaften notwendig ist. Dazu wurden Gemische der beiden Isomeren mit verschiedenen Verhältnissen der Ψ -rac und der Ψ -meso Form untersucht. Es wurden Isomerengemische mit den Ψ -rac/ Ψ -meso-Verhältnissen 50:1, 1:1 und „vorwiegend Ψ -meso“ eingesetzt. Hinsichtlich des Ψ -meso Isomeren ist zu beachten, dass es einen im 1H -NMR-Spektrum nachweisbaren Anteil an Ψ -rac Isomer enthält und deshalb als Gemisch bezeichnet wird. Da dieser Ψ -rac Anteil jedoch so gering ist, dass der Gehalt nur sehr ungenau quantifiziert werden könnte, wird in den Tabellen und Abbildungen anstatt einem genauen Verhältnis nur die Bezeichnung „meso“ (d.h.: vorwiegend Ψ -meso Isomer) angegeben.

Mit den drei Gemischen wurden Ethen-Norbornen-Copolymerisationen mit verschiedenen Monomerverhältnissen in der Ausgangslösung durchgeführt. Im vorliegenden Kapitel werden die Aktivitäten, Polymermikrostrukturen, Copolymerisationsparameter und Polymereigenschaften miteinander verglichen.

2.4.2 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten

2.4.2.1 Vergleich der Gesamtaktivitäten

Zunächst sollen die Gesamtaktivitäten der verschiedenen Monomerausgangsverhältnisse verglichen werden (Tab. 2-6). Die Gesamtaktivitäten wurden aus den Polymerausbeuten ermittelt und auf die Polymerisationszeit und auf mol Zr normiert. Die Aktivitäten erreichen in Abhängigkeit vom Monomerausgangsverhältnis ein Maximum, das weit über der Aktivität in der Ethen-Homopolymerisation liegt, und sinken bei hohem Norbornenüberschuss in der Reaktionslösung wieder ab (Abb. 2-11). Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede bei den drei eingesetzten Isomergemischen.

Ψ - rac		Ψ - meso		"Ψ - meso"	
Ψ - rac : meso = 50:1		Ψ - rac : meso = 1:1		"Ψ - meso"	
[N]/ [E]	Gesamtaktivität / kg/ (mol Zr * h)	[N]/ [E]	Gesamtaktivität / kg/ (mol Zr * h)	[N]/ [E]	Gesamtaktivität / kg/ (mol Zr * h)
0,19	7060	0,19	4129	0,19	7637
0,47	7954	0,47	4261	0,47	5204
0,70	9127	0,70	7675	0,70	7431
1,17	10687	1,17	6236	1,17	5339
3,51	10623	3,51	6371	3,51	4103
7,05	13228	6,94	6375	6,94	3202
11,56	14824	11,56	4707	11,56	1904
34,69	4574	32,70	3871 ^a	33,68	820 ^a

Tab. 2-6 Die Gesamtaktivitäten von Isomerengemischen des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 40\text{ }^\circ C$; p (Ethen) = 2,0 bar; $[Zr] = 2,3 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$ (130 mL Toluol); $[Al] : [Zr] = 2200$; $a [Zr] = 4,5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$

Die höchsten Aktivitäten bei allen Monomerverhältnissen erreicht das Gemisch mit hohem Überschuss an Ψ -rac Isomeren (Ψ -rac/ Ψ -meso = 50:1). Das Aktivitätsmaximum erreicht dieses Katalysatorsystem bei einem hohen Monomerverhältnis von $[N]/[E] = 11,6$. Die Gesamtaktivität ist mehr als doppelt so hoch als beim Isomerengemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 1:1 und mehr als sieben mal höher als beim Isomerengemisch mit vorwiegend der meso-Form.

Das meso-Isomere erreicht bei hoher Norbornen-Konzentration in der Lösung vergleichsweise mäßige Aktivitäten, während die Aktivität bei sehr niedrigen Norbornen-Konzentrationen ähnlich hoch ist, wie beim Isomerengemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 50:1.

Das 1:1 Gemisch der Isomeren weist im Vergleich mittlere Aktivitäten auf. Sein Aktivitätsmaximum liegt bei Monomerverhältnissen zwischen denen der beiden anderen Isomerengemische und ist flacher in der Ausprägung als beim Isomerengemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 50:1.

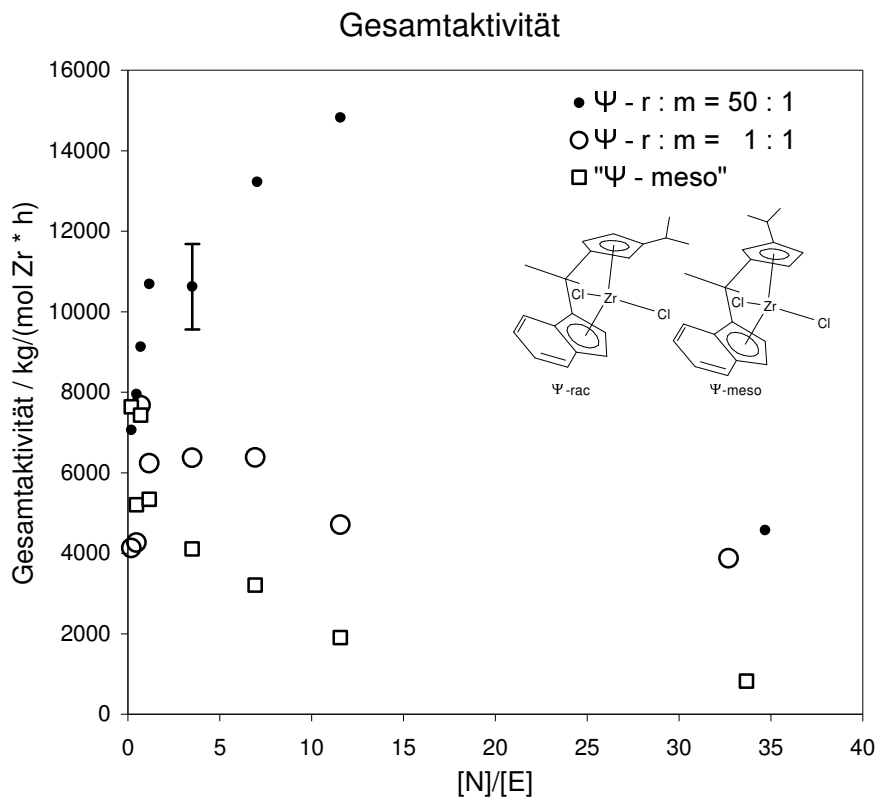


Abb. 2-11 Auftragung der Gesamtaktivitäten der Isomerengemische des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation gegen das Monomerausgangsverhältnis in der Reaktionslösung.

Es wird deutlich, dass sich das Maximum der Gesamtaktivität mit zunehmendem Anteil des Ψ -meso Isomeren im Gemisch zu kleineren Norbornen/Ethen-Verhältnissen verschiebt. Umgekehrt kann man die Aussage treffen: Je höher der Anteil des Ψ -rac Isomeren im Zirkonocengemisch, desto höher ist auch der Norbornen-Überschuss am Aktivitätsmaximum. Dieser Sachverhalt ist besonders wichtig, wenn man das optimale Isomerengemisch für ein bestimmtes Monomerverhältnis sucht. Das gewünschte Monomerverhältnis hängt in erster Linie von den geforderten Polymereigenschaften ab. Diese wiederum hängen wesentlich vom Glaspunkt und damit primär vom Norborneneinbau ab. Deshalb ist das Maximum der Gesamtaktivität immer im Zusammenhang mit dem gewünschten Norborneneinbau zu betrachten, der, außer von der Katalysatorstruktur, hauptsächlich vom Monomerverhältnis abhängt.

Vernachlässigt man Unterschiede im Norborneneinbau und in der Mikrostruktur der entstehenden Copolymeren der verschiedenen Isomerengemische, so ist der Einsatz der Ψ -rac Form vorzuziehen, wenn man einen hohen Norborneneinbau und gleichzeitig eine hohe Aktivität erreichen will. Je niedriger der gewünschte Norborneneinbau ist, desto unwichtiger ist die aufwendige Anreicherung der Ψ -rac Form.

2.4.2.2 Vergleich der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten v_p wurden aus Messungen des Ethen-Verbrauchs pro Zeiteinheit während der Copolymerisationen ermittelt und wie die Gesamtaktivitäten auf die Stoffmenge an verwendetem Zirkonocen normiert (Tab. 2-7). Zunächst ergibt sich ein der Gesamtaktivität ähnliches Bild.

Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten erreichen in Abhängigkeit vom Monomerausgangsverhältnis ein Maximum, das weit über denen der Ethen-Homopolymerisation liegt, und sinken bei hohem Norbornenüberschuss in der Reaktionslösung wieder ab (Abb. 2-12). Wiederum weist das Gemisch mit hohem Ψ -rac Anteil über alle untersuchten Monomerverhältnisse die höchste Aktivität auf. Das Maximum der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit liegt jedoch bei einem niedrigeren $[N]/[E]$ -Verhältnis als das Maximum der Gesamtaktivität.

Ebenfalls erreichen die drei Isomerengemische das Maximum der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit beim gleichen Monomerausgangsverhältnis und die größten Aktivitätsunterschiede ergeben sich bei großen Norbornen/Ethen-Verhältnissen.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

Ψ -rac Ψ -meso

Ψ - rac : meso = 50:1		Ψ - rac : meso = 1:1		"Ψ - meso"	
[N]/[E]	$V_{P,Zr} / \text{mol} / (\text{Ls} \cdot \text{mol Zr})$	[N]/[E]	$V_{P,Zr} / \text{mol} / (\text{Ls} \cdot \text{mol Zr})$	[N]/[E]	$V_{P,Zr} / \text{mol} / (\text{Ls} \cdot \text{mol Zr})$
0,19	374	0,19	266	0,19	321
0,47	372	0,47	225	0,47	292
0,70	493	0,70	379	0,70	357
1,17	474	1,17	267	1,17	225
3,51	255	3,51	142	3,51	105
7,05	225	6,94	104	6,94	69
11,56	211	11,56	69	11,56	32
34,69	59	32,70	38 ^a	33,68	11 ^a

Tab. 2-7 Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten von Isomergemischen des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $p(\text{Ethen}) = 2,0 \text{ bar}$; $[Zr] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (in 130 mL Toluol); $[Al] : [Zr] = 2200$; $a [Zr] = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

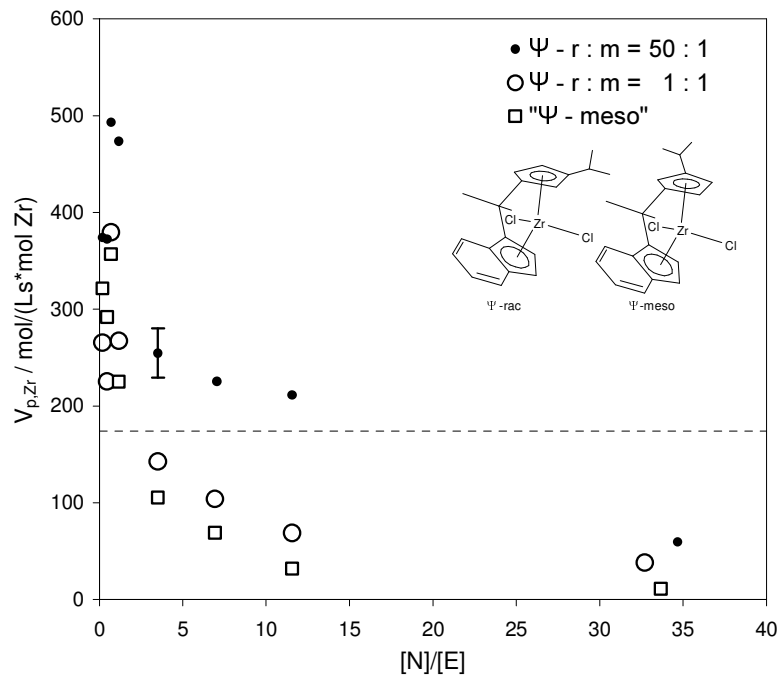


Abb. 2-12 Auftragung der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten der Isomergemische des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation gegen das Monomerausgangsverhältnis in der Reaktionslösung; gestrichelte Linie: $V_{p,Zr}$ der Ethen-Homopolymerisation mit Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1

2.4.3 Vergleich der Norborneneinbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung

Die Verarbeitungseigenschaften und vor allem der Glaspunkt hängen vom Gehalt an Norbornen im Copolymeren ab. Daher ist das Wissen um die Neigung des Katalysatorsystems, Norbornen in das Copolymer einzubauen, besonders wichtig für die Herstellung von Ethen-Norbornen-Copolymeren. Die Copolymerisationsparameter geben einen weiteren Einblick in die Kinetik der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit dem jeweiligen Katalysatorsystem.

Der Norborneneinbau wurde aus der Integration der vier Bereiche in den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt (s. Abb. 2-1 und experimentellen Teil). Er unterscheidet sich für die drei Isomerengemische nur geringfügig (Tab. 2-8). Besonders bei größeren Norbornen/Ethen-Verhältnissen in der Reaktionslösung sind kaum Unterschiede zu erkennen, wenn man die leicht unterschiedlichen Monomerverhältnisse bzw. die mit dem Norbornengehalt zunehmenden Fehler bei der Bestimmung des Norborneneinbaus aus der Integration der NMR-Spektren berücksichtigt.

Ψ - rac : meso = 50:1 $r_E = 3,61$ $r_N = 0,02$			Ψ - rac : meso = 1:1 $r_E = 3,71$ $r_N = 0,034$			"Ψ - meso" $r_E = 4,09$ $r_N = 0,024$		
mol-% N in Lsg	mol-% N im Copolymer NMR	[N]/[E]	mol-% N in Lsg	mol-% N im Copolymer NMR	[N]/[E]	mol-% N in Lsg	mol-% N im Copolymer NMR	[N]/[E]
15,78	5,54	0,19	15,78	4,59	0,19	15,78	3,97	0,19
31,79	11,05	0,47	31,96	10,91	0,47	31,96	9,97	0,47
41,24	13,55	0,70	41,24	13,21	0,70	41,24	12,52	0,70
53,91	16,52	1,17	53,91	19,98	1,17	53,91	18,48	1,17
77,82	34,32	3,51	77,82	34,55	3,51	77,82	34,82	3,51
87,57	46,37	7,05	87,40	45,22	6,94	87,40	44,51	6,94
92,04	51,40	11,56	92,04	52,47	11,56	92,04	48,23	11,56
97,20	54,84	34,69	97,03	(54,8) ^a	32,70	97,12	57,30 ^a	33,68

Tab. 2-8 Copolymerisationsparameter und Norborneneinbau der mit Ψ -rac/ Ψ -meso Isomerengemischen des Katalysatorsystem $i\text{Pr}(3\text{-}i\text{Pr-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymeren; () aus dem Glaspunkt ermittelt; a $[\text{Zr}] = 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Betrachtet man die Copolymerisationsparameter (Tab. 2-8), so sieht man, dass es sich, wie erwartet, in allen drei Gemischen um eine statistische Copolymerisation handelt. Das Produkt der Copolymerisationsparameter ist jeweils kleiner als 1, wodurch die Kurven der auf Norbornen bezogenen Copolymerisationsdiagramme unterhalb der Diagonale verlaufen (Abb. 2-13), welche den Verlauf einer ideal statistischen Copolymerisation aufzeigt. In einer ideal statistischen Copolymerisation ($r_E = r_N = 1$) werden die Comonomere in dem Verhältnis eingebaut, in dem sie in der Reaktionslösung vorliegen.

Die Copolymerisationsparameter wurden nach der Methode von Kelen und Tüdös [26] durch graphische Auftragung bestimmt (Abb. 2-14, Abb. 2-15, Abb. 2-16). Die Parameter sind für die beiden an Ψ -rac-Isomer reicheren Gemische innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit gleich. Wie die Copolymerisationsdiagramme in Abb. 2-13 zeigen, sind die Unterschiede im Einbau der beiden Monomere zwischen den drei Isomergemischen gering.

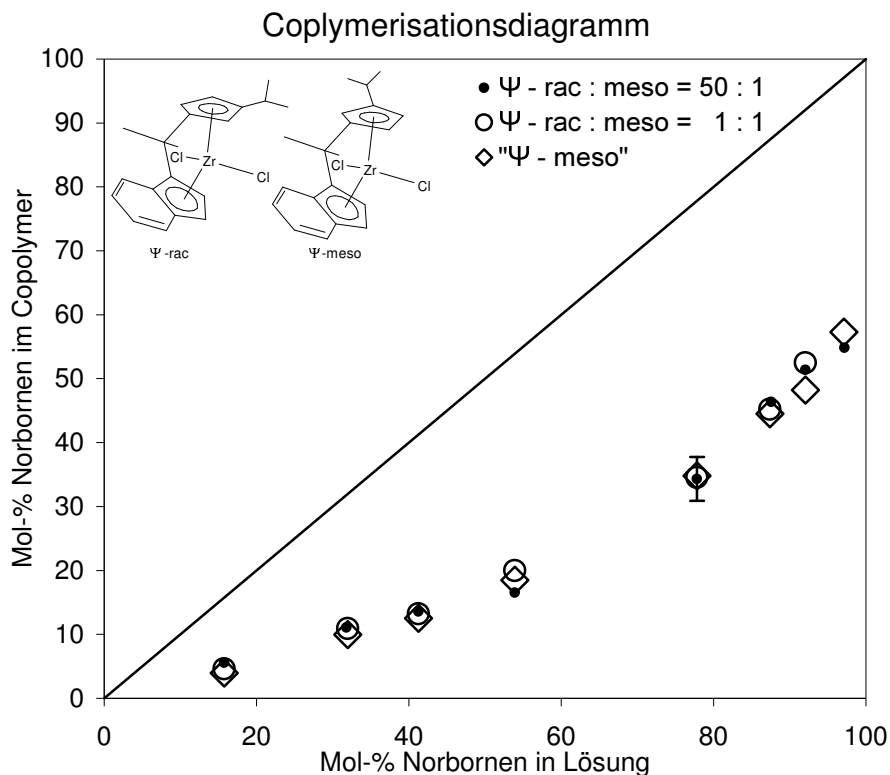


Abb. 2-13 Copolymerisationsdiagramme für die verschiedenen Ψ -rac/ Ψ -meso Gemische des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

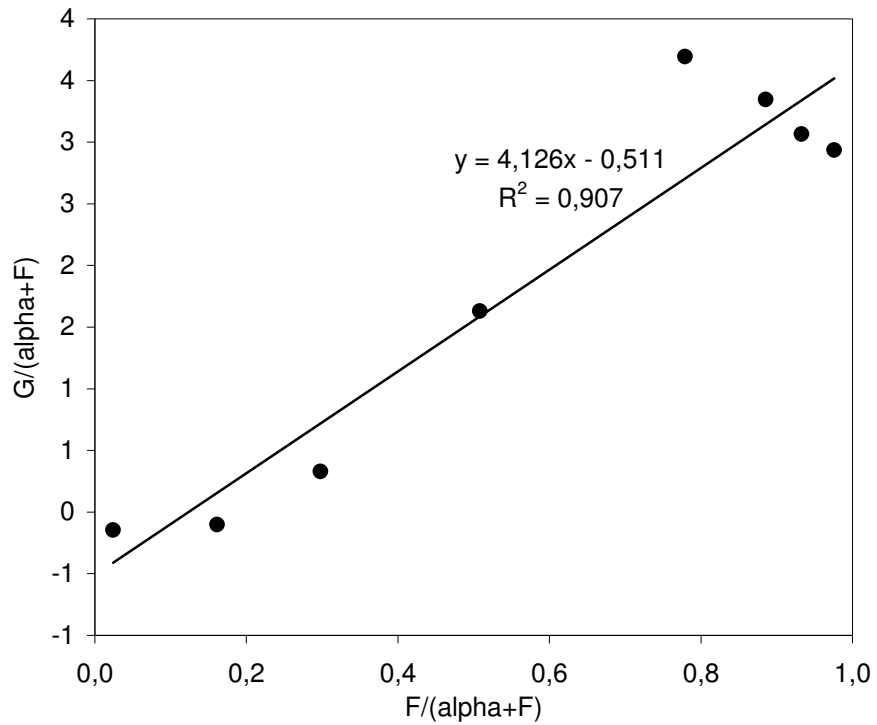


Abb. 2-14 Bestimmung der Copolymerisationsparameter mit der Methode von Kelen und Tüdös nach Markovstatistik 1. Ordnung für das Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1 Isomerengemisch des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

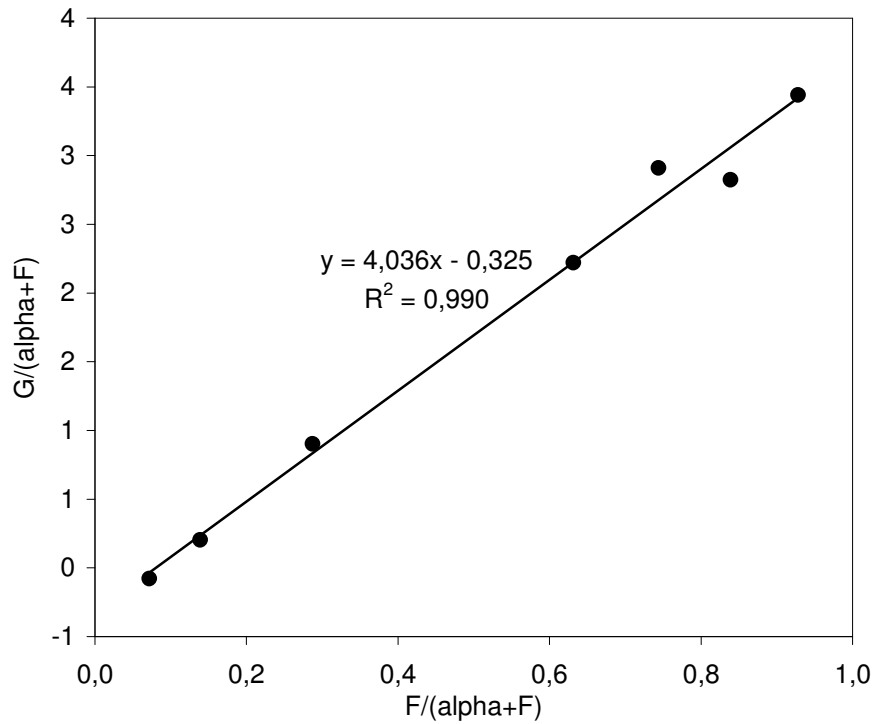


Abb. 2-15 Bestimmung der Copolymerisationsparameter mit der Methode von Kelen und Tüdös nach Markovstatistik 1. Ordnung für das Ψ -rac/ Ψ -meso = 1 : 1 Isomerengemisch des Katalysatorsystem $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

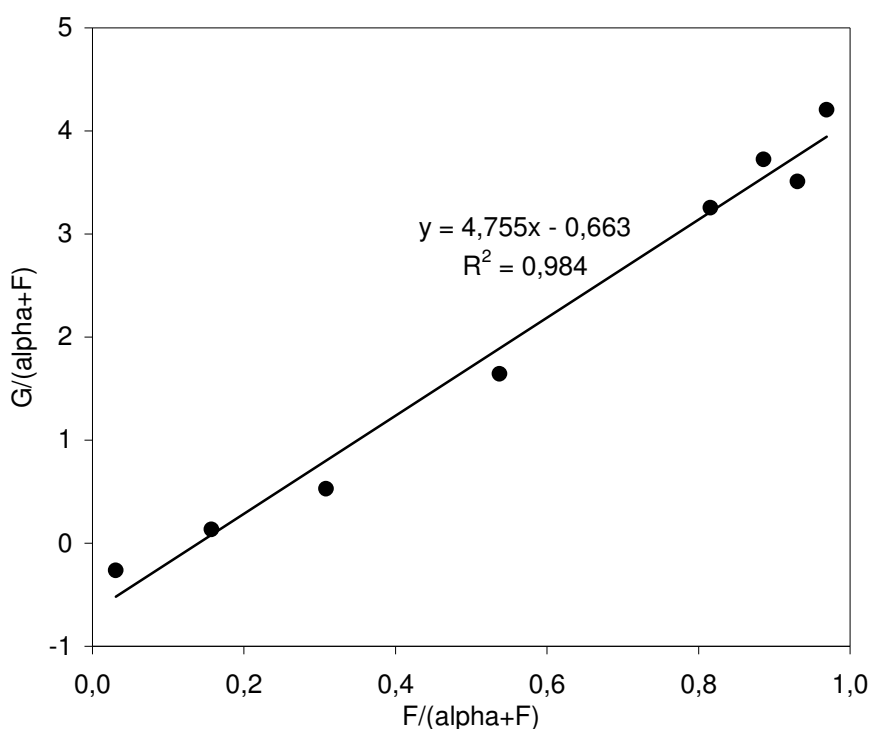


Abb. 2-16 Bestimmung der Copolymerisationsparameter mit der Methode von Kelen und Tüdös nach Markovstatistik 1.Ordnung für das Katalysatorsystem Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

2.4.4 Vergleich der Polymereigenschaften

Es wurden der Schmelzpunkt oder Glaspunkt, die Molmasse und die Polydispersität der erhaltenen Ethen-Norbornen-Copolymeren ermittelt und der dazugehörige Einbau von Norbornen (ermittelt aus der Integration der ^{13}C -NMR-Spektren) hinzugefügt (Tab. 2-9).

Betrachtet man zunächst die Daten der DSC-Analysen, so erkennt man, dass die Copolymere bis zu einem Norborneneinbau von 16-17 mol-% einen Schmelzpunkt aufweisen. Der Schmelzpunkt sinkt mit steigendem Norborneneinbau und geht in einen Glaspunkt über. Ab 18 mol-% Norbornen im Copolymeren weisen die erhaltenen Produkte einen Glaspunkt auf, der mit steigendem Norborneneinbau ebenfalls ansteigt. Die Produkte aller drei Isomergemische zeigen wie erwartet diese Charakteristik.

Die Ψ -rac-reicheren Gemische ergeben Copolymere, die bei ähnlichem Norbornengehalt auch ähnliche Schmelz- und Glaspunkte haben. Es fällt auf, dass das Ψ -meso-Isomere bei ähnlichem Norborneneinbau Copolymere mit höheren Schmelzpunkten und niedrigeren Glaspunkten aufweist. Besonders deutlich wird dies bei Norbornengehalten von über 40 mol-%, die Glaspunkte der mit Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymeren sind

bis zu ca. 25° niedriger als die der beiden Ψ -rac reicheren Gemische. Dies ist wahrscheinlich auf die recht niedrigen Molmassen der mit dem Ψ -meso Isomeren hergestellten Copolymere zurückzuführen.

Ψ - rac : meso = 50:1					Ψ - rac : meso = 1:1					"Ψ - meso"				
M_w	M_w/M_n	$T_s / ^\circ C$	$T_G / ^\circ C$	mol-% N	M_w	M_w/M_n	$T_s / ^\circ C$	$T_G / ^\circ C$	mol-% N	M_w	M_w/M_n	$T_s / ^\circ C$	$T_G / ^\circ C$	mol-% N
3865	2,10	98,3		5,5	6730 [#]	1,93	94,8		4,6	6300	2,19	104,7		4,0
4380	1,88	60*		11,1	15900 [#]	2,16	60*		10,9	22400	2,06	75,2*		10,0
17300	2,28	58,2*		13,5	16860 [#]	2,14	56,7*		13,2	13000	2,32	56,2*		12,5
16840	1,95	65,5*		16,5	25500 [#]	1,95		6,9	20,0	3500	2,22		4,4	18,5
49000	3,40		65,3	34,3	351100	3,61		68,4	34,5	8000 [#]	4,1		52,3	34,8
84800	3,21		117,3	46,4	77800	3,74		111,9	45,2	10000 [#]	3,3		92,7	44,5
71100	1,94		139,0	51,4	135900	3,37		132,3	52,5	9200 [#]	2,3		112,0	48,2
189600	2,31		166,4	54,8	n.b.	n.b.		165,9	(54,8)	3000 [#]	3,0		141,7	57,3

Tab. 2-9 Eigenschaften der mit Ψ -rac/ Ψ -meso Isomerengemischen des Katalysatorsystems $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymere; () aus dem Glaspunkt ermittelt; # bimodal; * im 1. Heat sind zwei Schmelzpeaks vorhanden

Die Molmassen der mit den Gemischen Ψ -rac/ Ψ -meso 50:1 und 1:1 hergestellten Copolymeren sind mindestens um eine Zehnerpotenz höher als die des Ψ -meso Isomeren. Die mit dem Ψ -rac reichsten Gemisch hergestellten Copolymere weisen durchgehend eine monomodale Verteilung auf. Bei einem Norborneneinbau von unter 30 mol-% erzeugt das Ψ -rac/ Ψ -meso=1:1 Copolymere mit bimodaler Verteilung (Abb. 2-17), während das Ψ -meso Isomere monomodale Verteilungen ergibt (Abb. 2-18). Steigt der Norborneneinbau aufgrund des höheren Monomerverhältnisses von Norbornen/Ethen auf über 30 mol-%, so kehrt sich das Bild um.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

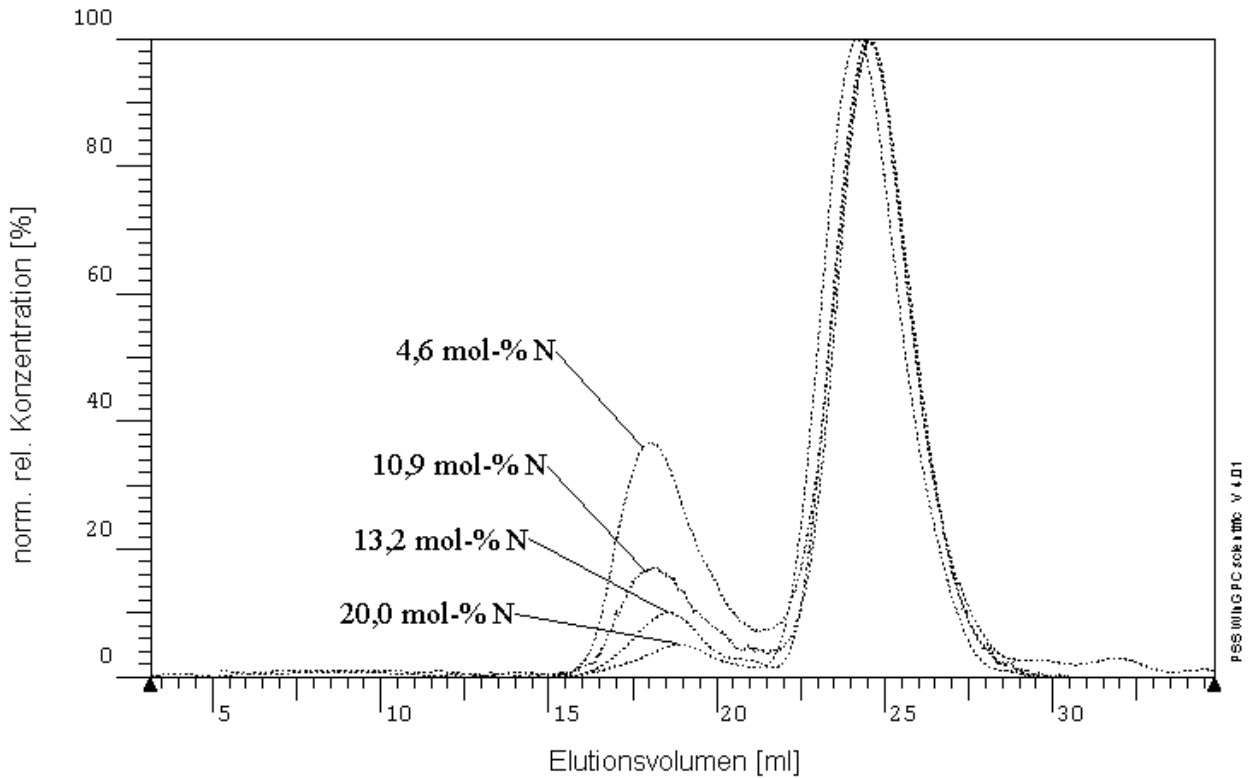


Abb. 2-17 Überlagerung von Elugrammen der mit dem Gemisch Ψ -rac/meso = 1 : 1 des Katalysatorsystems $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymere bis 20,0 mol-% N, abgebildet ist das Viskositätssignal.

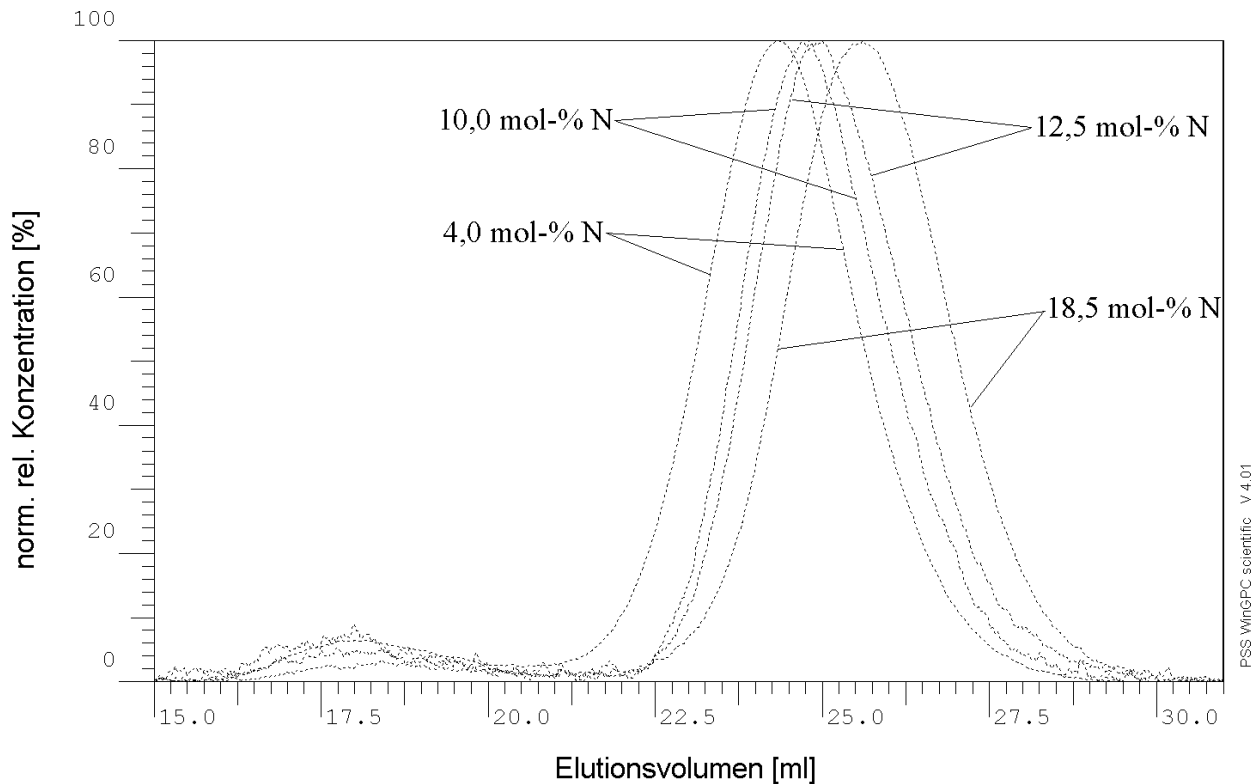


Abb. 2-18 Überlagerung von Elugrammen der mit dem Katalysatorsystem Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymere mit Norbornengehalten bis 18,5 mol-%, abgebildet ist das Viskositätssignal.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

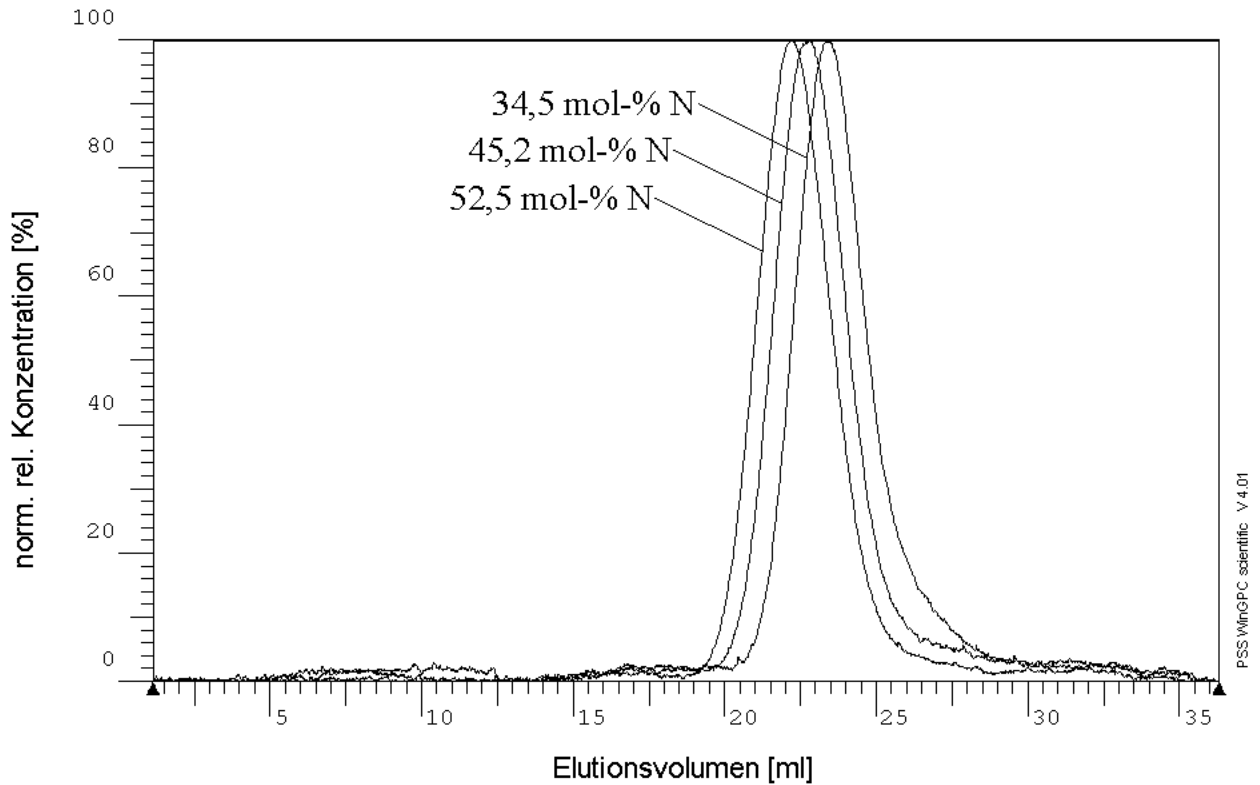


Abb. 2-19 Überlagerung von Elugrammen der mit dem Gemisch Ψ -rac/meso = 1 : 1 des Katalysatorsystems $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymere ab 20,0 mol-% N, abgebildet ist das Viskositätssignal.

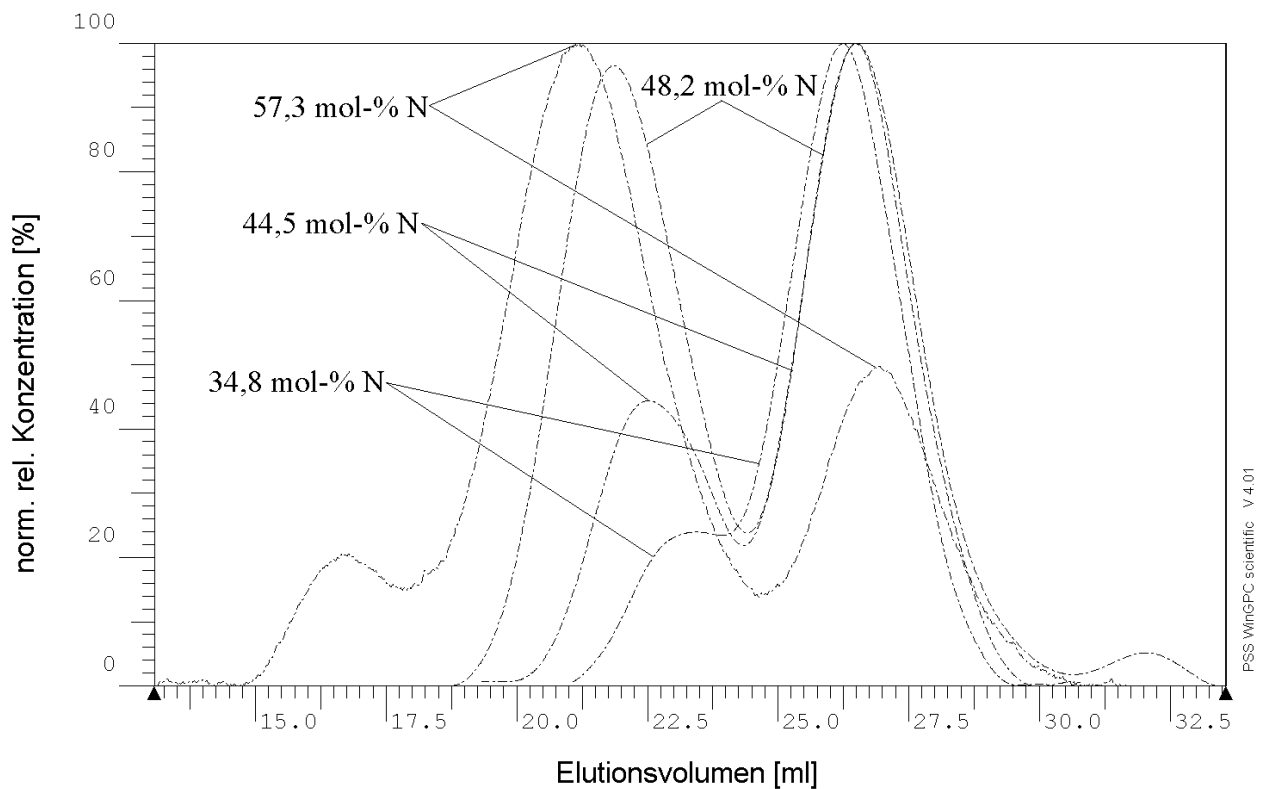


Abb. 2-20 Überlagerung von Elugrammen der mit dem Katalysatorsystem Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymere mit Norbornengehalten über 18,5 mol-%, abgebildet ist das Viskositätssignal.

Das Ψ -meso-Isomere erzeugt nun bimodale oder sogar trimodale (57,3 mol-% N) Verteilungen (Abb. 2-20), während die Copolymeren des Gemisches Ψ -rac/ Ψ -meso=1:1 monomodale GPC-Eluogramme zeigen (Abb. 2-19).

Bei den mit der Ψ -meso-Form hergestellten Copolymeren wird deutlich, dass die Molmasse mit zunehmendem Norbornengehalt abnimmt (Abb. 2-18). Die Kurven der Eluogramme verschieben sich deutlich zu höheren Retentionszeiten. Dieser Trend der niedermolekularen Fraktion setzt sich bei höheren Norbornengehalten fort (Abb. 2-20). Gleichzeitig wird zunächst als Schulter (34,8 mol-% N) und im Weiteren als fast basisliniengetrenntes Produkt eine hochmolekulare Fraktion sichtbar (Abb. 2-20). Das Peakmaximum dieser hochmolekularen Fraktion verschiebt sich mit steigendem Norbornengehalt zu niedrigeren Retentionszeiten, die Molmassen steigen also. Bei einem Norbornengehalt von 57,3 mol-% Norbornen erhalten wir Copolymere mit trimodaler Verteilung, eine nochmals höhermolekulare Fraktion ist im Viskositätssignal zu entdecken.

Wie genau die in Tab. 2-9 wiedergegebenen Molmassen der bimodalen Verteilungen sind, lässt sich unter diesen Umständen nicht genau sagen. Prinzipiell ist es problemlos möglich, die Molmasse von bi- oder trimodalen Verteilungen mit der hier verwendeten Methode der universellen Kalibrierung zu bestimmen; einige Voraussetzungen müssen jedoch erfüllt sein. So muss die Konzentration an jedem Punkt der Eluogramme bekannt sein. Da neben dem Viskositätsdetektor hier auch ein Refraktionsindex-(RI)-Detektor eingesetzt wurde, kann man prinzipiell die Konzentration an jedem Punkt bestimmen. Da sich jedoch der Brechungsindex der Ethen-Norbornen-Copolymeren mit dem Norborneneinbau ändert und nicht bekannt ist, ob alle Modi in einem bi- oder trimodalen Copolymeren den gleichen Norborneneinbau aufweisen, ist die Konzentrationsbestimmung mit einem unbekanntem Fehler behaftet. Ferner erzeugen die hochmolekularen Fraktionen kein oder nur ein sehr schwaches und damit verwaschenes Signal am RI-Detektor. Damit ist eine Konzentrationsbestimmung im Bereich der hochmolekularen Fraktion nicht möglich und die Molmassen können deshalb nicht bestimmt werden. Dass die Bimodalität überhaupt festgestellt werden konnte, liegt an der prinzipbedingt wesentlich höheren Empfindlichkeit des Viskositätsdetektors für hohe Molmassen.

Auch bei den Copolymeren, die mit dem Isomerenverhältnis Ψ -rac/ Ψ -meso=1:1 hergestellt wurden, ist eine Bestimmung der Molmassen der einzelnen Fraktionen aus den gleichen Gründen nicht möglich.

In jedem Fall sind die Mengen an hochmolekularen Bestandteilen als gering anzusehen, sonst müssten diese auch über den Konzentrationsdetektor bestimmt werden können.

Da die Zusammensetzung der hochmolekularen Fraktionen nicht bestimmt werden konnte, ist es spekulativ zu argumentieren, wie diese zustandekommen. Allerdings ist das Gemisch an isomeren Katalysatorsystemen als Ursache dafür auszuschließen. In diesem Fall müssten beim Verhältnis Ψ -rac/ Ψ -meso = 50:1 ebenfalls mehrere Modi in den GPC-Elugrammen gefunden werden, da das meso-Isomere in geringen Mengen vorhanden ist. Ebenfalls müssten die Retentionszeiten der hochmolekularen Fraktion der mit dem Katalysatorsystem Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymere mit denen des Ψ -rac Isomeren übereinstimmen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Ursache könnten, wie bei der Untersuchung der Polyethylene schon vermutet, geringe Verunreinigungen durch polymerisationsaktive Substanzen sein, die in den 1H - und ^{13}C -Spektren der Katalysatorgemische nicht erkennbar sind. Deshalb ist entweder die Konzentration dieser Substanzen sehr gering oder aber es handelt sich um anorganische Verbindungen.

2.4.5 Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymere wurde wie in Kapitel 2.3.4 durch Auswertung der Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt. Die Zuordnungen und die verwendete Notation der Triaden, Tetraden und Pentaden wurden wie in Kapitel 2.1 beschrieben durchgeführt.

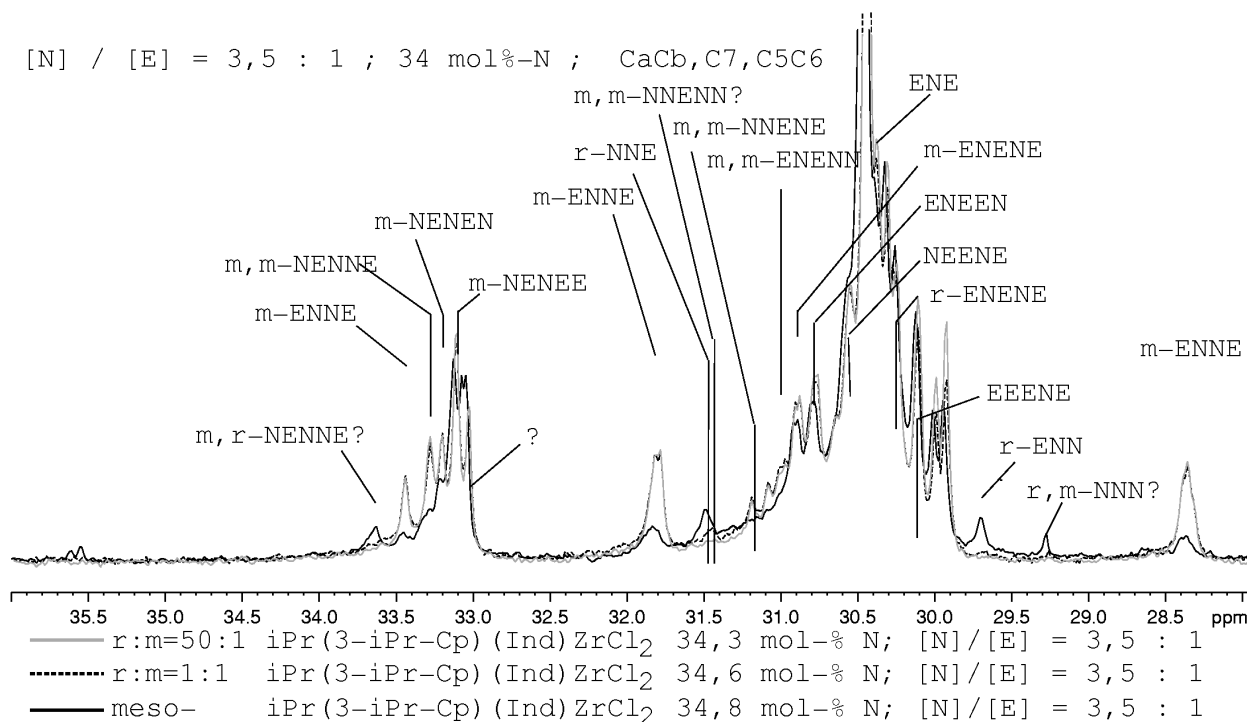


Abb. 2-21 ¹³C-Hochtemperatur-NMR-Spektren von mit Ψ -Isomeren des Katalysatorsystems iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit 34 mol-% Norbornen im Copolymer; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der ENE-Triade normiert; die Spektren für die Gemische Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1 und 1 : 1 sind praktisch identisch, liegen übereinander und können deshalb kaum unterschieden werden.

In Abb. 2-21 und Abb. 2-22 sind die Spektren von je drei Ethen-Norbornen-Copolymeren mit annähernd gleichem Norbornengehalt überlagert dargestellt. Die drei Copolymere wurden mit den drei verschiedenen Gemischen der Katalysatorsysteme Ψ -rac- und Ψ -meso iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellt. Die bekannten und in diesem Spektrum vorkommenden Triaden, Tetraden und Pentaden sind markiert. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Peakhöhe der ENE-Triade normiert. Dadurch ist sofort erkennbar, dass die Mikrostruktur der mit den Gemischen Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1 und 1 : 1 hergestellten Copolymere praktisch identisch ist. In Abb. 2-21 und Abb. 2-22 sind dies das grau und das gestrichelt wiedergegebene Spektrum. Beide Spektren sind bis auf kleine Unterschiede in der Peakhöhe der Signale der NN-Zweierblöcke identisch. Der geringfügig höhere Anteil von NN-Zweierblöcken in dem mit dem Gemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1 hergestellten Copolymer in Abb. 2-22 resultiert mit größter Wahrscheinlichkeit aus dem geringfügig höheren Norborneneinbau (+ 1,2 mol-%). Das intensivste Signal ist das der ENE-Triade, die jedoch von Ethen zentrierten Pentaden überlagert wird. Kennzeichnend für die Ψ -rac reicheren Katalysatorgemische ist, dass nur meso-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke und keine Norbornen-Dreierblöcke in den Copolymeren zu finden sind.

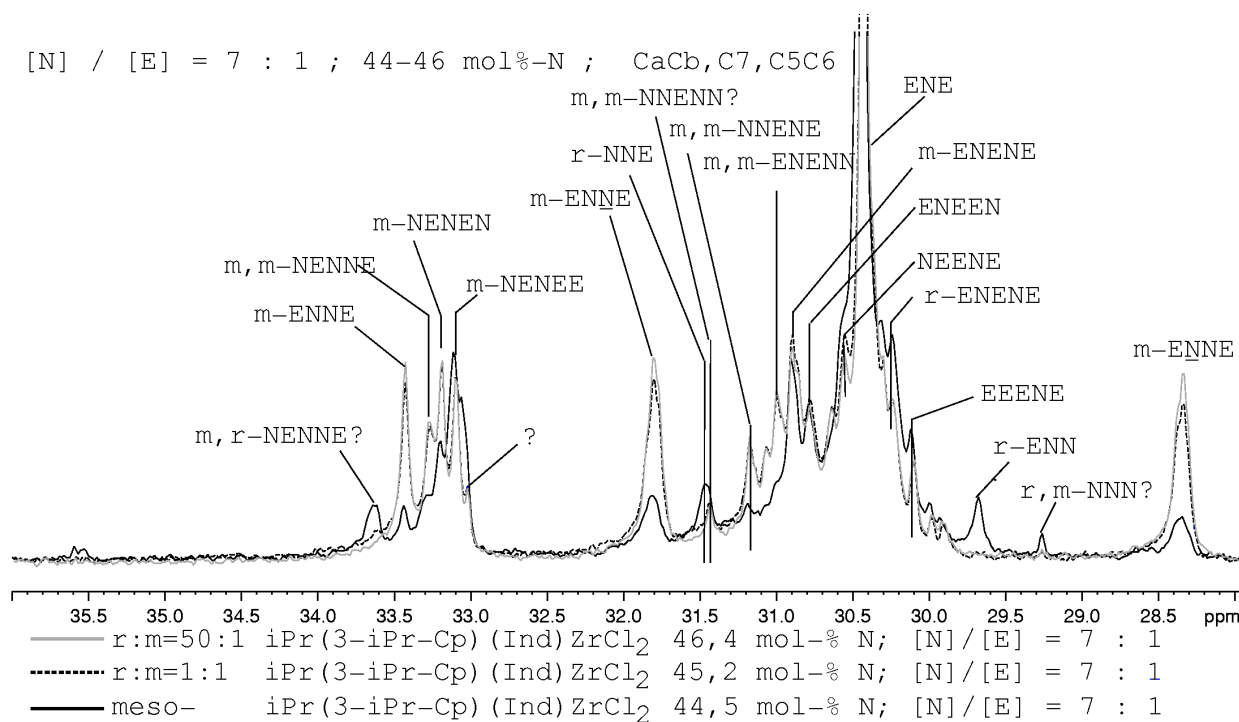


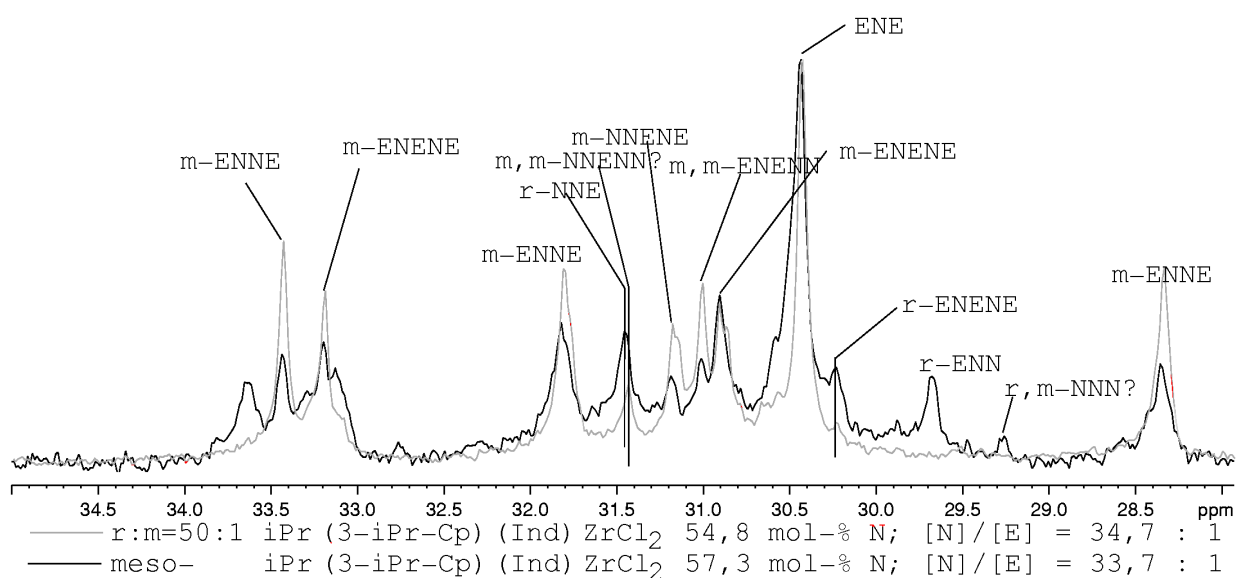
Abb. 2-22 ¹³C-Hochtemperatur-NMR-Spektren von mit Ψ -Isomeren des Katalysatorsystems iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit 44,5-46,4 mol-% Norbornen im Copolymer; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der ENE-Triade normiert; die Spektren für die Gemische Ψ -rac/ Ψ -meso = 50 : 1 und 1 : 1 sind praktisch identisch, liegen übereinander und können deshalb kaum unterschieden werden.

Deutliche Unterschiede zeigen sich im Vergleich zu dem mit vorwiegend Ψ -meso iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Copolymer. Während der Norborneneinbau nur geringfügig niedriger ist, sind die Intensitäten der m-ENNE-Tetraden wesentlich kleiner als bei den Ψ -rac reicheren Gemischen. Es entstehen neben m-Norbornen-Zweierblöcken erstmals mit diesem Katalysatorsystem beobachtete r-Norbornen-Zweierblöcke (r-ENN 29,7 ppm, r-NNE 31,5 ppm). Möglicherweise erzeugt das Ψ -meso-Isomere im Gegensatz zu den rac-reicheren Gemischen auch Norbornen-Dreierblöcke (m,r-ENNNE 29,25 ppm). Eine genaue Integration der Peakflächen vor allem des Signals der r-ENN-Triade ist bei statistischen Copolymeren schwer möglich, da es zu Überlagerungen mit anderen Signalen kommt. Die Peakhöhen der Signale der m- und r-Norbornen-Zweierblöcke sind jedoch annähernd gleich.

Noch deutlicher zeigen sich die Unterschiede bei höherem Norborneneinbau (Abb. 2-23). Die Intensität der Signale für m-Norbornenzweierblöcke nimmt ab und die Intensität der Signale für r-Norbornenzweierblöcke nimmt zu. Ferner ist auch hier eine Resonanz bei 29,27ppm zu sehen. Diese Resonanz könnte von der Verschiebung her von einem r,m-Norbornendreierblock herrühren; da jedoch keine weiteren hierfür

charakteristischen Signale vorhanden sind [18], kann dies nicht die Ursache sein. In diesem Bereich kann man ebenfalls r,r-Norbornendreierblöcke vermuten. Diese Zuordnung ist jedoch ebenfalls unwahrscheinlich, da man keine weiteren für Norbornendreierblöcke charakteristische Signale findet.

55/57 mol-% Norbornen C7, C5C6, CaCb



55/57 mol-% Norbornen C7, C5C6, CaCb

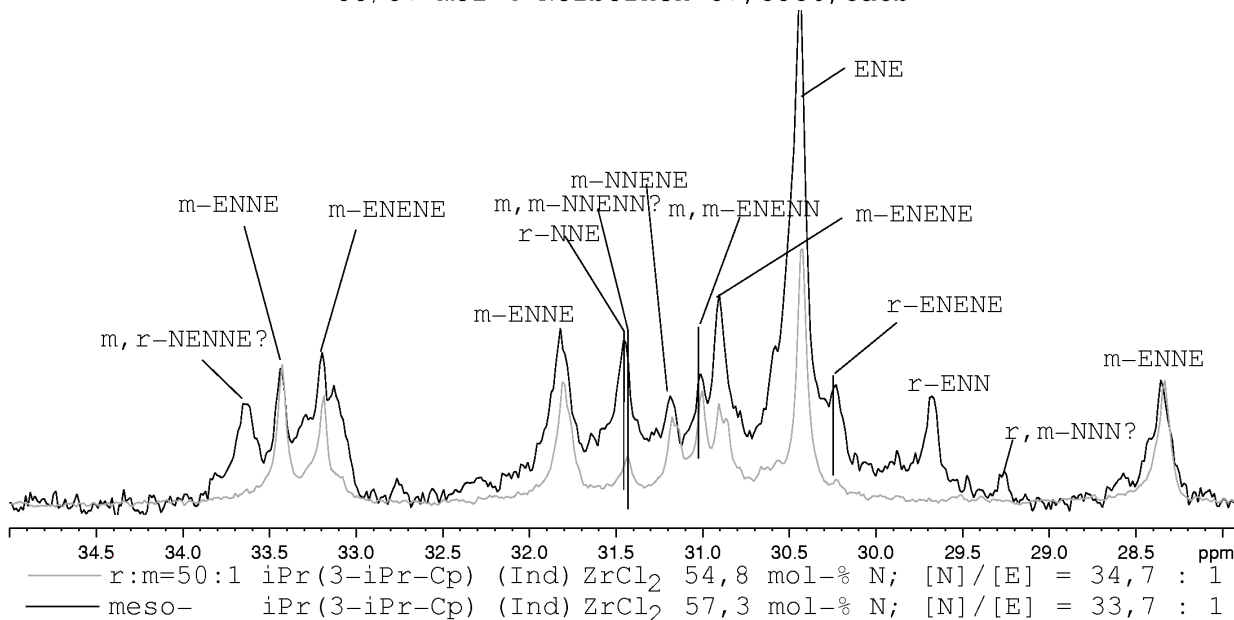


Abb. 2-23 ¹³C-Hochtemperatur-NMR-Spektren von mit Ψ -Isomeren des Katalysatorsystems iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit 54,8-57,3 mol-% N; Die Spektren wurden auf das Signal der: oben) ENE-Triade bei 30,5 ppm (C5C6) unten) m-ENNE-Tetraden bei 28,4 ppm (C5C6) und 33,4 ppm (C7) normiert, um die Unterschiede zwischen den beiden Ψ -Isomeren hervorzuheben.

2.4.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Norbornen-Einbau, die Schmelztemperaturen und Glaspunkte der Copolymere der drei Katalysator-Gemische unterscheiden sich nur wenig. Lediglich das Gemisch mit vorwiegend dem Ψ -meso-Isomeren erzeugt bei hohem Norbornen-Einbau Copolymere mit deutlich niedrigerem Glaspunkt als die beiden anderen Gemische. Dies ist für die industrielle Anwendung ein Nachteil.

Die Mikrostruktur der von den beiden Ψ -rac reicheren Gemischen erzeugten Copolymeren ist identisch. Sie erzeugen ausschließlich meso-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke und keine Norbornen-Dreierblöcke. Das vorwiegend aus dem Ψ -meso-Isomer bestehende Gemisch erzeugt zwar auch keine Norbornen-Dreierblöcke, aber neben meso-verknüpften auch rac-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke in einem Verhältnis von ca. 1 : 1.

Hinsichtlich der Produkteigenschaften und der Mikrostruktur der Copolymeren sind die Unterschiede zwischen den beiden Ψ -rac reicheren Gemischen vernachlässigbar. Oft ist jedoch die Aktivität entscheidend bei der Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme für den industriellen Einsatz. Das an dem Ψ -rac-Isomeren reichste der untersuchten Gemische (Ψ -rac/ Ψ -meso=50:1) hat bei einem Norbornen-Einbau von über 40 mol-% eine bis zu drei mal höhere Aktivität als das Ψ -rac/ Ψ -meso=1:1 Gemisch. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann ermittelt werden, ob die höhere Aktivität die Kosten der Anreicherung des Ψ -rac-Isomeren ausgleicht.

2.5 Ethen-Norbornen-Copolymere mit Gemischen der Katalysatorsysteme Ψ -rac/ Ψ -meso $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$

2.5.1 Einleitung

Das ansa-Metallocen $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2$ liegt als zwei verschiedene Isomere vor. Im Ψ -meso Isomeren sind die tertiär-Butyl-Gruppe in 3-Position am Cyclopentadienyl-Ring und das Indenyl-System auf das Zr-Atom bezogen auf der gleichen Seite, im Ψ -rac Isomeren auf verschiedenen Seiten. Bei der Synthese fallen zwangsläufig beide Isomere an.

Im vorliegenden Kapitel werden die katalytischen Eigenschaften beider Isomere anhand von zwei verschiedenen Gemischen untersucht. Es wurden Isomerengemische mit den Ψ -rac/ Ψ -meso-Verhältnissen 14:1 und 5:4 eingesetzt. Ethen-Norbornen-Copolymerisationen mit verschiedenen Monomerverhältnissen in der Ausgangslösung wurden durchgeführt. Im Folgenden werden die Aktivitäten, Polymermikrostrukturen, Copolymerisationsparameter und Polymereigenschaften miteinander verglichen.

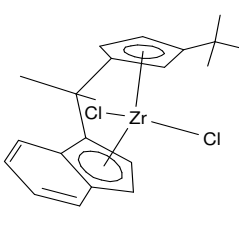
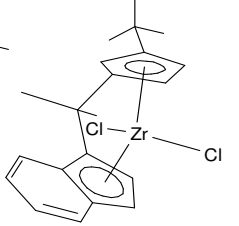
2.5.2 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten

2.5.2.1 Vergleich der Gesamtaktivitäten

Zunächst sollen die Gesamtaktivitäten bei verschiedenen Monomerausgangsverhältnissen verglichen werden (Tab. 2-10). Die Gesamtaktivitäten wurden aus den Polymerausbeuten ermittelt und auf die Polymerisationszeit und mol Zr normiert.

Wie beim isopropyl-substituierten Katalysatorsystem sind die Gesamtaktivitäten höher als bei der Ethen-Homopolymerisation. In diesem Fall sind die Unterschiede noch wesentlich größer. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Isomerenverhältnissen sind allerdings geringer als bei den Versuchen mit dem Katalysatorsystem Ψ -rac/ Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$. Das Ψ -rac reichere Gemisch zeigt sich bei hohen $[N]/[E]$ Verhältnissen etwas aktiver als das 5:4 Gemisch, während Letzteres bei Ethen-reicheren Monomerverhältnissen höhere Aktivitäten erzielt (siehe auch Abb. 2-24). Im Unterschied zu dem isopropyl-substituierten System findet man hier kein ausgeprägtes Maximum bei mittleren $[N]/[E]$ Verhältnissen.

Da ein mit Ψ -meso Isomer angereichertes Gemisch fehlt, kann der Einfluss dieses Isomeren nicht eindeutig festgestellt werden.

 Ψ -rac Ψ -r : m = 14 : 1		 Ψ -meso Ψ -r : m = 5 : 4	
[N]/[E]	Gesamtaktivität / kg/ (mol Zr * h)	[N]/[E]	Gesamtaktivität / kg/ (mol Zr * h)
33,7	3831	33,7	2296
11,6	1379	11,6	5040
6,9	7537	6,9	5827
3,5	5928	3,5	8092
1,2	11595	1,2	16079
0,7	12650	0,7	19692
0,5	10970	0,5	25175
0,2	18080	0,2	21334

Tab. 2-10 Die Gesamtaktivitäten von Isomerengemischen des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 40\text{ }^\circ\text{C}$; p (Ethen) = 2,0 bar ; $[Zr] = 2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L (in 130 mL Toluol) ; $[Al] : [Zr] = 2200$

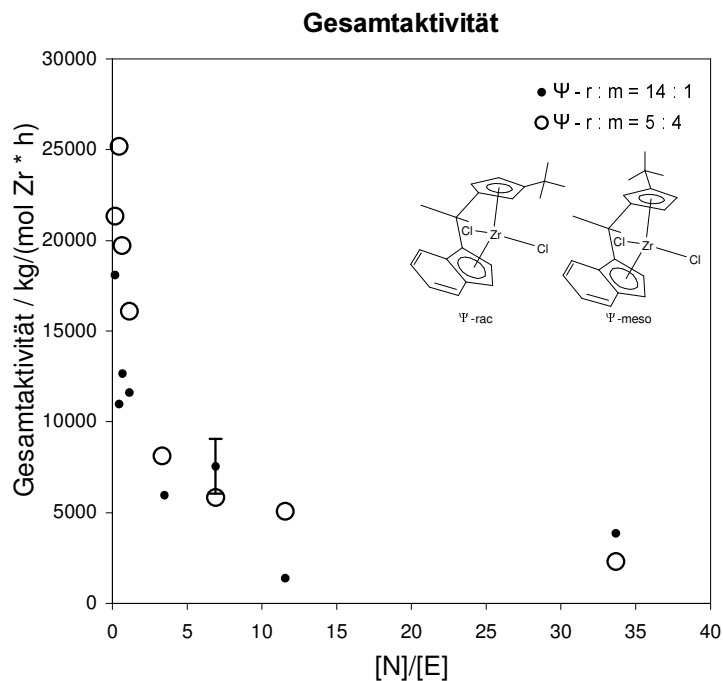
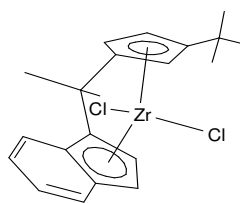
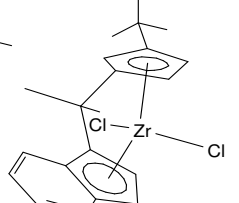


Abb. 2-24 Auftragung der Gesamtaktivitäten der Isomerengemische des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation gegen das Monomerausgangsverhältnis in der Reaktionslösung.

2.5.2.2 Vergleich der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten v_p wurden aus Messungen des Ethen-Durchflusses pro Zeiteinheit während der Copolymerisationen ermittelt und wie die Gesamtaktivitäten auf die Stoffmenge an verwendetem Zirkonocen normiert (Tab. 2-11).

Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeiten sind innerhalb der Reproduktionsgenauigkeit identisch (Abb. 2-25). Sie sind bei gleichem Monomerverhältnis teilweise deutlich höher als beim isopropyl-substituierten System. Dies zeigt sich besonders bei niedrigen $[N]/[E]$ Verhältnissen in der Ausgangslösung. Dort erreichen beide Ψ -Isomerenmischungen das Maximum der Ethen-Aktivität. In Übereinstimmung mit dem Verhalten in der Gesamtaktivität liegt das Maximum nicht bei mittleren $[N]/[E]$ Verhältnissen.

 Ψ -rac Ψ -r : m = 14 : 1		 Ψ -meso Ψ -r : m = 5 : 4	
$[N]/[E]$	$V_{p,Zr} / \text{mol} / (\text{Ls} \cdot \text{mol Zr})$	$V_{p,Zr} / \text{mol} / (\text{Ls} \cdot \text{mol Zr})$	$[N]/[E]$
33,7	40	30	33,7
11,6	25	44	11,6
6,9	141	82	6,9
3,5	174	189	3,4
1,2	374	354	1,2
0,7	704	857	0,7
0,5	651	637	0,5
0,2	841	761	0,2

Tab. 2-11 Die Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit von Isomerenmischungen des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation; Polymerisationsbedingungen: $T_p = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$; $p(\text{Ethen}) = 2,0 \text{ bar}$; $[Zr] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (in 130 mL Toluol) ; $[Al] : [Zr] = 2200$

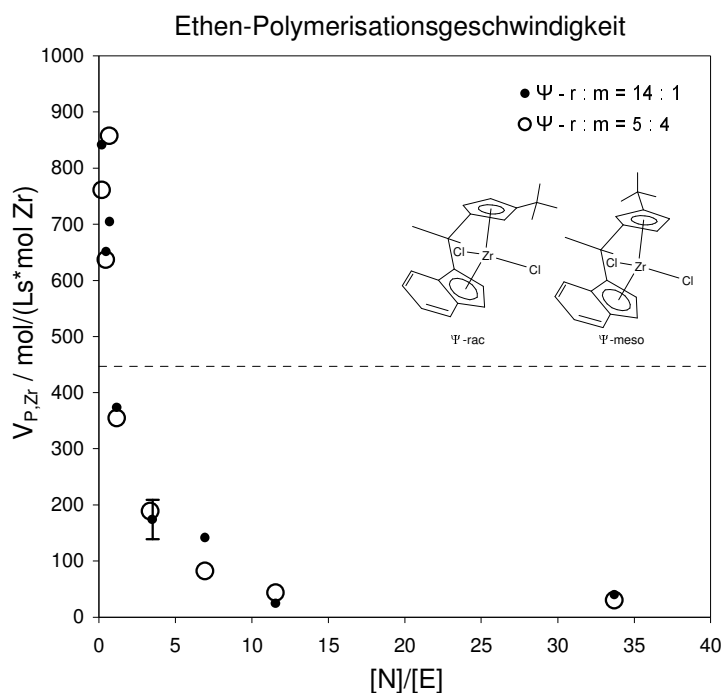


Abb. 2-25 Auftragung der Ethen-Polymerisationsgeschwindigkeit der Isomergemische des Katalysatorsystems $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation gegen das Monomerausgangsverhältnis in der Reaktionslösung; gestrichelte Linie: $V_{P,Zr}$ der Ethen-Homopolymerisation mit Ψ -rac/ Ψ -meso = 14 : 1.

2.5.3 Vergleich der Norborneneinbauraten und Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Markov 1. Ordnung

Der Norborneneinbau der beiden Gemische an Ψ -Isomeren des Katalysatorsystems $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ wurde durch Integration der ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt. Er unterscheidet sich innerhalb der Messungenauigkeit nicht (Tab. 2-12). Demzufolge sind die Copolymerisationsparameter, die wie in den vorangegangenen Kapiteln nach der Methode von Kelen und Tüdös [26] durch grafische Auftragung ermittelt wurden (Abb. 2-27, Abb. 2-28), sehr ähnlich. Anhand der Copolymerisationsparameter und der Copolymerisationsdiagramme (Abb. 2-26) kann man feststellen, dass beide Gemische statistische Copolymere erzeugen. Die Produkte der Copolymerisationsparameter sind deutlich kleiner als 1, wodurch sich der Verlauf der Kurven der Copolymerisationsdiagramme unterhalb der Diagonalen erklärt.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

Ψ - rac : meso = 14:1 $r_E = 5,75$ $r_N = 0,03$			Ψ - rac : meso = 5:4 $r_E = 5,29$ $r_N = 0,024$		
mol-% Norbornen in Lsg.	mol-% N im Copolymer	[N] / [E]	mol-% Norbornen in Lsg.	mol-% N im Copolymer	[N] / [E]
97,1	55,3	33,7	97,1	55,7	33,7
92,0	47,1	11,6	92,0	46,8	11,6
87,4	42,3	6,9	87,4	41,8	6,9
77,7	33,7	3,5	77,0	32,2	3,4
53,7	13,7	1,2	53,7	14,5	1,2
40,9	10,2	0,7	40,2	9,3	0,7
31,6	7,4	0,5	31,0	7,2	0,5
15,7	2,7	0,2	15,3	3,6	0,2

Tab. 2-12 Copolymerisationsparameter und Norborneneinbau der mit Ψ -rac/ Ψ -meso Isomerengemischen des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ hergestellten Copolymere.

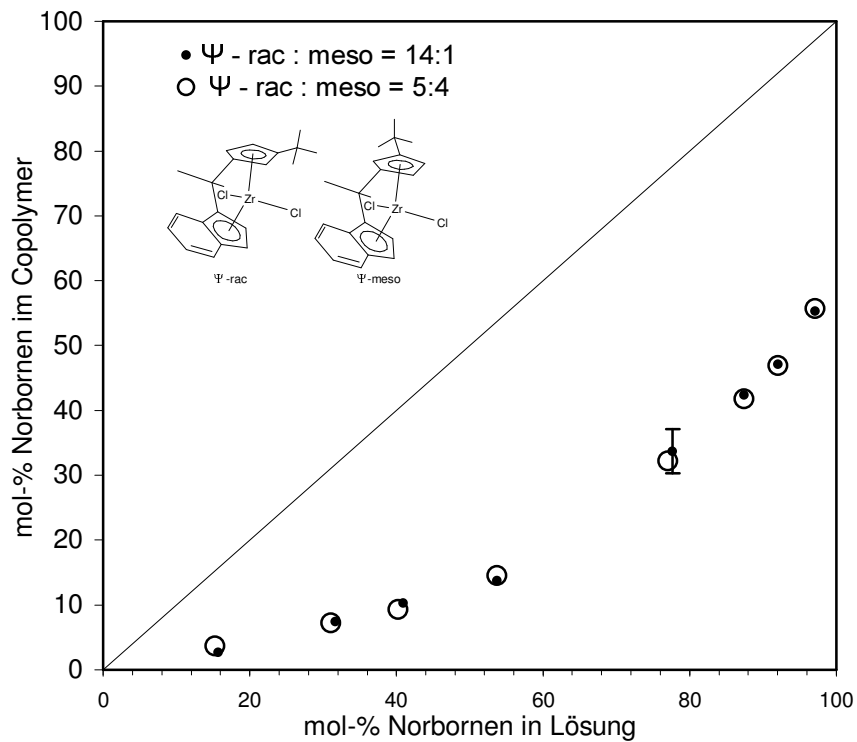


Abb. 2-26 Copolymerisationsdiagramme für Ψ -rac/ Ψ -meso Isomerengemische des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

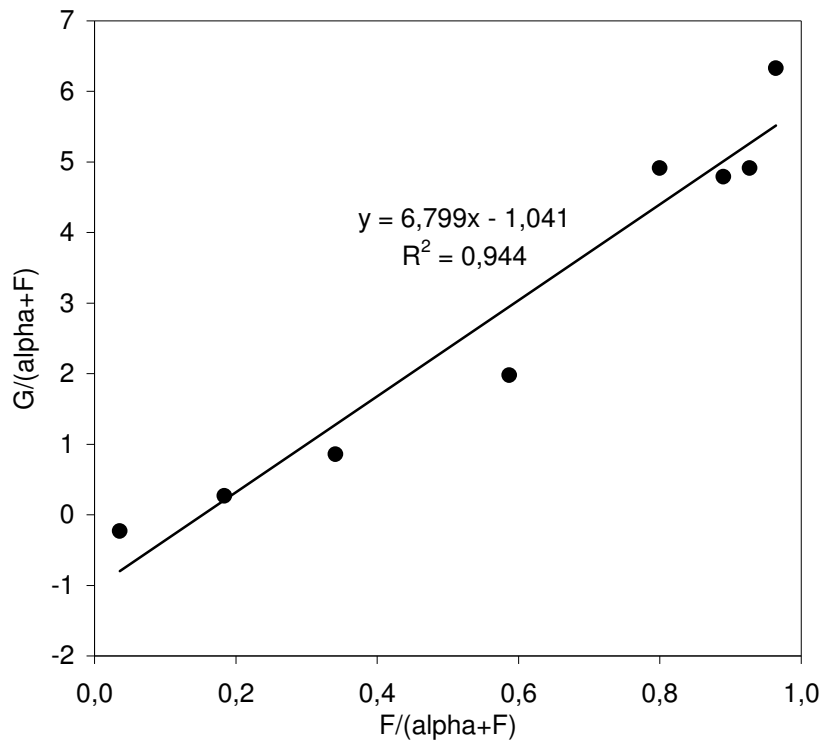


Abb. 2-27 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach der Methode von Kelen und Tüdös nach Markovstatistik 1. Ordnung für das Ψ -rac/ Ψ -meso = 14 : 1 Isomerengemisch des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

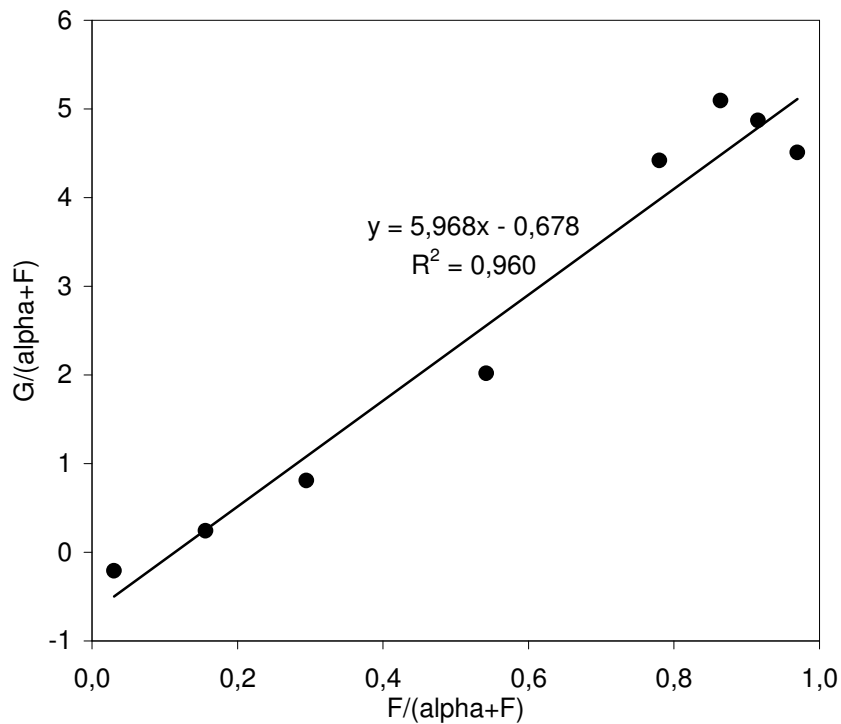
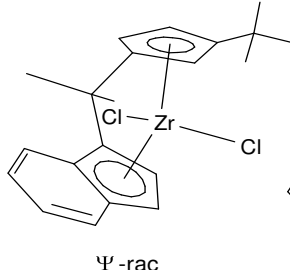
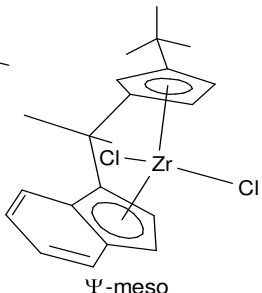


Abb. 2-28 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach der Methode von Kelen und Tüdös nach Markovstatistik 1. Ordnung für das Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 Isomerengemisch des Katalysatorsystem $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$.

2.5.4 Vergleich der Polymereigenschaften

Es wurden der Schmelzpunkt oder Glaspunkt, die Molmasse und die Polydispersität der erhaltenen Ethen-Norbornen-Copolymeren ermittelt und der dazugehörige Einbau von Norbornen (ermittelt aus der Integration der ^{13}C -NMR-Spektren) hinzugefügt (Tab. 2-13).

 Ψ - rac					 Ψ - meso				
Ψ - rac : meso = 14 : 1					Ψ - rac : meso = 5 : 4				
M_w / g/ mol	M_w / M_n	T_s / $^{\circ}\text{C}$	T_G / $^{\circ}\text{C}$	mol-% N im Copolymer	M_w / g/ mol	M_w / M_n	T_s / $^{\circ}\text{C}$	T_G / $^{\circ}\text{C}$	mol-% N im Copolymer
129800	2,0		172,5	55,3	661600	2,0		ca.165	55,7
248500	1,6		120,5	47,1	288200	3,2		120,7	46,9
216400	1,8		102,3	42,3	195800	4,7		100,3 ^a	41,8
93240	2,8		73,0	33,7	16450	4,0		52,7 ^a	32,2
53580	1,9	52,0	~0	13,7	26500	2,5	58,0 ^a	-2	14,5
46200	2,0	75,0		10,2	22200	2,1	82,0 ^a		9,3
44610	2,6	88,0		7,4	14600	2,0	44 ; 94 ^a		7,2
45990	2,0	116,5		2,7	7400	2,7	108,0		3,6

Tab. 2-13 Eigenschaften der mit Ψ -rac/ Ψ -meso Isomerengemischen des Katalysatorsystems $i\text{Pr}(3\text{-tBu-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Copolymere; a: Die DSC-Thermogramme enthalten zusätzlich einen Schmelzpeak bei 125-130 $^{\circ}\text{C}$.

Das Gewichtsmittel der Molmassen der Copolymere steigt bei beiden Ψ -Isomerengemischen mit dem Norborneneinbau an. Die Uneinheitlichkeit liegt bei allen Proben im Bereich von 1,6 bis 4,7 (bei Metallocenen werden meisst Werte zwischen 2 und 3 gefunden). Auffällig ist, dass das Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 Gemisch bei niedrigem Norborneneinbau auch Copolymere mit niedrigen Molmassen im Bereich von 10000 bis 20000 g/mol erzeugt. Im Bereich bis 40 mol-% Norbornen im Copolymer erzeugt das Ψ -rac/ Ψ -meso = 14 : 1 Gemisch deutlich höhere Molmassen. Bei einem Norborneneinbau von über 40 mol-% steigen die Molmassen bei beiden Gemischen nochmals deutlich an, wobei das Ψ -rac ärmere Gemisch, wie schon bei niedrigeren Norbornengehalten, den

größeren Anstieg zeigt. Es ist dabei erstaunlich, dass das Gemisch Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 bei 55 mol-% Norborneneinbau ein Copolymeres mit einer Molmasse erzeugt, die zwei Zehnerpotenzen größer ist als bei 3,6 mol-% Norborneneinbau. Dabei sind alle gemessenen Molmassenverteilungen durchweg monomodal. Dies bedeutet, dass das Ψ -meso Isomere unter gleichen Bedingungen Molmassen in der gleichen Größenordnung wie das Ψ -rac Isomere erzeugt, aber mit stärkerer Tendenz, bei höherem Norborneneinbau auch höhere Molmassen zu erzeugen.

Die Schmelz- und Glaspunkte sind bei gleichen Polymerisationsbedingungen für beide Gemische sehr ähnlich. In Tab. 2-13 wurde nicht abgegeben, dass die DSC-Thermogramme von Copolymeren, die mit dem Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 Gemisch bei einem Norborneneinbau von 7,2 – 41,8 mol-% hergestellt wurden, einen Schmelzpeak bei 125-130 °C aufweisen (Abb. 2-29). Bei dieser Temperatur schmelzen auch die mit dem gleichen Katalysatorsystem hergestellte Ethen-Homopolymere. Dass die Produkte neben dem Copolymer auch Ethen-Homopolymer enthalten, kann aber durch andere Analysemethoden nicht bestätigt werden. Wie bereits ausgeführt, sind alle gemessenen Molmassenverteilungen monomodal. Legt man die Schmelzenthalpie von reinem Polyethylen zugrunde, so kann man jedoch aus der Enthalpie des Schmelzpeaks bei 125-130 °C den mutmaßlichen Anteil von PE im Blend bestimmen (Tab. 2-14). Mit unter 1,2 gew-% ist der Anteil sehr klein und mittels GPC oder NMR kaum zu bestätigen. Daher kann die Ursache des Schmelzpeaks nicht festgestellt werden.

mol-% N im Copolymer	m(Probe) / mg	ΔH / mJ		gew-% PE	
		Virgin	Reheat	Virgin	Reheat
3,6	8,766	10,97	8,99	1,0	0,8
7,2	6,984	1,27	1,03	0,1	0,1
9,3	6,673	2,39	2,11	0,3	0,2
14,5	5,941	3,86	3,55	0,5	0,5
32,2	8,219	6,45	5,45	0,6	0,5
41,8	6,495	8,91	5,03	1,1	0,6

Tab. 2-14 Berechnung des angenommenen Anteils an Polyethylen bei der Copolymerisation mit

Ψ -rac/ Ψ -meso iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO: $m(PE) = \frac{\Delta H}{\Delta H_m(PE)} \wedge \Delta H_m(PE) = 128 J/g$

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

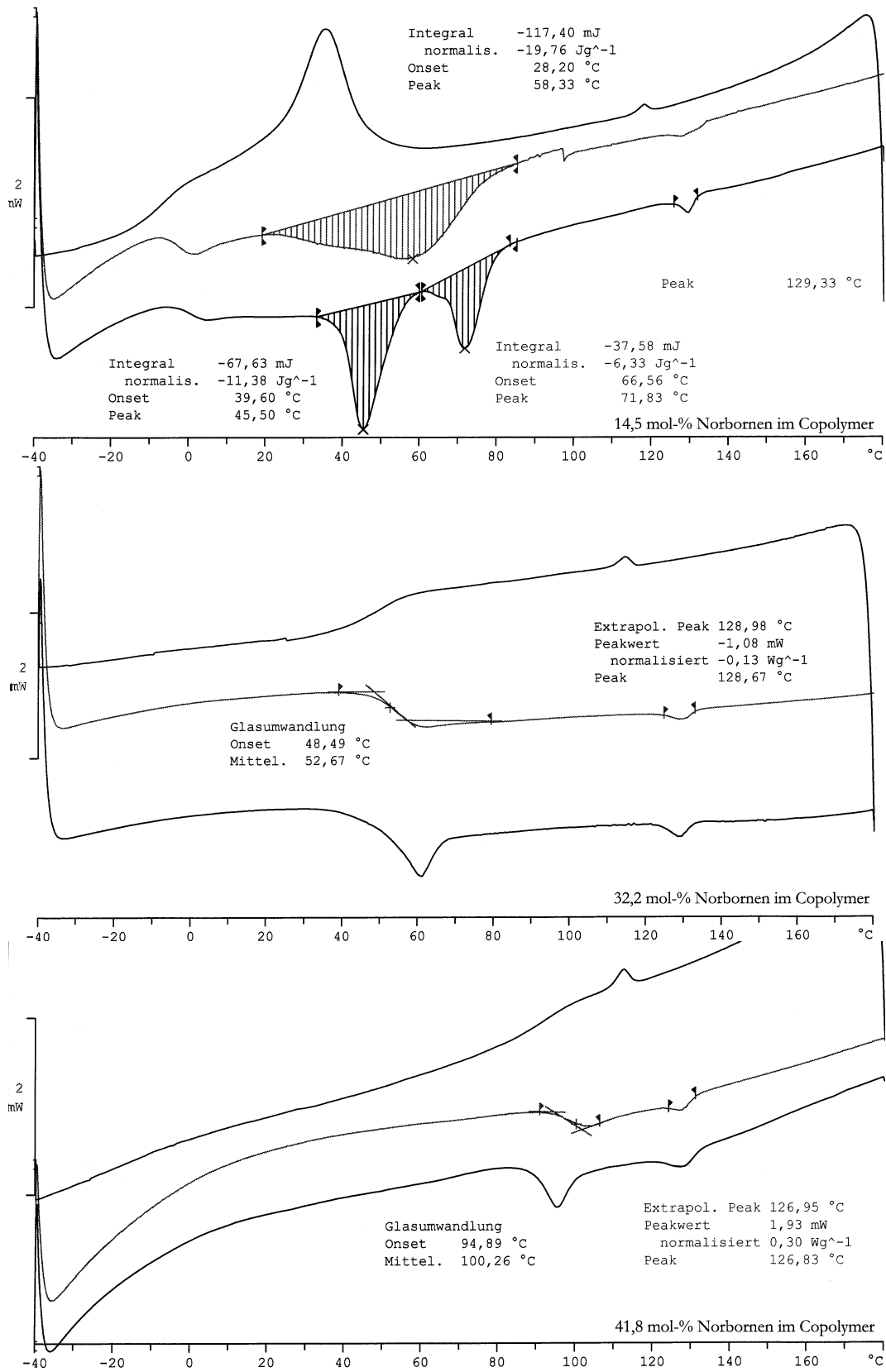


Abb. 2-29 DSC-Thermogramme von mit dem Katalysatorsystem Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren; mit 14,4 (oben), 32,2 (mitte), 41,8 (unten) mol-% Norbornen im Copolymer.

2.5.5 Vergleich der Mikrostruktur der Copolymere mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymere wurde wie in den vorigen Kapiteln durch Auswertung der Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt. Die Zuordnungen und die verwendete Notation der Triaden, Tetraden und Pentaden wurden wie in Kapitel 2.1 beschrieben durchgeführt.

Die Spektren der beiden Gemische unterscheiden sich bei gleichem Norbornengehalt kaum (Abb. 2-30). Die Mikrostruktur der entstehenden Ethen-Norbornen-Copolymeren sind identisch, es werden nur m-Norbornenzweierblöcke und fast ausschließlich m-alternierende Sequenzen gebildet. r-Norbornenzweierblöcke sind nicht in den Spektren erkennbar. Ebenso konnten keine Norbornendreierblöcke bei den benutzten [N]/[E]-Verhältnissen festgestellt werden.

Ein kleiner Unterschied zeigt sich bei den Spektren mit dem höchsten Norborneneinbau von 55 mol-% N. Normiert man das Spektrum auf die m-ENNE-Tetrade, so erkennt man, dass das Ψ -rac/ Ψ -meso = 5 : 4 Gemisch dazu neigt, etwas mehr alternierende Sequenzen auszubilden, während das Ψ -rac reichere Gemisch etwas mehr zur Norbornenzweierblockbildung neigt. Dies zeigt sich auch in den Copolymerisationsparametern, denn r_N ist für das Ψ -rac/ Ψ -meso = 14 : 1 Gemisch etwas höher ($r_N = k_{NN}/k_{NE}$).

Diese geringen Unterschiede dürften beim Einsatz in der Produktion jedoch kaum einen Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Ethen-Norbornen-Copolymeren haben.

Im Rückblick auf das isopropyl-substituierte Katalysatorsystem lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich auch im Falle des tert.-butyl-substituierten Systems die Mikrostruktur ebenfalls kaum ändert, solange ein erheblicher Anteil an Ψ -rac Isomer im Katalysatorgemisch vorhanden ist.

Damit kann mit Blick auf die Produktion eine Trennung der Ψ -Isomeren durch Umkristallisation entfallen. Das erspart recht aufwändige und damit kostenintensive Schritte in der Herstellung des Katalysators.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

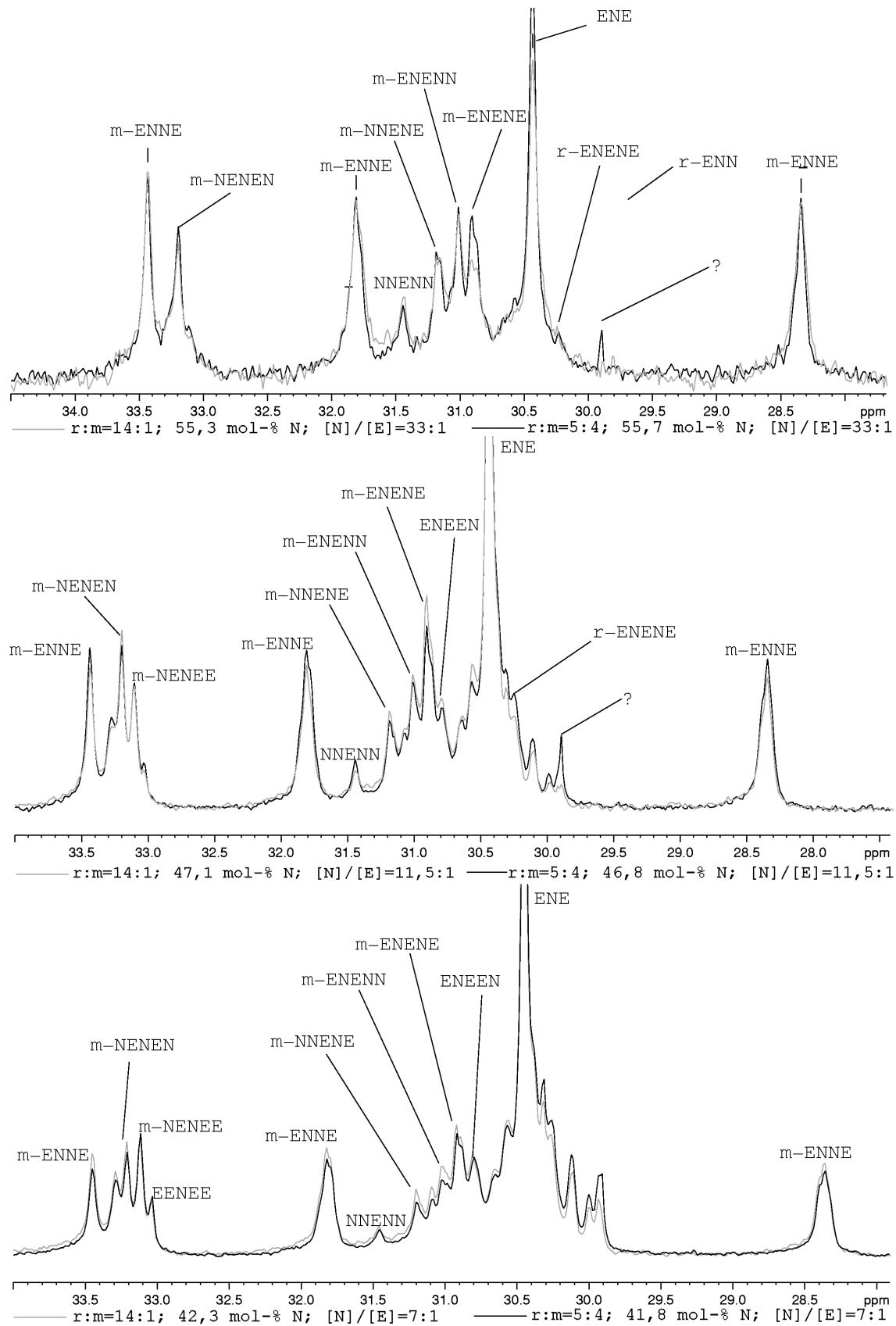


Abb. 2-30 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von mit Ψ -Isomeren des Katalysatorsystems $\text{iPr}(3\text{-tBu-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit 55,7-41,8 mol-% N; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der m-ENNE-Tetrade (oben) und ENE-Triade (mitte, unten) normiert.

2.5.6 Zusammenfassung

Die mit den beiden Ψ -rac/ Ψ -meso-Gemischen des Katalysatorsystems $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2 / MAO$ hergestellten Copolymere unterscheiden sich weder in der Mikrostruktur noch in den Polymereigenschaften entscheidend. Auch die Unterschiede der erzielten Aktivitäten sind so gering, dass es nicht notwendig erscheint, das bei der Synthese anfallende Gemisch nachträglich anzureichern, sofern es einen erheblichen Anteil an Ψ -rac-Isomerem enthält.

2.6 Vergleich der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit den Katalysatorsystemen Ψ -rac/ Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$ und $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2/MAO$

Um die beiden Katalysatorsysteme für den industriellen Einsatz miteinander zu vergleichen, muss man alle Aspekte der Ethen-Norbornen-Copolymerisation in Betracht ziehen. Diese beinhalten neben der Aktivität des verwendeten Katalysatorsystems auch den erzielten Norborneneinbau und damit die thermischen Eigenschaften des Copolymeren. Daher ist es notwendig, das System auszuwählen, das bei den geforderten thermischen und mechanischen Eigenschaften die maximale Aktivität liefert und am kostengünstigsten herzustellen ist.

Weiterhin ist die Mikrostruktur zu berücksichtigen, die sich jedoch bei den hier verglichenen Katalysatorsystemen kaum unterscheidet (Abb. 2-31, Abb. 2-32). Schon in den Abbildungen der NMR-Spektren fällt jedoch auf, dass der gleiche Norborneneinbau und die gleiche Mikrostruktur bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen erreicht wird (Abb. 2-31). Bei höheren $[N]/[E]$ -Verhältnissen gleicht sich der Norborneneinbau jedoch wieder an (Abb. 2-32).

Man erreicht mit dem tert.-butyl-substituierten Katalysatorsystem bei einem $[N]/[E]$ -Verhältnis von 11,6 einen Glaspunkt von 120,5 °C bei einem Norborneneinbau von 47,1 mol-% (Tab. 2-12 und Tab. 2-13). Mit dem isopropyl-substituierten Katalysatorsystem erreicht man bei gleichen Bedingungen einen Norborneneinbau von 51,4 mol-% (Tab. 2-8) und einen Glaspunkt von 139,0 °C (Tab. 2-9) und dies bei einer wesentlich höheren Gesamtaktivität als beim tert.-butyl-substituierten Katalysatorsystem. Somit ist das isopropyl-substituierte Katalysatorsystem beim Einsatz in der Produktion zu vorzuziehen.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

47 mol-% Norbornen C7, C5C6, CaCb

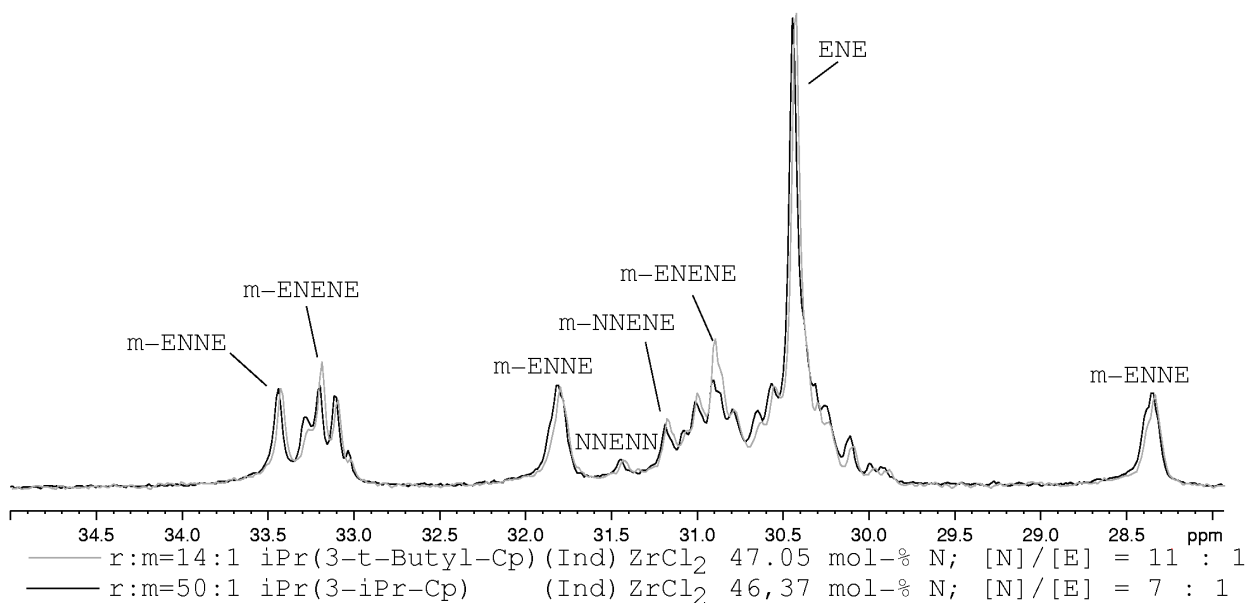


Abb. 2-31 Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von mit Ψ-Isomeren der Katalysatorsysteme *iPr*(3-*t*-Bu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO und *iPr*(3-*iPr*-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit ca. 47 mol-% Norborneneinbau; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der ENE-Triade normiert.

55 mol-% Norbornen C7, C5C6, CaCb

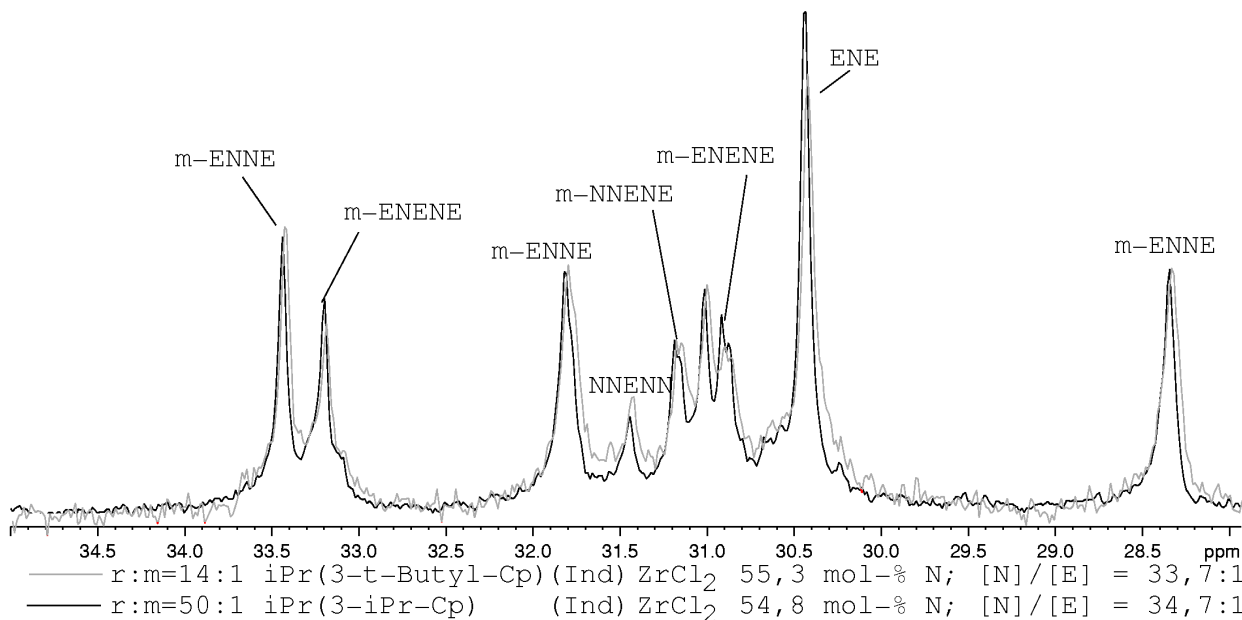


Abb. 2-32 Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von mit Ψ-Isomeren der Katalysatorsysteme *iPr*(3-*t*-Bu-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO und *iPr*(3-*iPr*-Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO hergestellten Ethen-Norbornen-Copolymeren mit ca. 55 mol-% Norborneneinbau; Die Spektren zeigen den Bereich der Atome C5C6, CaCb und C7 und wurden auf das Signal der m-ENNE-Tetradenormiert.

2.7 Diskussion: Wechselwirkungen zwischen Katalysatorstruktur und Mikrostruktur von Ethen-Norbornen-Copolymeren

In diesem Kapitel soll die Wirkung der Katalysatorstruktur auf die Mikrostruktur der damit erzeugten Ethen-Norbornen-Copolymere diskutiert werden. Dazu wurden die in der Literatur untersuchten Katalysatoren in ein Schema eingetragen, das R. Wendt bereits aufgestellt hat [18]. In dieses Schema werden die in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren eingeordnet.

In diesem Zusammenhang wird versucht, die Wechselwirkung zwischen Katalysatorstruktur und Mikrostruktur der Copolymeren quantitativ zu fassen. Dies ist zum einen durch die Markov-Statistik möglich, mit der bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter die Sequenzwahrscheinlichkeiten und damit die Triaden-, Tetraden- und Pentadenverteilungen berechnet werden können. Dies entspricht einer umfassenden Kenntnis der Mikrostruktur des Copolymeren hinsichtlich der Sequenzen. Hier soll jedoch ein Versuch unternommen werden zumindest teilweise die Stereochemie der Ethen-Norbornen-Copolymerisation quantitativ zu fassen. Dazu wird versucht, das Verhältnis von meso- und rac-Norbornenzweierblöcken in Ethen-Norbornen-Copolymeren quantitativ zu erfassen.

2.7.1 Übersicht über die Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur und der Mikrostruktur der Ethen-Norbornen-Copolymeren

Abb. 2-33 zeigt eine Übersicht über literaturbekannte Metallocenkatalysatoren, die in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation eingesetzt wurden. Eine ähnliche Übersicht erstellte bereits R. Wendt [18], sie wurde an dieser Stelle verfeinert und durch die hier verwendeten Systeme ergänzt. Die Metallocene sind dabei vertikal nach der Ausbildung von alternierenden Sequenzen, Norbornenzweierblöcken und Norbornendreierblöcken geordnet. Horizontal sind die Katalysatoren nach der Art der resultierenden stereochemischen Verknüpfung im Copolymer geordnet. Die in diesem Kapitel oder in [27] verwendeten ansa-Metallocene sind hervorgehoben.

Man erkennt deutlich die Abhängigkeit der Norbornenblockbildung und der Polymermikrostruktur von der Ligandenstruktur. Während man mit substituierten Cp/Fluorenyl-Systemen keine Norbornenblöcke erhält, erzeugt das unsubstituierte System rac-verknüpfte Norbornenzweierblöcke. Substituierte Cp/Indenyl-Systeme erzeugen maximal Norbornenzweierblöcke,

während unsubstituierte Systeme vorzugsweise meso,rac-verknüpfte Norbornendreierblöcke erzeugen. Verbrückte und unverbrückte bis-cyclopentadienyl-Systeme erzeugen ebenfalls meso-rac-Dreierblöcke und mit verbrückten bis-indenyl-Systemen erhält man meso,meso-verknüpfte Norbornendreierblöcke.

Eine Besonderheit zeigte sich bei der Untersuchung des Metallocens meso-iPr(Ind)₂ZrCl₂ in [18] und [27]. Während das rac-Diastereomer meso,meso-Dreierblöcke und meso-Zweierblöcke erzeugt, erreicht man mit dem meso-Diastereomer nur Zweierblöcke mit meso- und rac-Verknüpfung. Als weitere Besonderheit konnte in [27] gezeigt werden, dass meso-iPr(Ind)₂ZrCl₂ unter Bestrahlung mit Licht isomerisiert.

isoliert	isotaktisch-alternierend iPr(3-tBu-Cp)(Flu)ZrCl ₂ (a) iPr(3-iPr-Cp)(Flu)ZrCl ₂ (b)	ataktisch-alternierend Me ₂ Si(Cp*)(N-tBu)TiCl ₂ (c)(d) Me ₂ Si(2,4-Me ₂ -Cp)(N-tBu)TiCl ₂ (d)
Zweierblöcke	← meso-Verknüpfungen Ψ-rac iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂ Ψ-rac iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl₂	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ (e) meso-iPr(Ind)₂ZrCl₂ (f)(g) rac-Verknüpfungen → iPr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ (e)(f)(h) iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl₂ Ψ-meso iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl₂
Dreierblöcke	← meso,meso-Verknüpfungen Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (h)(i) Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ (j)(e) rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ (f)	meso,rac-Verknüpfungen iPr(Cp)(Ind)ZrCl ₂ (c) Ph ₂ C(Cp)(Ind)ZrCl ₂ (f) MeCH(Cp) ₂ ZrCl ₂ (k) (Cp) ₂ ZrCl ₂ (l) iPr(Cp) ₂ ZrCl ₂ (m) Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂ (m)

Abb. 2-33 Übersicht über die Wechselwirkung zwischen Katalysator(precursor)struktur und Mikrostruktur der entstehenden Ethen-Norbornen-Copolymere; die hervorgehobenen Katalysatorprecursor wurden im vorliegenden Kapitel oder in [27] untersucht; Literatur: (a) [21]; (b) [24], [17]c; (c) [24]; (d) [28]; (e) [21]b; (f) [18]; (g) [27]; (h) [22]a; (i) [16], [29], [30]; (j) [31],[29]; (k) [23]; (l) [32]; (m) [33].

Rac,rac-verknüpfte Norbornendreierblöcke konnten bisher nicht nachgewiesen werden. A. Bilge untersuchte in [33] Bis-cyclopentadienyl-Systeme und konnte bei hohem Norborneneinbau bisher nicht bekannte Signale im ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich der Norbornendreierblöcke nachweisen. Diese Signale konnten aber nicht eindeutig rac-rac-verknüpften Blöcken zugeordnet werden.

Mit den in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren konnten ebenfalls keine neuen Mikrostrukturen nachgewiesen werden. Es konnten jedoch erstmals die Ψ -Isomere der ansa-Metallocene $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ und $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2$ in hoher Anreicherung in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation untersucht werden. Es zeigte sich dabei, dass beide Ψ -Isomere maximal Norbornenzweierblöcke erzeugen. Die Ψ -rac-Isomere erzeugen jedoch meso-Verknüpfungen in den Copolymeren, während mit Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ auch rac-Verknüpfungen in gleichem Anteil wie die meso-Verknüpfungen nachgewiesen werden konnten.

Der hier erstmals in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation eingesetzte Katalysator $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ erzeugt rac-verknüpfte Norbornenzweierblöcke. Die Mikrostruktur der Copolymeren ist ähnlich der von $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ erzeugten Mikrostruktur.

2.7.2 Quantitative Erfassung der Stereochemie in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation

In diesem Kapitel wird das Verhältnis von rac- und meso-Norbornenzweierblöcken im Copolymer quantitativ bestimmt und die Ergebnisse werden diskutiert.

Das Verhältnis der stereochemisch unterschiedlichen Verknüpfungen wurde durch die Ermittlung der Peakflächen F der jeweiligen Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Da die Peaks der ENNE-Tetrade, bis auf die Resonanz der meso-ENNE-Tetrade bei 28,4 ppm, durch andere Resonanzen überlagert werden, musste die Peakfläche durch eine „deconvolution“ genannte Methode mittels eines Computerprogramms (XwinNMR: Funktion „mdcon“) bestimmt werden (Abb. 2-34). Dabei wird dem Programm die Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite vorgegeben. Das Programm passt dann durch den Befehl „mdcon“ die Peakhöhen durch Iteration so lange an, bis eine maximale Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erreicht wird. Die Peakflächen werden dann vom Programm in einer Parameterdatei ausgegeben. Mit dieser Methode eliminiert man zwar nicht vollständig den Untergrund der überlagernden Peaks, erhält aber die bestmögliche Näherung. Um die Peakflächen exakt zu bestimmen, müssten die Flächen aller überlagernden Peaks bekannt sein. Diese Informationen sind jedoch noch nicht verfügbar.

Es wurde jeweils der Quotient $F(\text{meso-ENNE})/F(\text{rac-ENNE})$ der Resonanzen bei 31,8 ppm (meso, grau) und 31,5 ppm (rac, grau) bzw. 28,4 (meso, schwarz) und 28,7 (rac, schwarz) berechnet (siehe Abb. 2-34).

Aufgrund des unterschiedlichen Untergrundes erhält man im Allgemeinen zwei verschiedene Werte (Tab. 2-15).

Zur Erstellung von Tab. 2-15 wurden Ethen-Norbornen-Copolymere, die in dieser Arbeit und [27] und von R. Wendt [18], [25] und A. Bilge [33] hergestellt wurden, untersucht.

Das Verhältnis der beiden Verknüpfungen hängt nicht allein von der Ligandenstruktur ab (Tab. 2-15). Die Verhältnisse variieren ebenfalls mit unterschiedlichen Molenbrüchen ($\chi_{\text{Monomer}} = [\text{N}] / ([\text{N}] + [\text{E}])$) für Norbornen in der Reaktionslösung (Bsp.: $\text{iPr}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$). Schließlich ist auch ein Einfluss der Reaktionstemperatur zu beobachten. Katalysiert ein Metallocen jedoch nur eine Verknüpfungsart, so bleibt der Einfluss der Reaktionstemperatur unbedeutend (Bsp.: $\Psi\text{-rac iPr}(3\text{-iPr-Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$).

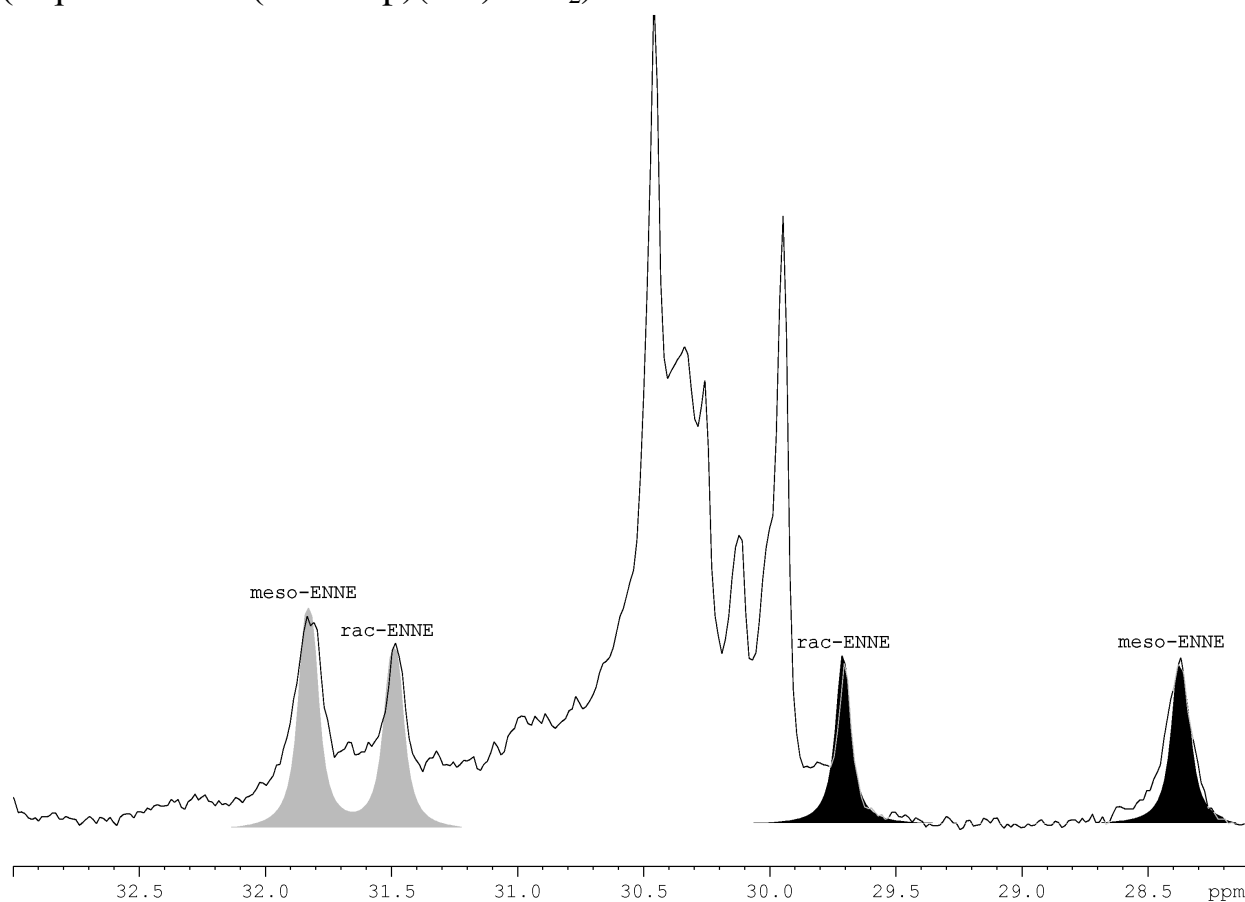
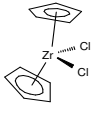
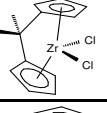
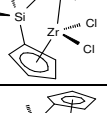
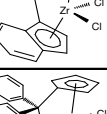
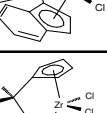
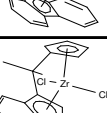
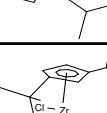
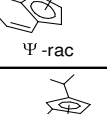
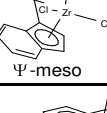
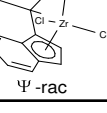
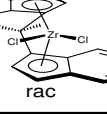
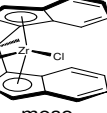


Abb. 2-34 Dargestellt ist der Bereich der Atome C5C6CaCb eines ^{13}C -NMR-Spektrums von einem Ethen-Norbornen-Copolymer; das Verhältnis der meso- und rac-verknüpften Norbornenzweierblöcke (Tetrade ENNE) wurde jeweils aus den Flächen der schwarzen Peaks rechts und der grauen Peaks links bestimmt. Die Flächen der Peaks wurden durch „deconvolution“ mittels eines Computerprogramms bestimmt; Programm: Bruker XwinNMR; Befehl: mdcon; Einstellungen: gaussian% = 0, half-width = 1,0 ppm, AZFW = 1,0 ppm, die Peakpositionen wurden manuell festgelegt.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel sind als Ergänzung der Einordnung der Katalysatoren in das Schema in Abb. 2-33 zu sehen. So kann man durch die quantitative Bestimmung der Mikrostruktur weitergehende Aussagen treffen. So wird aus Tab. 2-15 deutlich, dass, abgesehen von den Katalysatoren $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ und $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$, das Metallocen Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ den höchsten Anteil an rac-ENNE-Tetraden erzeugt. Schon deutlich weniger rac-Zweierblöcke erzeugen die Cp/Indenyl- und die C_2 -symmetrischen bis-Cp-Systeme. Die verbrückten und unverbrückten bis-Cp-Systeme sind auch die einzigen C_2 -symmetrischen Metallocene, die beide Arten von Verknüpfungen zulassen. Alle anderen C_2 -symmetrischen Katalysatoren bevorzugen sehr stark die meso- oder rac-Verknüpfung.

Hinsichtlich der Symmetrie der Katalysatoren muss man sich von der in der Metallocen-Katalyse immer noch verbreiteten Vorstellung lösen, dass die tatsächliche (mathematische) Symmetrie des Metallocenkomplexes mit der Mikrostruktur der Copolymeren korrelierbar ist. Vielmehr erzeugt z.B. das C_1 -symmetrische Zirkonocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ die gleiche Mikrostruktur wie das C_S -symmetrische $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ (Kapitel 2.3.4). Da ihre Ligandenstrukturen vom sterischen Anspruch her ähnlich sind, muss man beide Metallocene in eine Gruppe einordnen. Der gleiche Fall liegt auch bei den eigentlich C_1 -symmetrischen Metallocenen Ψ -rac $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ und Ψ -rac $iPr(3-tBu-Cp)(Ind)ZrCl_2$ vor. Sie sind in ihrem sterischen Anspruch und der entstehenden Mikrostruktur der Copolymere dem C_2 -symmetrischen Metallocen $rac-iPr(Ind)_2ZrCl_2$ sehr ähnlich. Die C_1 -symmetrischen Metallocene $iPr(Cp)(Ind)ZrCl_2$, $Ph_2C(Cp)(Ind)ZrCl_2$, Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ und das C_S -symmetrische meso- $iPr(Ind)_2ZrCl_2$ kann man in einer Gruppe zusammenzufassen; bei diesen Katalysatoren ist der sterische Anspruch der beiden Koordinationsstellen sehr unterschiedlich und alle erzeugen sowohl meso- als auch rac-Norbornenzweierblöcke in unterschiedlichen Verhältnissen. Man darf sich also bei der Klassifizierung auf keinen Fall auf die Symmetrie eines Katalysators verlassen, sondern muss den sterischen Anspruch des Ligandengerüsts betrachten.

Ethen-Norbornen-Copolymerisation

Katalysator	Literatur	$T_p / ^\circ\text{C}$	χ_{Monomer}	χ_{Polymer}	m/ r	
	a	40	0,83	0,43	1,7	2,8
		40	0,95	0,60	1,6	2,6
		60	0,95	0,65	1,9	2,7
		80	0,95	0,71	1,6	2,4
	a	40	0,48	0,23	2,4	3,7
		40	0,70	0,40	2,9	5,7
		40	0,95	0,63	3,1	6,7
	a	40	0,70	0,46	1,9	3,4
		40	0,90	0,62	1,8	3,8
	b	40	d	0,47	1,8	3
		80	0,94	0,62	2,3	1,8
	b	70	0,73	0,46	3	8,6
		70	0,97	0,63	2	4,3
	b	40	d	0,42	überwiegend rac	
	c	40	0,88	0,42	überwiegend rac	
	c	40	0,88	0,46	nur meso	
	b	70	0,82	0,47	nur meso	
	c	40	0,88	0,45	0,9	1,3
	c	40	0,87	0,42	nur meso	
	c	70	0,79	0,44	nur meso	
	c	40	0,78	0,45	4	4
	b	70	0,84	0,43	2,5	7
	b	70	0,92	0,51	6,6	6

Tab. 2-15 χ_{Monomer} Molenbruch Norbornen in der Reaktionslösung ($\chi_{\text{Monomer}} = [N] / ([N]+[E])$); χ_{Polymer} Molenbruch Norbornen im Copolymer (ermittelt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie); m/r: die grau und schwarz markierten Spalten sind aus den markierten Peaks in Abb. 2-34 berechnet worden; Polymerisationen wurden durchgeführt in a: [33] ; b: [18], [25]; c: in der vorliegenden Arbeit oder [27]; d: Reaktionsbedingungen nicht vergleichbar; alle Auswertungen fanden in dieser Arbeit statt.

Anhand der vorliegenden Auswertung könnte man Ergebnisse von DFT-Rechnungen verifizieren und möglicherweise auch kalibrieren. Eine Bestimmung der Übergangszustände und Aktivierungsenergien ist jedoch im Vergleich zur Homopolymerisation von Monomeren wie Propen [34] wesentlich komplexer. Zum Einen ist die Zahl der möglichen stereochemisch unterschiedlichen Komplexe und damit die Zahl der Übergangszustände wesentlich größer als bei z.B. Propylen. Zum Anderen sind zwei Monomere zu berücksichtigen, wodurch sich die Zahl der Übergangszustände nochmals erhöht. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, dass die unterschiedlichen Übergangszustände auch eine unterschiedliche Anzahl von Atomen enthalten können. Dieser Fall tritt z.B. auf, wenn man die Energien der Komplexe für die Insertion von Norbornen und Ethen in ein Zr-propyl Kettenende betrachtet. Damit lassen sich die Energien nicht direkt vergleichen und man muss z.B. die vorgelagerten π -Komplexe zur Bestimmung der Energiebarriere der Insertion heranziehen.

Derartige Untersuchungen werden zur Zeit von Dr. Klaus Angermund und Dr. Holger Hermann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgeführt, sind zu diesem Zeitpunkt (Januar 2004) jedoch noch nicht abgeschlossen.

3 Norbornen-CO-Copolymerisation

3.1 Einführung

3.1.1 Anwendung von α -Olefin-CO-Copolymeren

Während Ethen-CO-Copolymere unter dem Markennamen Carilon® bereits seit 1996 von Shell in industrieller Größenordnung hergestellt [35] und auch angewendet [36], [37] werden, haben Norbornen-CO-Copolymere bislang noch keine kommerzielle Bedeutung. Dies zeigt sich auch in den publizierten Erkenntnissen zum Mechanismus, der Kinetik und den Produkteigenschaften der Copolymerisationen.

Die Produkteigenschaften von semikristallinen, aliphatischen Polyketonen sind in vielerlei Hinsicht anderen Werkstoffen überlegen. Sie zeichnen sich durch eine erwünschte Kombination von Festigkeit, Steifigkeit und Schlagfestigkeit über einen weiten Temperaturbereich aus [10]. Die hohe Festigkeit bei gleichzeitig großer Elongation vor dem Beginn einer Verformung sind besonders zu erwähnen [38]. Zusammen mit der guten chemischen Beständigkeit, dem hohen Schmelzpunkt und der Undurchlässigkeit für Wasser und Sauerstoff sind den aliphatischen Polyketonen sehr gute Produkteigenschaften zu bescheinigen [10].

3.1.2 Entwicklung der Ethen-CO-Copolymerisation

Die Übergangsmetall-katalysierte streng alternierende Ethen-CO-Copolymerisation ist bereits seit den späten 40er Jahren untersucht worden – 1950 patentierten Reppe und Magin [39] bei der BASF AG in Ludwigshafen die alternierende Ethen-CO-Copolymerisation mit Ni-Verbindungen in Wasser. Die radikalische [40] und die γ -Strahlen [41] induzierte Copolymerisation ergibt keine alternierenden Produkte. Seit den 50er Jahren sind viele Publikationen zur Ethen-CO-Copolymerisation erschienen (Bsp. [42]-[45]). Abgesehen von Ausnahmen [46], [47], werden die Comonomere dabei streng alternierend eingebaut. Ebenfalls besteht bereits eine detaillierte Vorstellung [48]-[50] des Wachstumsmechanismus und der Kettenstart- und Kettenabbruchreaktionen. Einen Überblick geben [11] und [12].

3.1.3 Reaktionsmechanismen in der α -Olefin-CO-Copolymerisation

Im Falle von $L_2Pd(OAc)_2$ Komplexen findet die Aktivierung durch eine Brønsted-Säure statt (Abb. 3-1). Die Säure sollte ein schwach oder gar nicht

koordinierendes Anion bilden, da die Aktivität des Katalysatorsystems auch vom Gegenion beeinflusst wird [11].

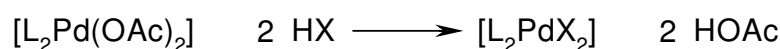


Abb. 3-1 Protonierung und Verdrängung der Acetatanionen durch eine Brønsted-Säure [11].

Wurde die Copolymerisation in methanolischer Lösung durchgeführt, so wurden oft Methylester-Endgruppen gefunden [49], [11], [42], [51]-[53]. Es sind jedoch auch Palladium-katalysierte CO-Copolymerisationen bekannt, bei denen keine Ester-Endgruppen im Produkt nachweisbar sind [54]. Das Auftreten der Methylester-Endgruppen wird von Drent et al. durch Start- und Abbruchreaktionen erklärt (Abb. 3-2).

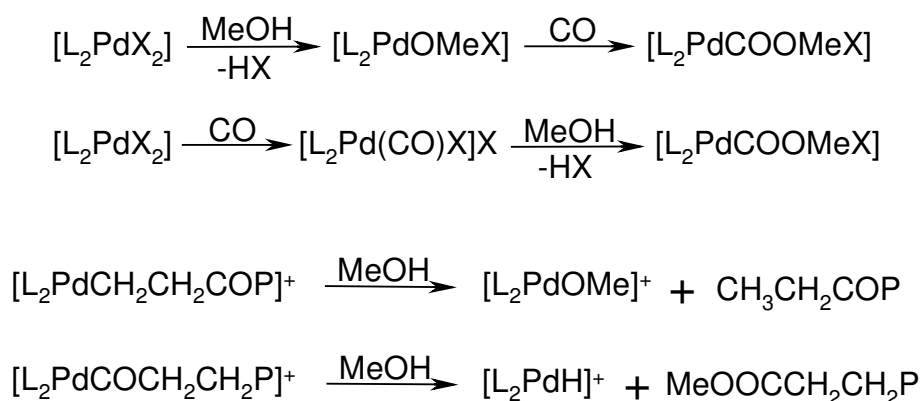


Abb. 3-2 Wege zur Bildung der Methylester-Gruppen beim Kettenstart [11], [49] (oben) und Kettenabbruch [11] (unten).

Es werden jedoch auch andere Start- und Abbruchreaktionen postuliert (Abb. 3-3) und entsprechende Endgruppen wurden nachgewiesen [42], [55], [50].

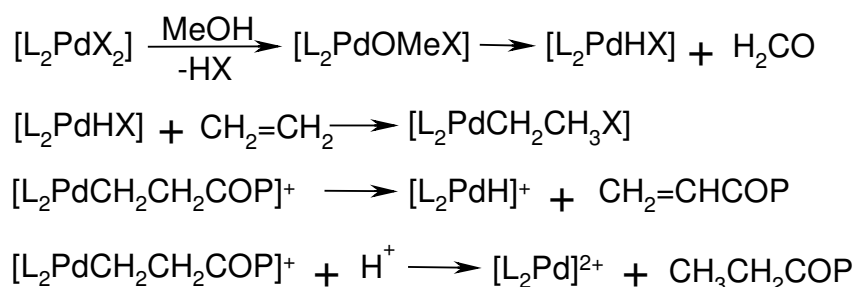


Abb. 3-3 Alternative Kettenstart- und Abbruchreaktionen [42], [55], [50].

Das auftretende Pd-Hydrid kann zu Pd⁽⁰⁾ reduziert werden und, falls Stickstoffliganden verwendet werden, als elementares Pd ausfallen. Bei Anwesenheit von Phospin-Liganden hat auch der Pd⁽⁰⁾-Komplex eine höhere Stabilität und wird der Reaktion nicht entzogen [11]. Durch eine geeignete Oxidationsreagenz kann das Hydrid jedoch oxidiert werden und so dem Katalysezyklus wieder zugeführt werden [49] (Abb. 3-4).

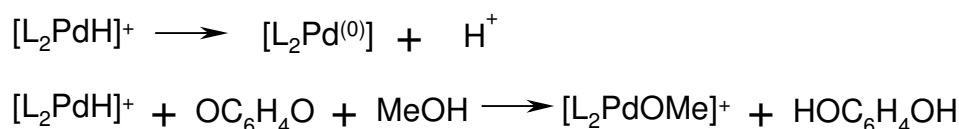


Abb. 3-4 Reduktion und Oxidation des Pd-Hydrid-Komplexes [49].

Das Kettenwachstum erfolgt streng alternierend (Abb. 3-5). Mehrfach-Insertionen von Ethen oder CO werden nicht berichtet. Dem entsprechend zeigen theoretische und experimentelle Befunde, dass Mehrfachinsertionen unwahrscheinlich sind. Sen et al. wiesen nach, dass Pd- α -Ketoacyl-Komplexe thermodynamisch ungünstig sind und zu Pd-acyl-Komplexen zerfallen [56], [57], [48]. Theoretische Untersuchungen [58]-[60] bestätigen dies und zeigen, dass zwei aufeinanderfolgende Ethen-Insertionen sowohl kinetisch, wie auch thermodynamisch ungünstig sind. Gestützt wird diese These auch durch experimentelle Ergebnisse von Brookhart et al. [61].

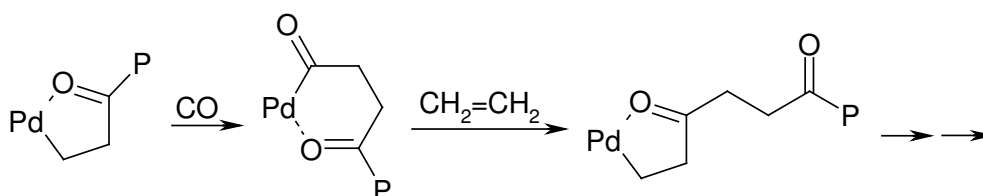


Abb. 3-5 Kettenwachstum bei der streng alternierenden Ethen-CO-Copolymerisation [11].

Nicht bei der Ethen-CO-Copolymerisation, aber sehr wohl bei der CO-Copolymerisation mit höheren α -Olefinen wird die Bildung von Polyspiroketalen berichtet [62], [11], [50], [54], [63]. Dabei werden verschiedene Mechanismen diskutiert (Abb. 3-6, Abb. 3-7).

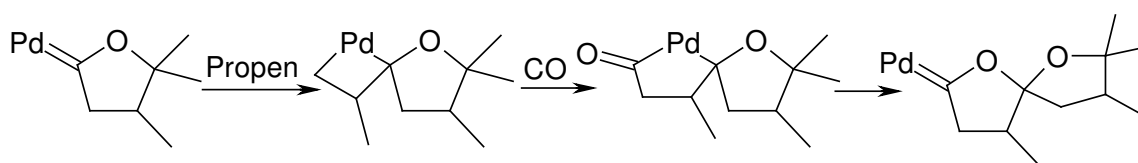


Abb. 3-6 Mechanismus der Polyspiroketalbildung bei der Propen-CO-Copolymerisation nach Consiglio et al. [62].

Der von Drent et al. [11] postulierte Mechanismus verläuft dabei nach „klassischer“ Metallorganischer Chemie (Abb. 3-7), während der Vorschlag von Consiglio et al. [62] eine Carben-Zwischenstufe beinhaltet (Abb. 3-6). Beide Mechanismen sind bisher nicht bewiesen worden.

Bei der Dicyclopentadien-CO-Copolymerisation wurden im NMR-Spektrum keine Keton-Funktionen gefunden. Stattdessen handelt es sich um einen reinen Polyspiroketal-Copolymer mit Lacton-Endgruppen [11].

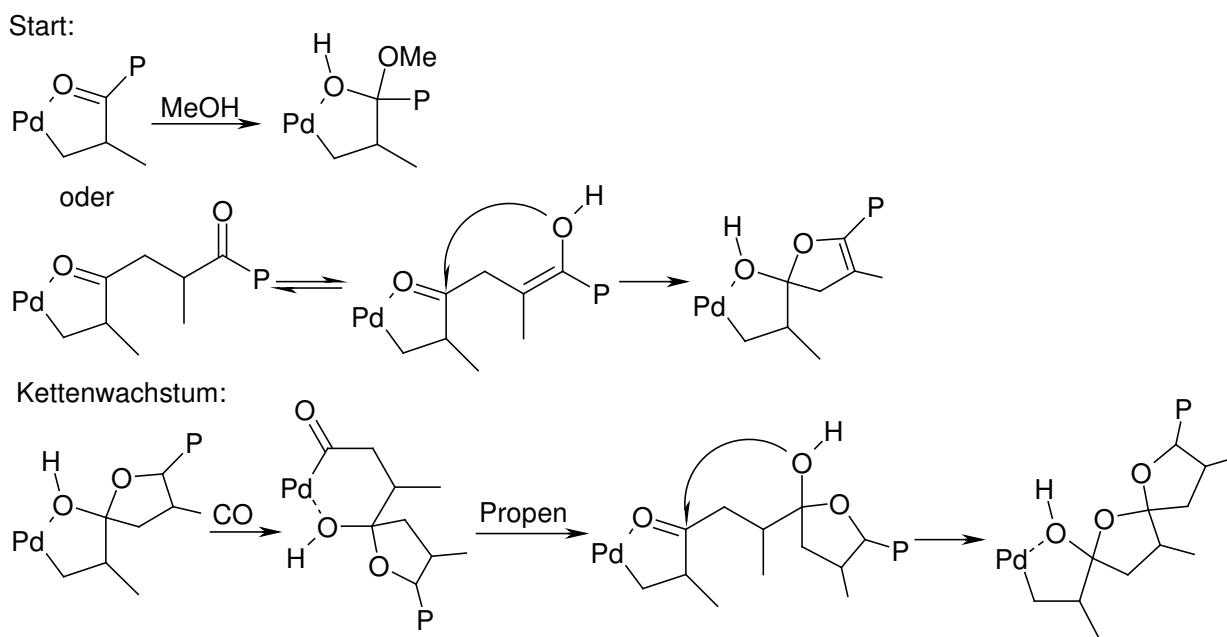


Abb. 3-7 Mechanismus der Polyspiroketalbildung bei der Propen-CO-Copolymerisation nach Drent et al. [11].

Sen et al. berichten von Propen, 1-Buten, 1-Hexen und Styrol-CO-Copolymeren, mit Spiroketal- und Keton-Gruppen [63]. Nach dem Lösen in 1,1,1,3,3,3,-Hexafluoroisopropanol und der Rekristallisation in Methanol, ohne dass ein Katalysator oder eine Säure eingesetzt wurden, lagen reine Polyketone vor. Die Styrol-CO-Copolymere wiederum isomerisierten in Chloroform erneut zu Polyspiroketalen. Dies zeigt, dass die Spiroketalstrukturen nicht zwangsläufig bei der Polymerisation in Anwesenheit eines Übergangsmetall-Katalysators entstehen müssen, sondern wie in Abb. 3-8 dargestellt einem Gleichgewicht in der Lösung unterliegen können, dessen Lage vom verwendeten α -Olefin abhängig ist.

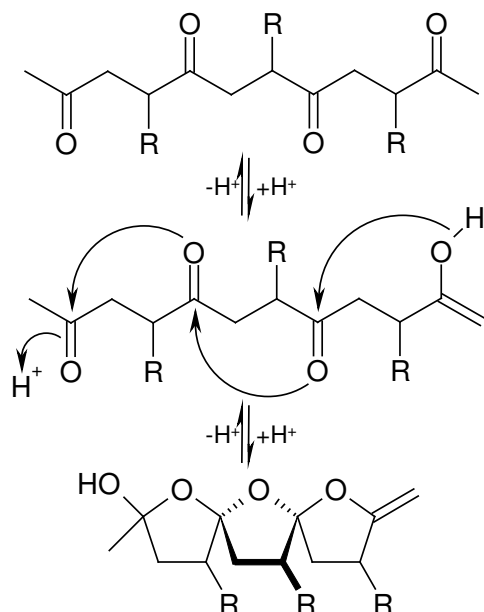


Abb. 3-8 Polyspiroketalbildung nach Sen et al. [63].

3.1.4 Norbornen-CO-Copolymerisation

Im Vergleich zur Ethen-CO-Copolymerisation ist die Norbornen-CO-Copolymerisation noch verhältnismäßig wenig erforscht. Zwar werden Norbornen und Norbornenderivate bereits seit den 80er Jahren in Patenten zur CO-Copolymerisation erwähnt (z.B. [13], [14], [64]) – es sind jedoch nur relativ wenig experimentelle Daten veröffentlicht worden. In einer der ältesten Publikationen im Jahre 1982 erwähnen Sen et al. die Cooligomerisierung mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ als Katalysator zu Produkten mit der Molmasse 350 g/mol und einem aus der Elementaranalyse bestimmten Norbornen- zu CO-Verhältnis von 1 [65]. Ende der 80er wurde in der gleichen Arbeitsgruppe erstmals die Insertion von Norbornen in Pd-acyl-Komplexe (Abb. 3-9) kinetisch und mechanistisch sowie die entstehenden Produkte untersucht [66].

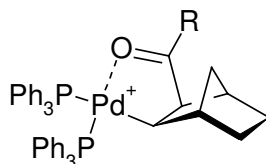


Abb. 3-9 Pd(II)-2-acetylnorborn-1-yl Komplex nach der Insertion von Norbornen in $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{COR})](\text{BF}_4)$ [66].

1988 veröffentlichten Chiusoli et al. Untersuchungen zur Norbornen-CO-Copolymerisation mit Pd(0)-Phosphin-Komplexen [67]. Die Autoren fanden

dabei durchschnittliche Molmassen von 1000 bis 2100 g/mol und isolierten und charakterisierten entstandene Oligomere mit γ -Lacton-Strukturen und ausschließlich cis-exo-Verknüpfungen (Abb. 3-10).

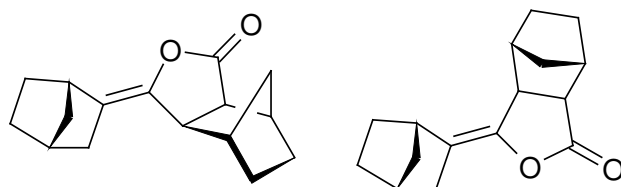


Abb. 3-10 E- und -Z-Isomere der von Chiusoli et al. gefundenen Oligomeren mit γ -Lacton-Strukturen [67].

Anhand der IR-Spektren konnte gezeigt werden, dass auch in den Copolymeren terminale γ -Lactonstrukturen vorliegen. In Analogie zu den Oligomeren (Abb. 3-10) schloss Chiusoli, dass auch in den Copolymeren eine exocyclische-Doppelbindung am γ -Lactonring vorliegen muss und schlug einen Mechanismus vor (Abb. 3-11).

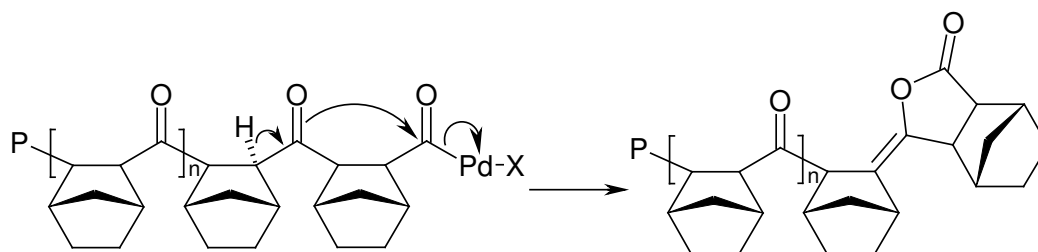


Abb. 3-11 Mechanismus zur Bildung von γ -Lacton-Endgruppen mit exocyclischen Doppelbindungen nach Chiusoli [67].

Liaw et al. veröffentlichten 1996 die Olefin-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / Nitrobenzol und entdeckten, dass Norbornen hinsichtlich der Aktivität ein gutes Comonomer für die CO-Copolymerisation ist [68]. Die Autoren untersuchten die Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und mit unterschiedlichen Liganden und fanden, dass die Aktivität mit zweizähligen Stickstoffliganden und in Methanol als Lösungsmittel mit Abstand am höchsten ist. Die Produkte wurden untersucht und Molmassen im Bereich von 4000-6000 g/mol für die löslichen Copolymere gefunden, sowie streng alternierende Polyketone mit Methylester-Endgruppen postuliert. Ebenfalls wurde ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum eines der Copolymere – leider ohne weitere Angaben zu den Messparametern – wiedergegeben. Neben der Ketongruppe bei 208 ppm und dem Norbornengerüst bei 60 bis 20 ppm zeigte das Spektrum noch weitere Resonanzen bei 175 ppm und 116 ppm auf.

Die Resonanz bei 175 ppm wurde den Methylester-Endgruppen zugeordnet und die Resonanz bei 116 ppm ignoriert und auch nicht als Seitenbande deklariert. Im gleichen Jahr veröffentlichte dieselbe Gruppe Untersuchungen zur Norbornadien-CO-Copolymerisation mit ähnlichen Katalysatorsystemen [51]. Die Autoren veröffentlichten ebenfalls ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum eines mit dem Katalysatorsystem $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon hergestellten Norbornadien-CO-Copolymeren, in dem 7 von 12 Resonanzen – nicht zu Unrecht – als Seitenbanden deklariert wurden. Im Spektrum finden sich das Norbornengerüst (35 ppm - 60 ppm), die Doppelbindung (130 ppm) und ein Signal sehr geringer Intensität bei 172 ppm, das der Methylester-Endgruppe zugeordnet wurde. Auffällig ist eine Seitenbande bei ca. 115 ppm, die allerdings sehr unsymmetrisch und von weiteren Signalen überlagert ist. Sieht man diese Bande im Zusammenhang mit dem Spektrum des Norbornen-CO-Copolymeren, so könnte man die weiteren Banden bei 115 ppm Spiroketalverbindungen zuordnen, die ebenfalls in diesen Bereich erscheinen. Ebenfalls kann die Bande bei 175 ppm von γ -Lacton-Strukturen herrühren. Dies bekräftigen auch die veröffentlichten IR-Spektren, die charakteristische zusätzliche Banden bei ca. 1770 cm^{-1} zeigen [68]. Hier findet man demnach mit den Banden bei 115 ppm schon erste Anzeichen, für Spiroketal-Strukturen in Norbornen-CO-Copolymeren.

Diese Hinweise aus den Arbeiten von Liaw et al. sprechen gegen Chiusolis Vorstellung von der Struktur der Polymeren als Polyketone mit entständigen Spiroketalgruppen mit exocyclischer Doppelbindung (Abb. 3-11).

1999 untersuchten Liu et al. die Copolymerisation von Norbornen und CO mit Imin-Phosphin-Liganden. Bei der Reaktion in Methylenchlorid mit sehr niedriger Aktivität wurde ein in Chloroform lösliches Copolymer erhalten, das nach den ^{13}C -Resonanzen ein reines und streng alternierendes Polyketon darstellt. Allein die Tatsache, dass die CO-Bande bei 1720 cm^{-1} gefunden wurde, irritiert etwas, da die Bande von Polyketonen eher bei 1700 cm^{-1} zu erwarten ist.

Inoue et al. untersuchten im gleichen Jahr die Copolymerisation von Norbornen und Dicyclopentadien mit CO [69] mit einem ähnlichen Komplex wie 17 Jahre zuvor Sen [65] und erhielten ebenfalls Cooligomere, die aus zwei CO- und zwei Norbornen- und drei CO- und drei Norbornen-Molekülen entstanden sind. Die 2:2 Oligomere entsprechen den von Chiusoli [67] gefundenen (Abb. 3-10). Die 3:3 Oligomere haben eine analoge Struktur (Abb. 3-12), wiederlegen aber Chiusolis frühere Vorstellung von der Struktur der Polymeren (Abb. 3-11). Die von Inoue et al. erhaltenen Norbornen-CO- und Dicyclopentadien-CO-Copolymere sind analog aufgebaut (Abb. 3-12).

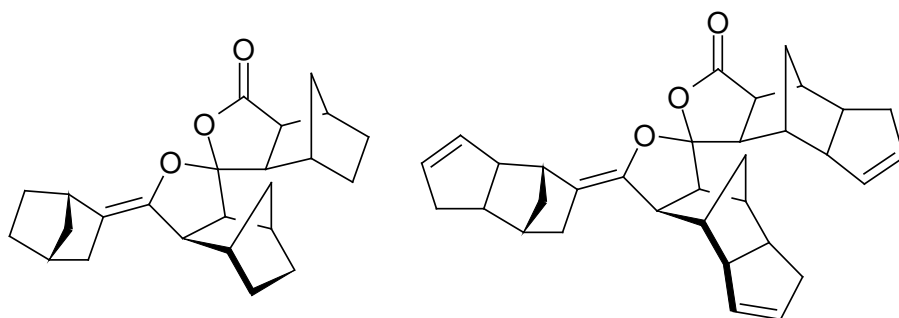


Abb. 3-12 Von Inoue et al. gefundene Norbornen-CO- und Dicyclopentadien-CO-Cooligomere [69].

Im Jahre 2002 nun publizierten Belov und Novikova experimentelle Ergebnisse zur Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Ligand / Pd(II)-acetat / Brønsted-Säure in Methanol als Lösungsmittel. Sie setzten dabei 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan und 2,2'-Bipyridin als Liganden ein [70]. Im Falle des Stickstoff-Liganden wurde p-Benzochinon als Oxidationsreagenz zugesetzt, um ein Ausfallen von elementarem Pd(0) zu verhindern. Es ergaben sich Molmassen von 200 bis 2000 g/mol. Neben den bereits von Inoue et al. beschriebenen Oligomeren schlossen die Autoren aus den Lösungs-NMR-Spektren auf Dilactone und Polyspiroketale. Es wurden ebenfalls Ester-Endgruppen aus den Signalen bei 176 ppm gefolgert, die jedoch genauso gut von γ -Lactonen stammen können. Nach Ersetzen von 5 % des Methanols durch Methylenechlorid als Lösungsmittel, wurden aufgrund von Resonanzen bei 84 ppm zusätzlich Methoxy-Endgruppen gefolgert. Diese Schlussfolgerung erscheint jedoch gewagt. Ferner wurde ein Reaktionsschema für den Mechanismus der Copolymerisation aufgestellt. Es wird dabei allein von einem Pd-methoxy-Komplex als Startspezies ausgegangen und die Bildung von endständigen γ -Lactonen durch säurekatalysierte Hydrolyse endständiger Methylester in Gegenwart von Wasser beschrieben. Diese Esterhydrolyse ist zwar denkbar, da das Wasser dabei jedoch äquimolar verbraucht wird, stellt sich die Frage ob diese Reaktion in größerem Maße stattfinden kann.

Da einige Interpretationen der experimentellen Ergebnisse anzweifelbar sind und der Reaktionsmechanismus nicht in allen Schritten schlüssig erscheint, müssen die Ergebnisse dieser Arbeit mit Vorsicht diskutiert werden.

3.2 Vorversuche zur Norboren-CO- und Ethen-CO-Copolymerisation mit verschiedenen Katalysatorsystemen

3.2.1 Metallocen basierende Katalysatorsysteme

Wegen der hohen Affinität von Zirkon zu Kohlenmonoxid werden Metallocenkatalysatoren schnell deaktiviert. Grund dafür ist die sehr hohe Komplexbildungskonstante für Zr-CO-Komplexe im Vergleich zu Zr-Olefin-Komplexen [71]. Trotzdem wurde eine Copolymerisation von Norboren und Kohlenmonoxid mit Metallocen-Katalysatorsystemen aus Gründen der Vollständigkeit probiert. Dazu wurden Metallocene auf verschiedene Arten aktiviert und in der Ethen-CO- und Norboren-CO-Copolymerisation getestet.

Es wurden Polymerisationsversuche mit den ansa-Zirkonocenen $iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl_2$ und $rac-iPr(Ind)_2ZrCl_2$ unter Aktivierung durch MAO und $AlEt_3/CPh_3^+[B(C_6F_5)_4^-]$ durchgeführt. Diese Metallocene wurden aufgrund der Mikrostruktur von damit erzeugten Ethen-Norboren-Copolymeren ausgesucht. Während das Fluorenyl-Metallocen alternierende Copolymere erzeugt, erhält man bei Verwendung der bis-Indenyl-Katalysatorvorstufe statistische Copolymere. Damit sollte eine repräsentative Auswahl getroffen werden.

Alle Reaktionen wurden im Batchautoklaven mit Glaseinsatz und mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Das Olefin wurde vorgelegt und erst dann CO aufgepresst. Die Reaktionsparameter können den Tabellen Tab. 3-1 und Tab. 3-2 entnommen werden.

Die Norboren-CO-Copolymerisationen (Tab. 3-1) ergaben so winzige Mengen an Niederschlägen, dass selbst eine Analyse mittels FTIR-Spektroskopie nicht möglich war. Es ist zu vermuten, dass der Ursprung dieser Produkte auf die kurze Reaktionszeit vor dem Aufpressen von CO zurückzuführen ist. In dieser kurzen Zeitspanne, die wenige Minuten zu bemessen ist, konnte sich Norboren-Homopolymer bilden.

Ähnliches ist von den Ethen-CO-Copolymerisationen zu berichten. Hier reichten die Mengen für die IR-Spektroskopie meist aus (Tab. 3-2). Die Spektren zeigten CO-Banden, jedoch nur in sehr geringer Intensität. Da die Intensität von Carbonyl-Banden in IR-Spektren sehr intensiv sind, können, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen an CO eingebaut worden sein. Es ist stark anzuzweifeln, dass es zu einer Copolymerisation gekommen ist. Die Polymere sind wahrscheinlich auch hier in der Reaktionszeit vor dem Auspressen von CO entstanden. Die IR-Spektren (Abb. 3-13) lassen auf relativ

lineares Polyethylen schließen. Die CO-Bande ist wenig intensiv und die Schmelzpunkte liegen im Bereich von 130-133 °C. Dies sind deutliche Hinweise auf lineares Polyethylen ohne Einbau eines weiteren Comonomeren.

Eine Copolymerisation von CO mit Ethen oder Norbornen durch Metallocenkatalysatoren ist nach diesen Ergebnissen als unwahrscheinlich zu betrachten und wurde nicht weiter verfolgt.

[Zr] / *10 ⁻⁵ mol/l	Kat. / mg	Katalysator	[N] / mol/l	p(CO) / bar	Ausbeute / g	t _p / h	T _p / °C
6,8	1,2	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / AlEt ₃ / CPh ₃ ⁺ , B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0,86	10	0	5	60
8,1	1,2	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / AlEt ₃ / CPh ₃ ⁺ , B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	1,03	10	0	18	60
7,5	1,1	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO	0,95	15	0	21,5	60
7,5	1,1	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO	0,95	10	0	3	60
8	1,4	rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ / AlEt ₃ / CPh ₃ ⁺ , B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0,95	5	0	20	60
4,2	1,2	rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO	0,59	5	0	6	70

Tab. 3-1 Versuch der Norbornen-CO-Copolymerisation mit verschiedenen Metallocen-Cokatalysator-Systemen in Toluol; die Ausbeuten waren so gering, dass weder Isolierung noch IR-Spektren möglich waren.

[Zr] / *10 ⁻⁵ mol/l	Kat. / mg	Katalysator	p(E) / bar	p(CO) / bar	Ausbeute / g	t _p / h	T _p / °C	IR CH ₂ / CO
4,6	0,8	iPr(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / AlEt ₃ / CPh ₃ ⁺ , B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	10	5	0	17	60	
4	1,2	rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO	50	3	0,166	3	25	>100/ 12
4	1,2	rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO	20	3	0,053	18	25	>100/ 13

Tab. 3-2 Versuch der Ethen-CO-Copolymerisation mit verschiedenen Metallocen-Cokatalysator-Systemen in Toluol; die Ausbeuten waren gering, aber per IR-Spektroskopie analysierbar.

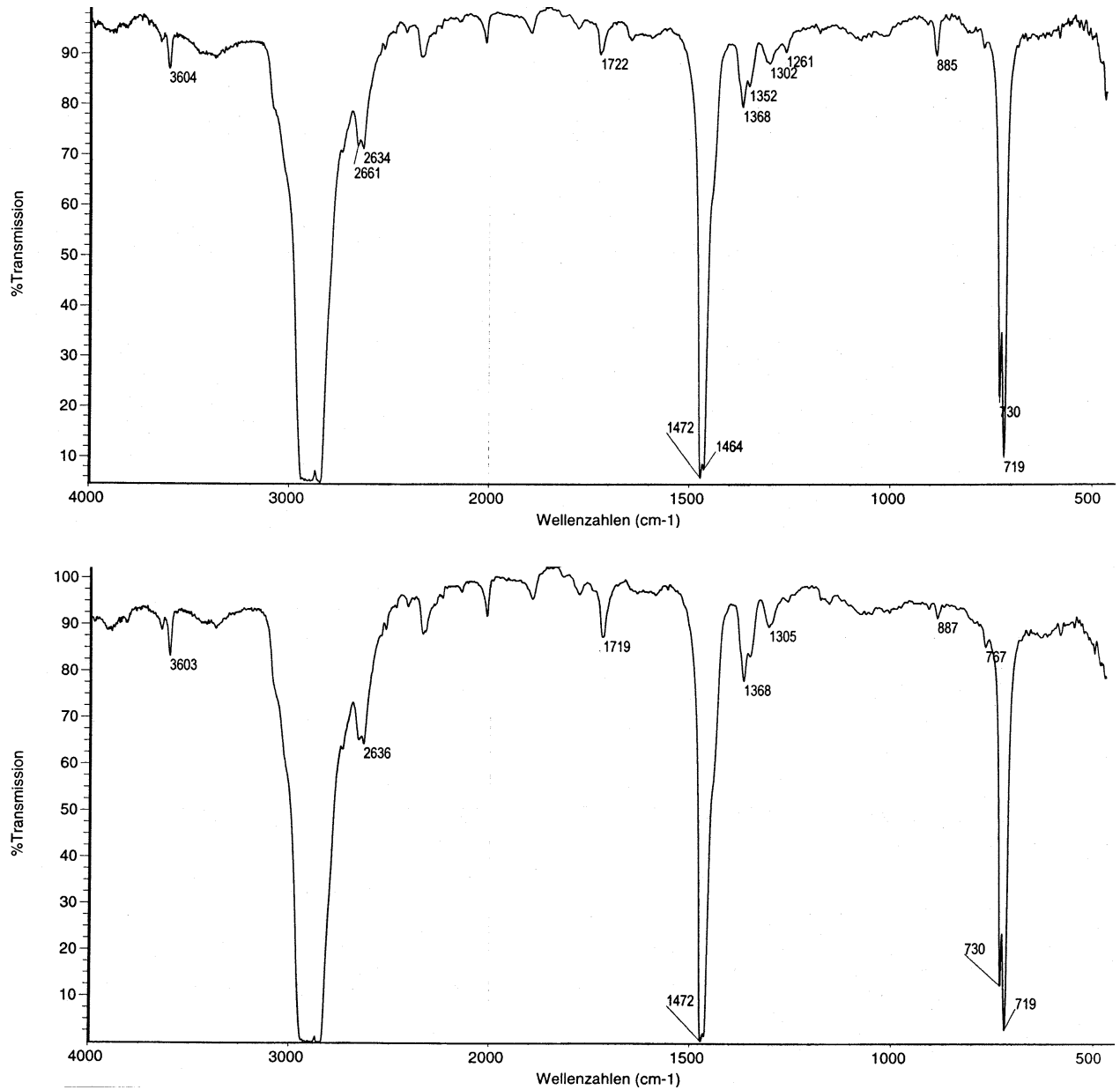


Abb. 3-13 Zwei IR-Spektren aus Versuchen der Ethen-CO-Copolymerisation; es entstand jeweils relativ lineares PE, mit wenig intensiven Banden im Carbonyl-Bereich (1720 cm^{-1}); Katalysatorsystem: $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; oben: 50 bar, unten: 20 bar Ethendruck (Tab. 3-2).

3.2.2 Co- und Terpolymerisationen mit einer Ni(II)-Katalysator-Vorstufe

Es wurden weitere Versuche (Abb. 3-14) mit einem Ni(II)-Komplex durchgeführt, der von J. Bongards im Arbeitskreis von W. Kläui synthetisiert und bereits erfolgreich in der Ethen-CO-Copolymerisation [72] eingesetzt wurde. Die Ethen-CO-Copolymerisation konnte reproduziert werden. Es gelang jedoch weder eine Norbornen-CO-Copolymerisation, noch eine Ethen-Norbornen-CO-Terpolymerisation, weshalb dieser zunächst vielversprechende Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

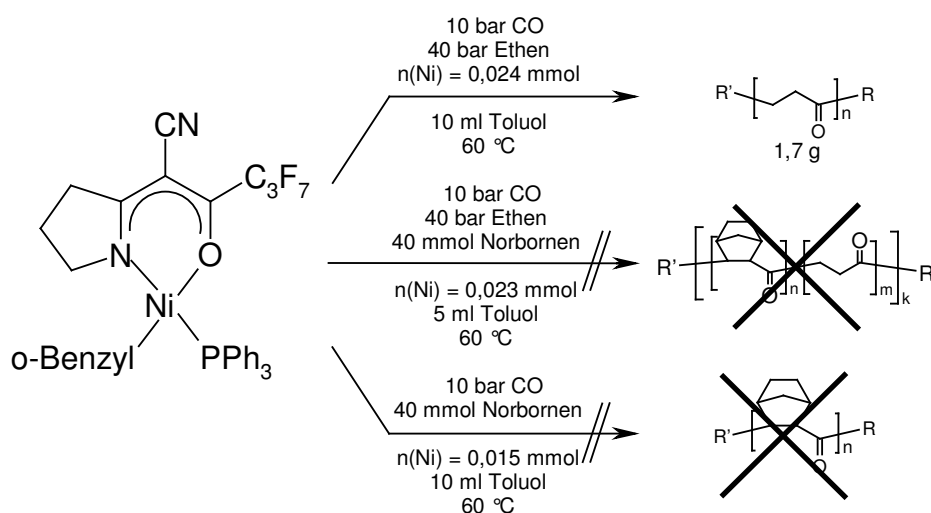


Abb. 3-14 Versuche zur Co- und Terpolymerisation mit einer Ni-Katalysatorvorstufe; Reaktionszeit ca. 20 h; der Komplex [72] wurde vom Arbeitskreis Kläui an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf zur Verfügung gestellt.

Das IR-Spektrum des Ethen-CO-Copolymeren (Abb. 3-16) zeigt eine intensive und breite Carbonyl-Bande bei 1688 cm^{-1} . Das Spektrum ist in den Bandenlagen und Intensitäten sehr ähnlich dem IR-Spektrum [73] der 4,7,10-Trioxo-tridekansäure (Abb. 3-15). Ferner stimmt die Lage der Carbonyl-Bande mit den in der Literatur beschrieben Spektren [74], [75], [52], [65] überein.

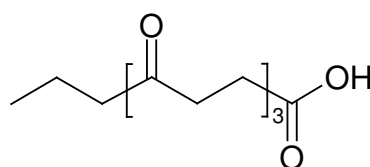


Abb. 3-15 Struktur der 4,7,10-Trioxo-tridekansäure.

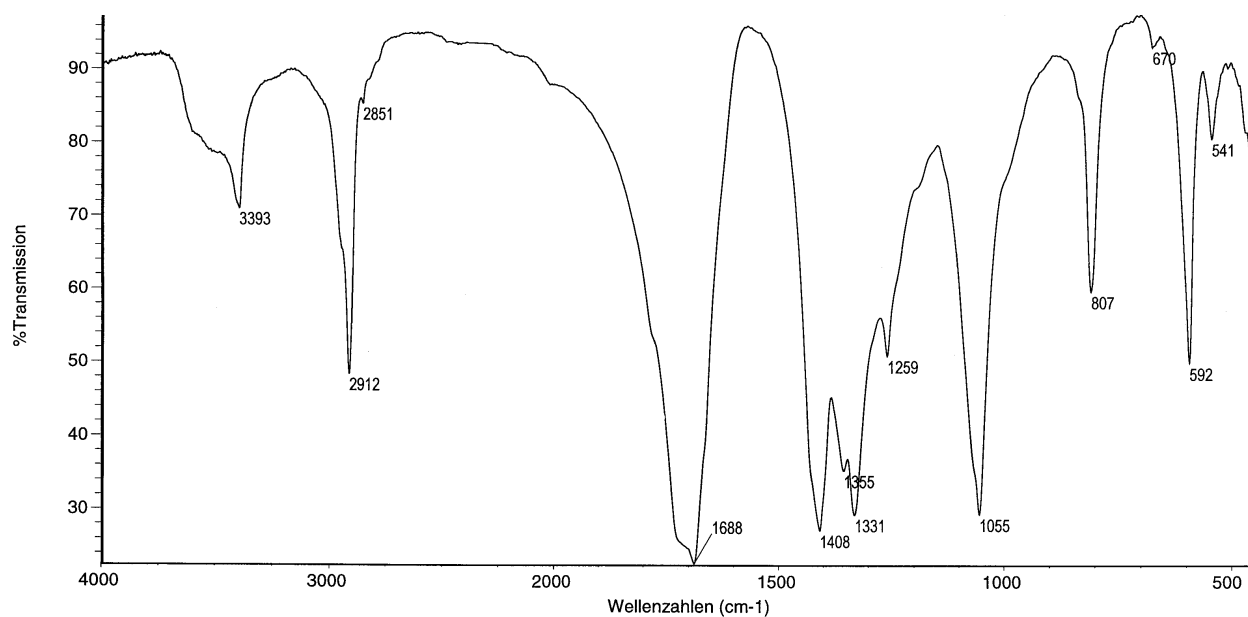


Abb. 3-16 IR-Spektrum des mit der Ni(II)-Katalysatorvorstufe hergestellten Ethen-CO-Copolymeren.

3.2.3 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan-Pd(II)-acetat/ p-Toluolsulfonsäure/Oxidationsreagenz

Die CO-Copolymerisation mit Ethen und Norbornen wurde mit diesem Katalysatorsystem unter Verwendung von Nitrobenzol und p-Benzochinon als Oxidationsreagenz versucht (Abb. 3-17). Während die Ethen-CO-Copolymerisation mit ausreichender Aktivität gelang, konnten keine Norbornen-CO-Copolymere hergestellt werden. Deshalb wurde dieses Katalysatorsystem nicht weiter untersucht.

Die IR-Spektren in Abb. 3-18 und Abb. 3-19 sind praktisch identisch mit den Spektren der Copolymere der Ni(II)-Katalysatorvorstufe (Abb. 3-16).

Norbornen-CO-Copolymerisation

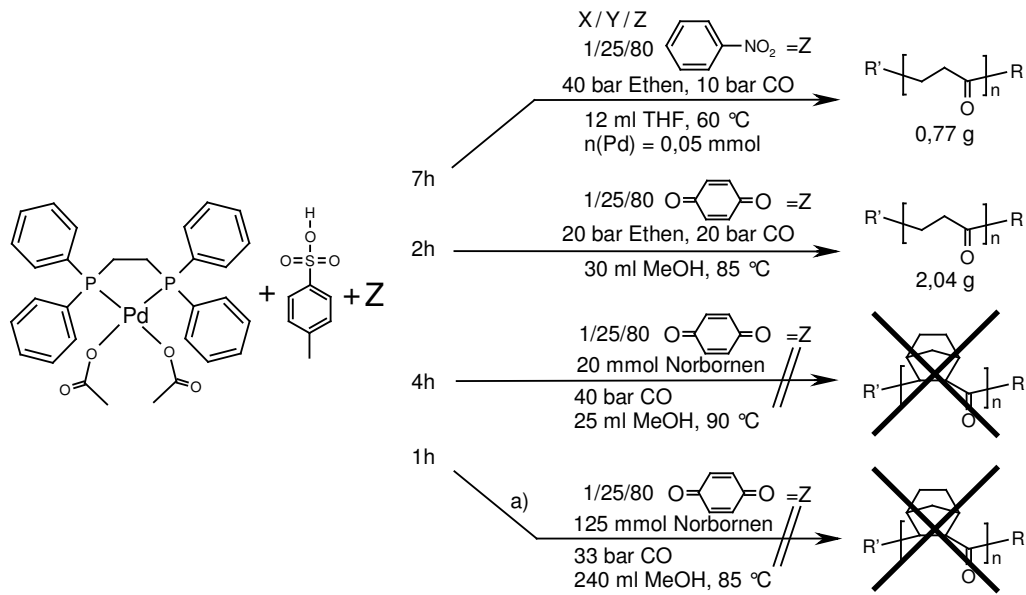


Abb. 3-17 Versuche zur Co- und Terpolymerisation im 100 ml Stahlautoklaven; 0,01 mmol Bis(diphenyl-phosphin)-ethan-Pd(II)-acetat; $X/Y/Z = n(\text{Pd}) / n(\text{p-TsOH}) / n(\text{Oxidationsreagenz})$; a) Versuch im 500 ml Stahlautoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr.

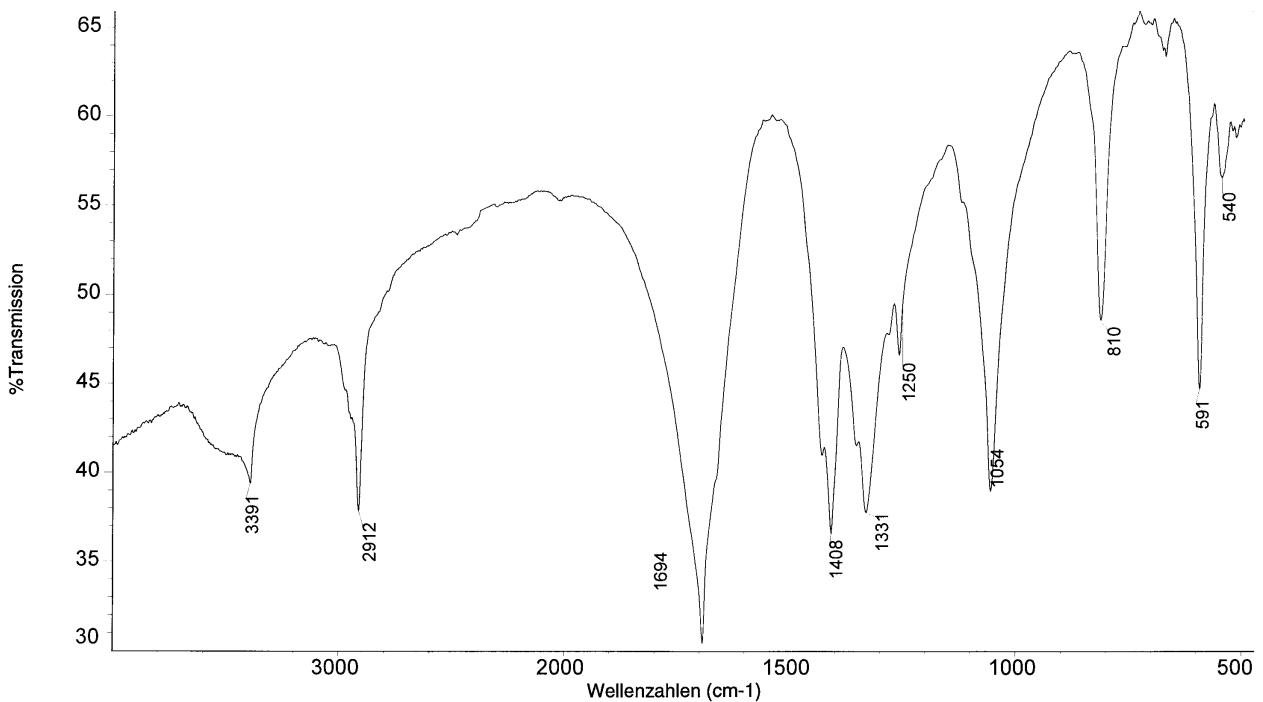


Abb. 3-18 IR-Spektrum (Grundlinie unbearbeitet) des mit dem Katalysatorsystem Bis(diphenyl-phosphin)-ethan-Pd(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure / Nitrobenzol hergestellten Ethen-CO-Copolymere.

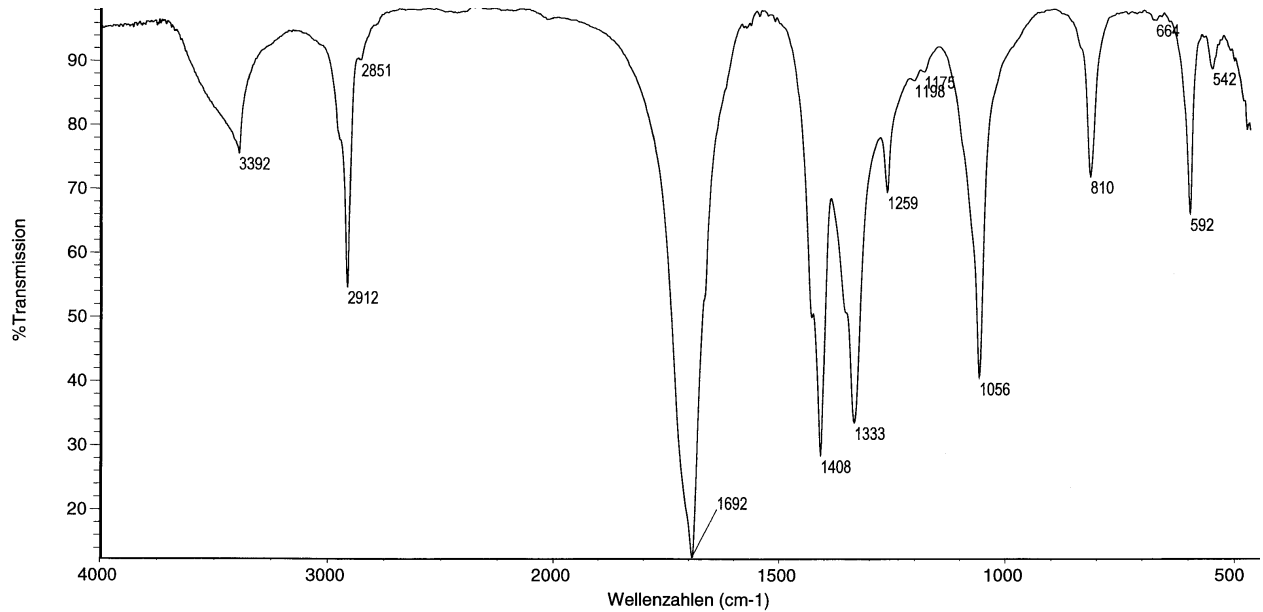


Abb. 3-19 IR-Spektrum des mit dem Katalysatorsystem Bis(diphenyl-phosphin)-ethan-Pd(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure/ p-Benzochinon hergestellten Ethen-CO-Copolymeren.

3.2.4 Zusammenfassung

Abgesehen von den Metallocenen, die in der CO-Copolymerisation inaktiv sind, konnten mit den Ni(II)- und Pd(II)-Katalysatorvorstufen Ethen-CO-Copolymere mit hinreichender Aktivität hergestellt und charakterisiert werden. Damit konnten die Literaturbefunde für diese Katalysatorsystemen bestätigt werden. Unerwarteter Weise gelang die Norbornen-CO-Copolymerisation mit keinem der verwendeten Katalysatorsysteme, obwohl diese unter ähnlichen Bedingungen in der Ethen-CO-Copolymerisation aktiv sind. Deshalb müssen weitere Systeme untersucht werden.

3.3 SEM-Aufnahmen ausgewählter Ethen-CO-Copolymere

Die Ethen-CO-Copolymere fielen jeweils als feines, farbloses bis grau gefärbtes Pulver an. In diesem Kapitel soll die Struktur der Partikel betrachtet werden. Dazu wurden von den verschiedenen Copolymeren SEM-Aufnahmen gemacht.

Abb. 3-20 zeigt das mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure (Versuch I) hergestellte Ethen-CO-Copolymere. Die Partikel haben stark unterschiedliche Ausmaße zwischen ca. 5 bis 250 μm , sind aber ähnlich aufgebaut. Sie sind nicht rund oder sphärisch, sondern eher flach und scheibenförmig (s. Übersicht). Bei näherer Betrachtung sind die Partikel blumenkohlartig aufgebaut (s. Ausschnittsvergrößerungen). Schaut man genauer hin (höchste Vergrößerungen), so erkennt man, dass der Grundkörper, aus denen die Partikel aufgebaut sind, faden- oder wurmförmig ist. Es scheint, als würden ungeordnete, stark miteinander verknäuelte Fäden vorliegen, wodurch die größeren Strukturen entstehen.

Das mit 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan als Liganden hergestellte Copolymer weist eine noch breitere Streuung der Partikelgrößen auf (Abb. 3-21) als der mit 2,2'-Bipyridin hergestellte. Neben einigen ca. 100 μm großen Partikeln findet man viele kleine im Bereich von ca. 10 μm bis hin zu weniger als 5 μm . Deutlich wird der Kontrast zwischen den großen (50-100 μm) und den kleinen (< 10 μm) Partikeln in der Übersicht. Einen gleichmäßigen Übergang von kleinen zu großen Partikeln gibt es nicht. Es besteht auch ein deutlicher Unterschied in der Struktur der großen und kleinen Partikel. Während die großen Partikel aus annähernd runden oder sphärischen Teilchen mit korallenartiger Feinstruktur aufgebaut sind, bestehen die kleineren Partikel aus sternenförmig auseinanderwachsenden Stäbchen, die ebenfalls eine Feinstruktur aufweisen. Die Feinstruktur der Stäbchen ähnelt den Fäden des Copolymeren in Abb. 3-20. Die kleinen Partikel sind auch deutlich unregelmäßiger aufgebaut als die großen und beinhalten teilweise auch sphärische Strukturen.

Von den drei hier abgebildeten Copolymeren enthält das mit der Ni-Katalysatorvorstufe hergestellte die Partikel mit dem gleichmäßigsten Aufbau (Abb. 3-22). Die Partikel sind ca. 5 bis 250 μm groß und aus sphärischen ca. 3 bis 15 μm großen Teilchen aufgebaut. Die Oberflächenstruktur der Teilchen reicht von fast glatt über reliefartig bis hin zu von Fäden überzogen. Bei 10000-facher Vergrößerung kann man erkennen, dass auch hier, die Teilchen aus dichten Knäueln von Fäden zu bestehen scheinen.

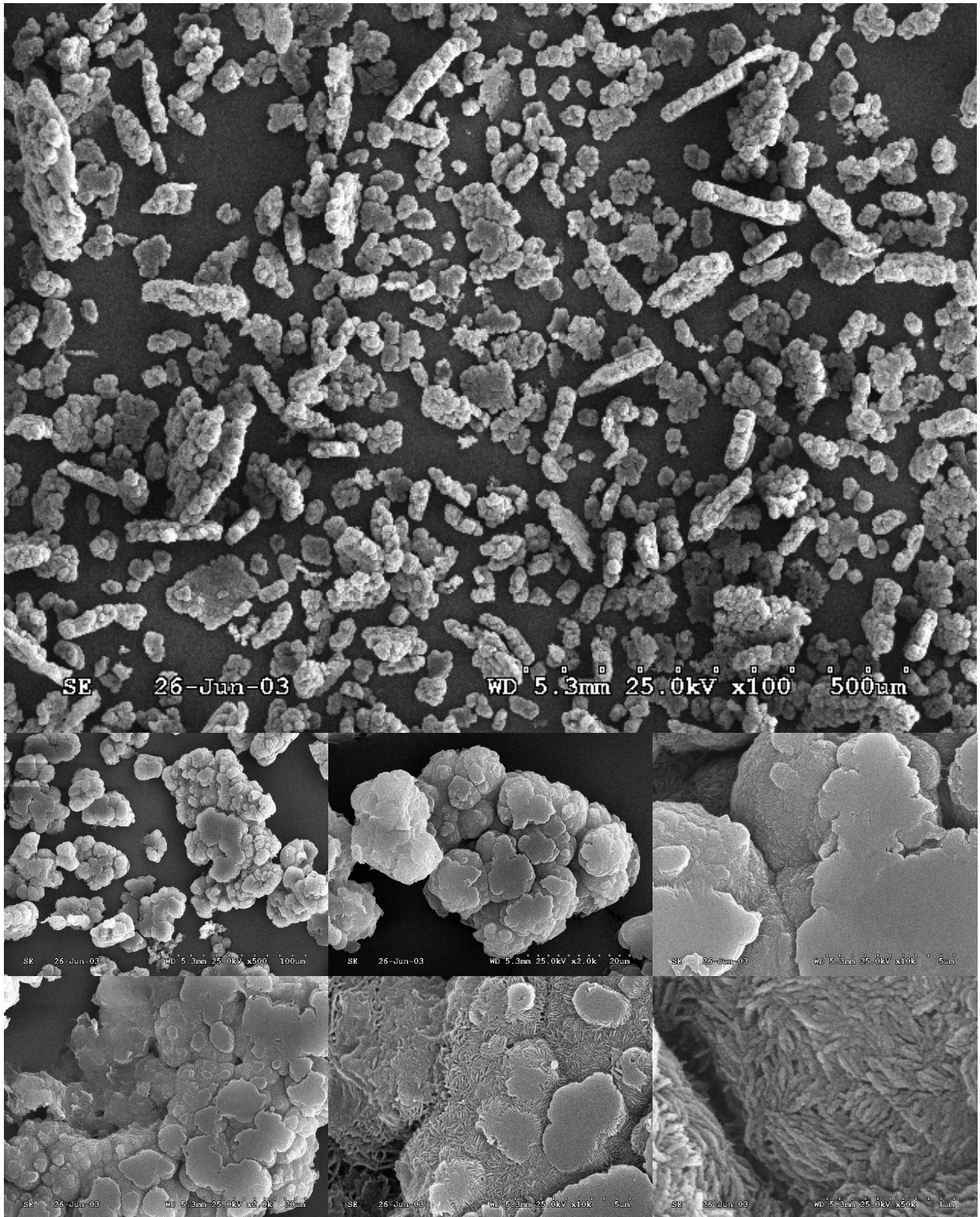


Abb. 3-20 SEM-Aufnahmen eines Ethen-CO-Copolymeren (Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure; Versuch I, Kap. 3.4); oben: Übersicht; mitte und unten: exemplarische Ausschnittsvergrößerungen der Übersicht; von links nach rechts; mitte 500, 2000 und 10000-fache, unten 2000, 10000 und 50000-fache Vergrößerung.

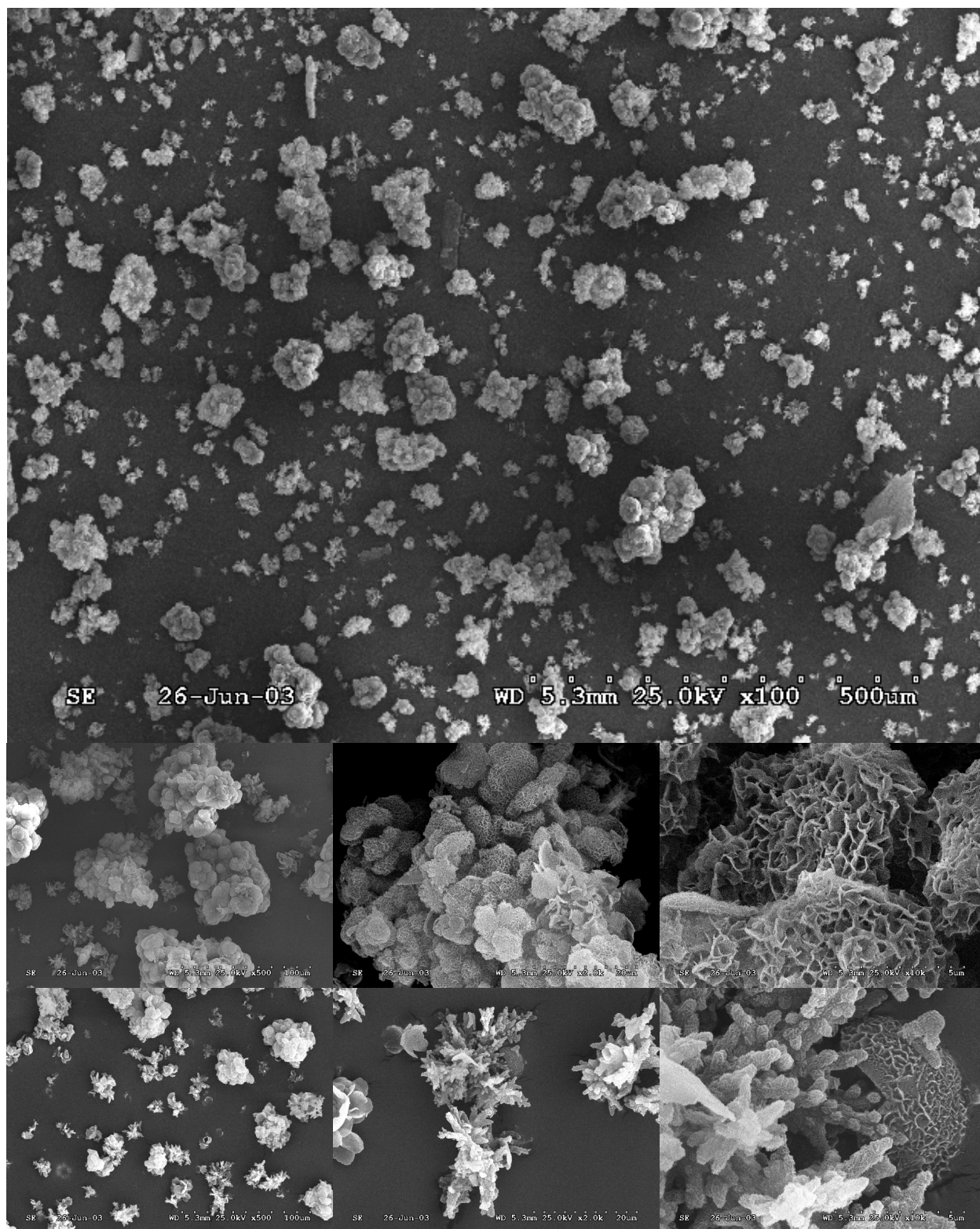


Abb. 3-21 SEM-Aufnahmen eines Ethen-CO-Copolymeren (Katalysatorvorstufe Bis(diphenyl-phosphin)-ethan-Pd(II)-acetat / Nitrobenzol, Abb. 3-17); oben: Übersicht; mitte und unten: exemplarische Ausschnittsvergrößerungen der Übersicht, von links nach rechts 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

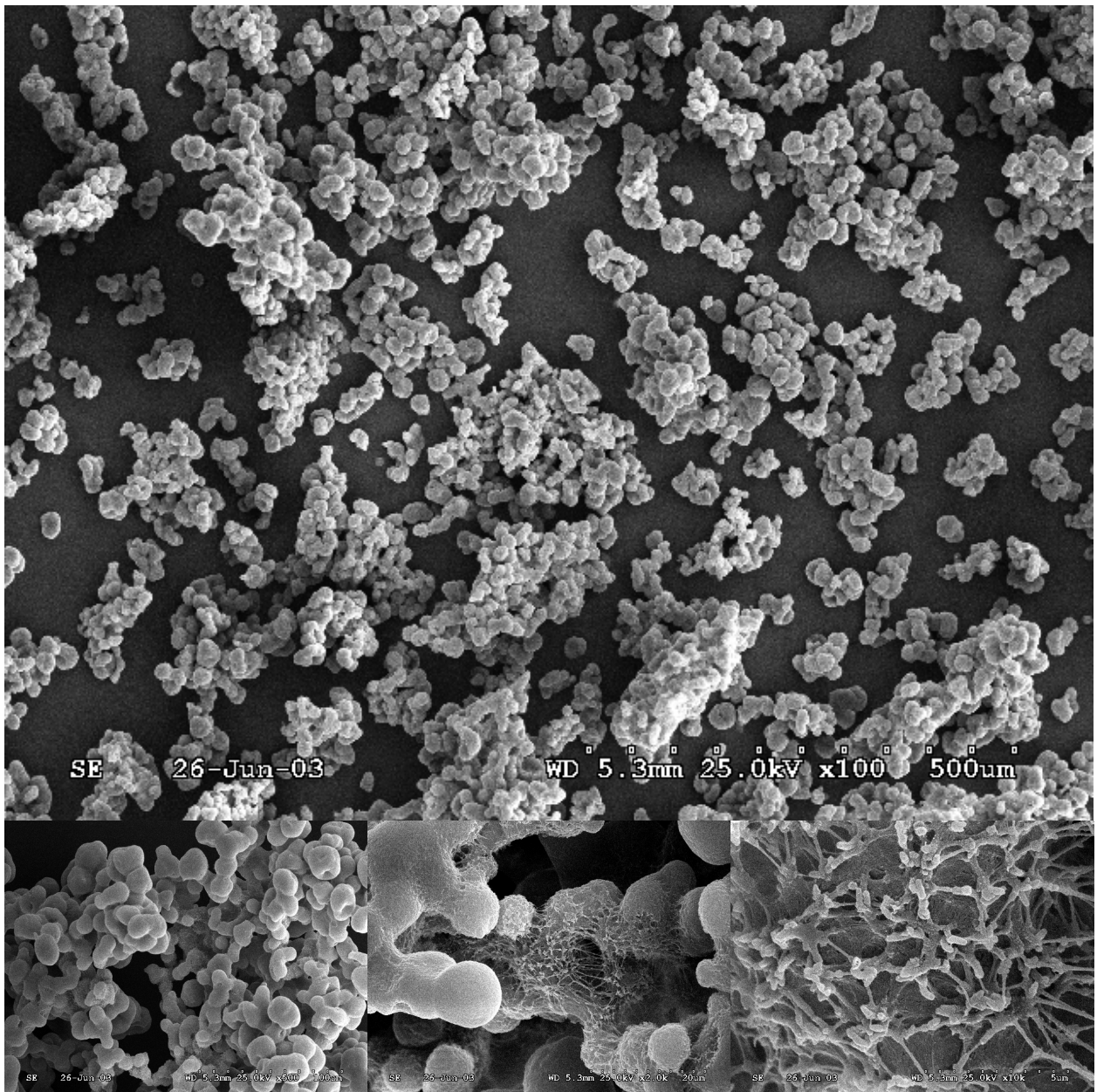


Abb. 3-22 SEM-Aufnahmen eines Ethen-CO-Copolymeren (Ni(II)-Katalysatorvorstufe, Abb. 3-14); oben: Übersicht; unten: exemplarische Ausschnittsvergrößerungen der Übersicht, 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Strukturen der entstandenen Partikel möglicherweise vom Katalysator beeinflusst werden. Um einen genauen Aussage zu treffen, müssten jedoch intensivere Untersuchungen zur Abhängigkeit der Partikelstruktur von Rührer-Geschwindigkeit und -Form, Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und Aufarbeitung durchgeführt werden.

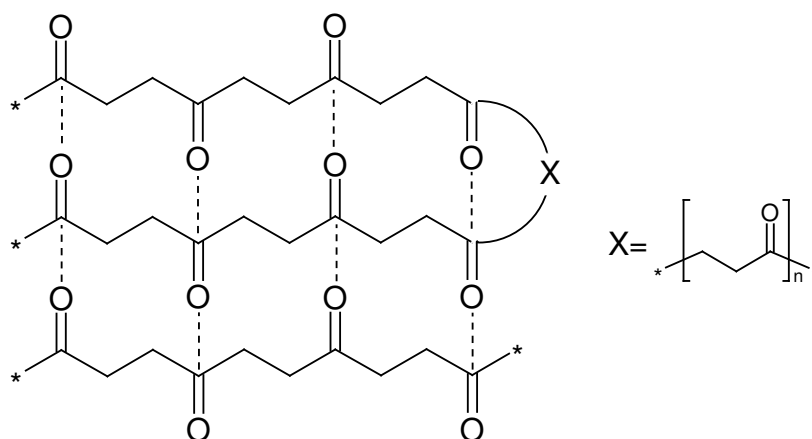


Abb. 3-23 Polare, intra- und intermolekulare Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppen in Ethen-CO-Copolymeren [52].

In Anbetracht der Tatsache, dass die untersuchten Ethen-CO-Copolymeren in einer homogenen Reaktion hergestellt wurden, ist es sehr erstaunlich, wie regelmäßig die Partikel aus den verschiedenen Versuchen mit variierten Katalysatorsystemen und Reaktionsparametern aufgebaut sind. Dies könnte mit polaren, intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Carbonylgruppen in den Copolymer-Ketten zusammenhängen (Abb. 3-23) [52]. Für das Vorhandensein solcher Wechselwirkungen sprechen die sehr niedrigen Wellenzahlen (1688 cm^{-1} bis 1694 cm^{-1}) der Carbonylbanden in den IR-Spektren aller untersuchten Ethen-CO-Copolymeren (Kap. 3.2 und 3.4) [52]. Durch solche Wechselwirkungen und die damit verbundenen Anordnungen der einzelnen Ketten zueinander könnten Überstrukturen entstehen, die beim Ausfallen der Copolymeren aus der Lösung zu den beobachteten, regelmäßig aufgebauten Partikeln führt.

3.4 Vorversuche zur Norbornen-CO- und Ethen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystemen Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure

3.4.1 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure

Als weiterer Ausgangspunkt der experimentellen Untersuchungen wurde ein System aus der Patentliteratur [14] herangezogen (Abb. 3-24).

In diesem Patent ist ein Katalysatorsystem beschrieben, bei dem sich der Komplex der Katalysatorvorstufe in situ bildet. Dazu werden Pd(II)-acetat und 2,2'-Bipyridin zusammen mit dem Cokatalysator p-Toluolsulfonsäure in der Reaktionslösung vorgelegt.

Die nachfolgenden Polymerisationen wurden im 250 ml Autoklaven in 50 ml abs. Methanol durchgeführt. Die Reaktionen wurden durch Ablassen des CO-Überdrucks abgebrochen.

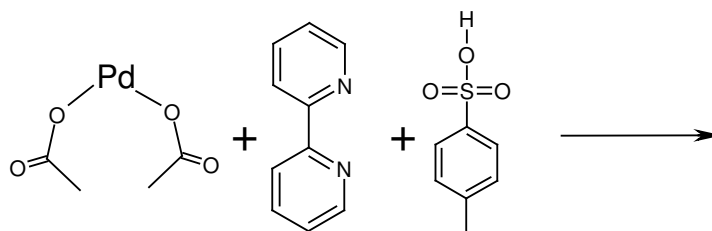


Abb. 3-24 Katalysatorsystem aus [14].

Nr.	Katalysator	n(Pd)/ mmol	n(L)/ n(Pd)	p-TsOH / mmol	p(CO) / bar	p(E) / bar	n(N)/ mmol	T _p / °C	t _p / h	Ausb. / g	kg Pol. / (mol Pd*h)
I	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,1	30	2	20	40		100	7	1,15	1,6
II	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,2	15	2	20		34	90	18	0,7	0,18

Tab. 3-3 Vorversuche zur Ethen-CO- und Norbornen-CO-Copolymerisation mit p-Benzochinon als Oxidationsreagenz im 250 ml Autoklaven; Lösungsmittel: 50 ml abs. Methanol; analog [14], Experiment Nr. 1.

Die Copolymeren wurden zunächst nur mittels IR-Spektroskopie untersucht, da sich die Produkte als unlöslich in 1,1,2,2-Tetrachlorethan und

1,2,4-Trichlorbenzol sowie deren Gemische erwiesen und Lösungen in 1,1,1,3,3,3,-Hexafluoroisopropanol und DMSO keine verwertbare Spektren erbrachten (extrem breite Banden).

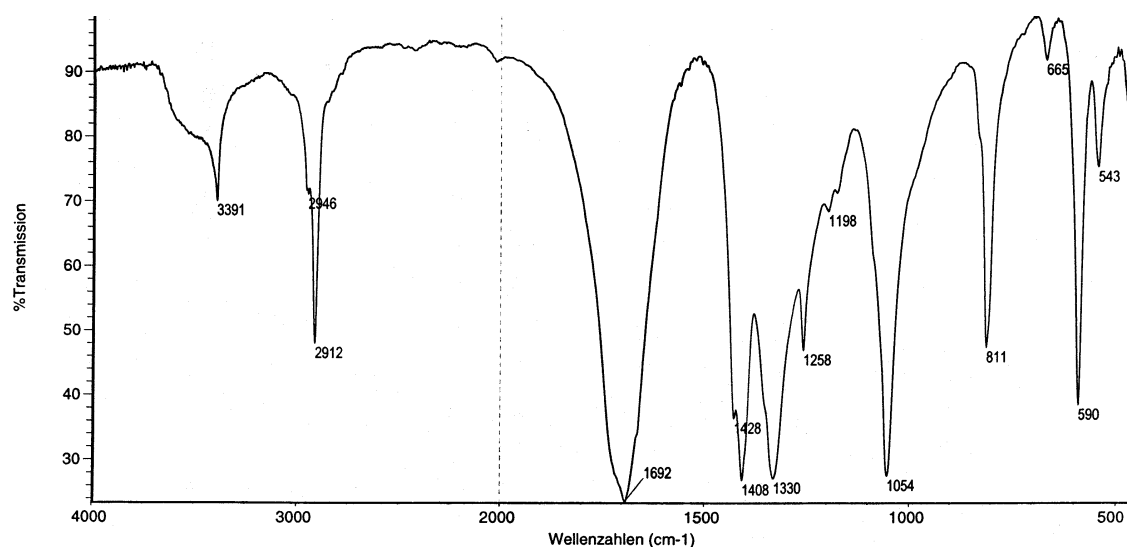


Abb. 3-25 IR-Spektrum des nach [14] hergestellten Ethen-CO-Copolymeren (Versuch D); starke Carbonylbande bei 1692 cm^{-1} .

Das IR-Spektrum des Ethen-CO-Copolymeren zeigt eine sehr intensive und auch breite Carbonyl Bande bei 1692 cm^{-1} (Abb. 3-25). Die scharfe Bande bei 3391 cm^{-1} ist wahrscheinlich keine OH-Valenzschwingung sondern eine Oberschwingung der Carbonyl-Gruppen. Das IR-Spektrum stimmt mit den Spektren der mit der Ni(II)-Katalysatorvorstufe (Abb. 3-16) und dem Katalysatorsystem Bis(diphenyl-phosphin)-ethan-Pd(II)-acetat / Oxidationsreagenz (Abb. 3-18) hergestellten Ethen-CO-Copolymeren überein.

Die DSC-Thermogramme von 0 bis 300 °C weisen einen irreversiblen endothermen Effekt bei 235 °C und einen Effekt geringer Intensität bei 101 °C auf. Beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung in einer Glaskapillaren setzte bei 235 °C sichtlich Zersetzung ein, das Polymere wurde schwarz und schmolz. Der Effekt bei 101 °C im DSC-Thermogramm ist recht schwach und könnte ein Glaspunkt sein. Bei den Versuchen in der Glaskapillare konnte kein Effekt bei dieser Temperatur beobachtet werden.

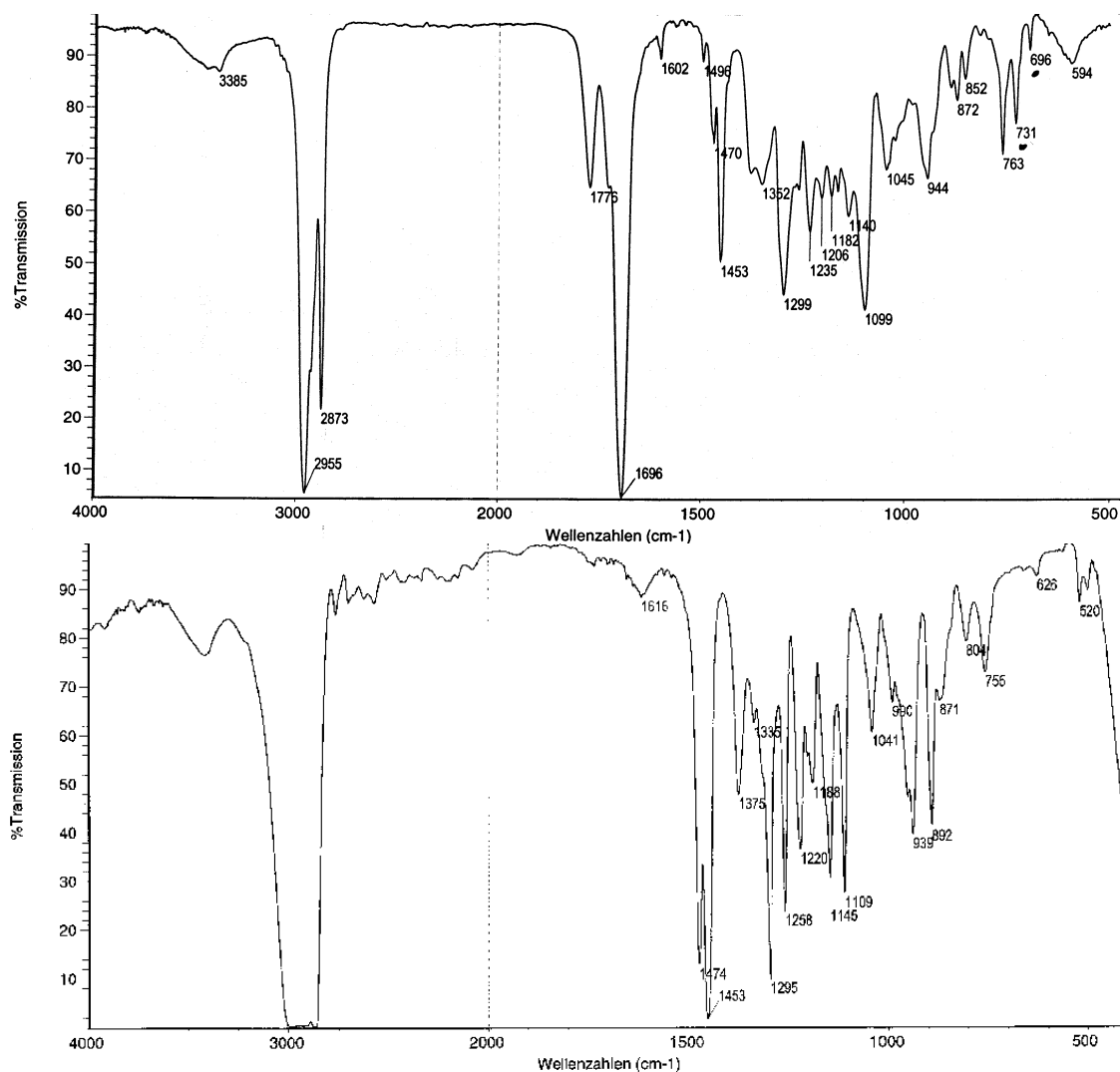


Abb. 3-26 oben: IR-Spektrum des nach USP4788279 hergestellten Norbornen-CO-Copolymeren (Versuch II); starke Carbonylbande bei 1696 cm^{-1} mit kleiner Schulter bei höheren Wellenzahlen, Bande bei 1775 cm^{-1} ; unten: IR-Spektrum eines metallocen-katalysiert hergestellten Norbornen-Homopolymeren.

Das IR-Spektrum des Norbornen-CO-Copolymeren (Abb. 3-26) zeigt eine intensive aber im Vergleich zum Ethen-CO-Copolymeren schmale Bande bei 1696 cm^{-1} , die ebenfalls eine Schulter bei höheren Wellenzahlen aufweist. Diese Bande ist der Keton-Funktion im Copolymeren zuzuordnen. Zusätzlich findet man im Carbonyl-Bereich eine weitere Bande bei 1775 cm^{-1} . Diese Bande kann nur von γ -Lactonen oder Vierring-Ketonen verursacht werden [76]. In der Literatur wurde bereits das Vorkommen von γ -Lactonstrukturen bei der Copolymerisation von Dicyclopentadien [11] und der Cooligomerisierung von Norbornen mit CO [69], [70] berichtet. Die γ -Lactonstrukturen wurden dabei neben Methylestern als Endgruppen vorgestellt. Zu beachten ist auch die relativ intensive Bande bei 1299 cm^{-1} . Sie

stammt von der Methylene-Brücke im Norbornangerüst [77] und zeigt, dass die Struktur erhalten blieb und es nicht zu einer Ringöffnung kam.

Die DSC-Thermogramme des Norbornen-CO-Copolymeren weisen zunächst undefinierbare Effekte bei ca. 130-160 °C auf. Bei Temperaturen ab ca. 260 °C tritt bereits Zersetzung ein. Dies äußert sich durch einen irreversiblen endothermen Effekt im Bereich von ca. 260-350 °C mit einem Maximum bei 333 °C.

Da keine NMR-Spektren in Lösung angefertigt werden konnten und die Informationen anderer analytischer Methoden nicht genügend Informationen zur Charakterisierung liefern, wurden Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren des Norbornen-CO-Copolymeren gemessen (Abb. 3-27).

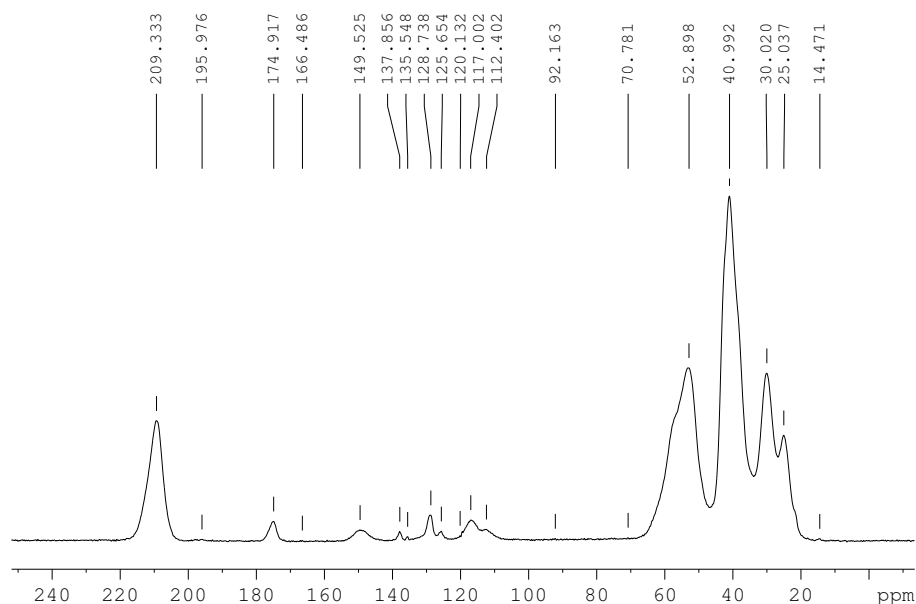


Abb. 3-27 Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum des Norbornen-CO-Copolymeren (Versuch II).

Im Bereich von 20 ppm bis 70 ppm sind die Signale des Norbornangerüsts zu finden. Man kann vier Peaks bei 53,0, 41,0, 30,0 und 25,0 ppm unterscheiden, die teilweise deutliche Schultern aufweisen (53,0 ppm und 41,0 ppm). Die Schulter bei 21,5 ppm, wie auch die Signale geringer Intensität bei 137,8, 128,8 und 125,7 ppm stammen von Spuren an Toluol.

Das Spektrum wurde im Bereich der Resonanzen des Norbornengerüsts durch manuell ausgewählte Peaks berechnet, um einen Eindruck von der Signalzahl in diesem Bereich zu bekommen. Um eine gute Näherung des gemessenen Spektrums zu erhalten, waren zwölf Peaks notwendig (Abb. 3-28). Einer dieser zwölf Peaks ist dem Resttoluol zuzuordnen. Demnach hätte man elf oder mehr nicht isochrone Kohlenstoffatome in den Norbornengerüsten der Probe. Da solche Berechnungen aber immer stets als Möglichkeit zu sehen sind

und sicherlich auch andere Peakkombinationen existieren, die das gemessene Spektrum angemessen wiedergeben, kann man nicht unmittelbar aus dieser Signalzahl auf die Anzahl chemisch verschiedener Kohlenstoffatome schließen. Ebenfalls reicht die Auflösung von Festkörper-NMR-Messungen an Polymeren dieser Art nicht aus, um das Vorhandensein von wesentlich mehr Resonanzen in diesem Bereich auszuschließen. Man kann jedoch feststellen, das vorwiegend eine regelmäßige Verknüpfung im Copolymeren vorliegen muss, da man sonst wesentlich mehr Signale erwarten würde. Dies wird durch die Betrachtung der Signale bei tieferem Feld bestätigt.

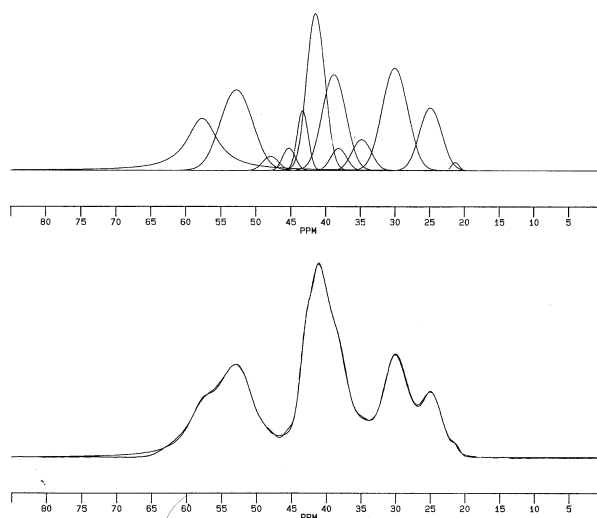


Abb. 3-28 Berechnete diskrete Peaks (oben) und berechnetes und gemessenes Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum überlagert (unten) im Bereich des Norbornengerüsts des Norbornen-CO-Copolymeren.

Die Resonanz bei 209,2 ppm (Abb. 3-27) ist ganz eindeutig einer Ketongruppe, also dem alternierenden Norbornen-CO-Copolymeren (Abb. 3-29, links), zuzuordnen. Integriert man den Peak der Ketongruppe und der Signale des Norbornengerüsts, so erhält man ein Verhältnis von ca. 1 : 8. In einem streng alternierenden Copolymer herrscht ein Verhältnis von 1 : 7 Kohlenstoffatomen. Danach handelt es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um ein alternierendes Norbornen-CO-Copolymeres. Der Peak bei 175,0 ppm muss terminalen γ -Lactonen zugeordnet werden (Abb. 3-29, mitte), bei 149,4 ppm und bei ca. 113 ppm findet man die Resonanzen der Doppelbindung [69]. Dabei wird aufgrund der Linienbreite der Peak bei 113 ppm durch den Peak der Spiroketalverknüpfung (Abb. 3-29, rechts) bei 116,9 ppm überlagert.

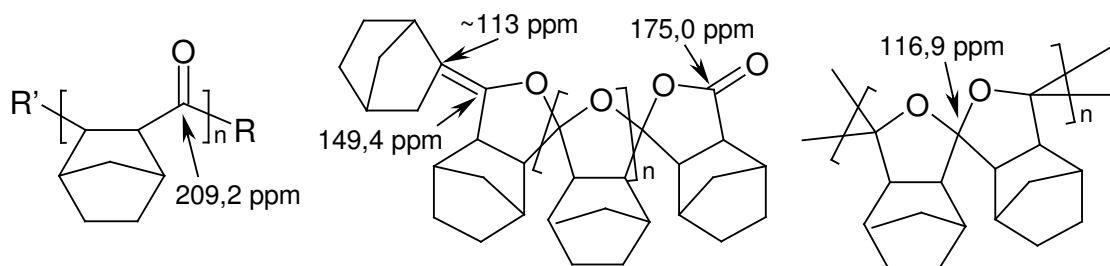


Abb. 3-29 links: streng alternierendes Norbornen-CO-Copolymer; mitte: Spiroketalverbindung mit terminalem γ -Lacton und doppelt gebundenem Norbornangerüst; rechts: Polyspiroketalverbindung.

In der Literatur wurden bei der Übergangsmetallkatalysierten Olefin-CO-Co- and Terpolymerisation in alkoholischen Lösungsmitteln oft von Estern als Endgruppen in verschieden hoher Konzentration berichtet [49], [11], [42], [51]-[53]. Auch bei Verwendung von Norbornen oder Norbornadien als Co- oder Termonomer mit sehr ähnlichen Katalysatorsystemen wurden Ester-Endgruppen diskutiert [68], [78], [70]. Jedoch wird auch von in alkoholischen Lösungsmitteln hergestellten Copolymeren berichtet, in denen keine Ester-Gruppen nachweisbar sind [54].

Bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel erhält man einen terminalen Methylester (-CO-O-CH₃). Dessen CO-Gruppe müsste bei 175 ppm zu finden sein und mit dem Signal der γ -Lacton-Endgruppe überlagern. Die Methylgruppe müsste eine Resonanz bei ca. 50 ppm aufweisen, die bei der Copolymerisation mit Norbornen allerdings von den Signalen des Norbornangerüsts überlagert wird. Wie jedoch das NQS-Spektrum (Abb. 3-30) zeigt, ist kein Signal der Methylgruppe im Spektrum zu finden. Diese Endgruppe kommt im vorliegenden Copolymer also nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil vor. Diese Schlussfolgerung wird auch vom IR-Spektrum (Abb. 3-26) gestützt, in dem höchstens die kleine Schulter an der Ketonbande auf Ester-Gruppen schließen lässt.

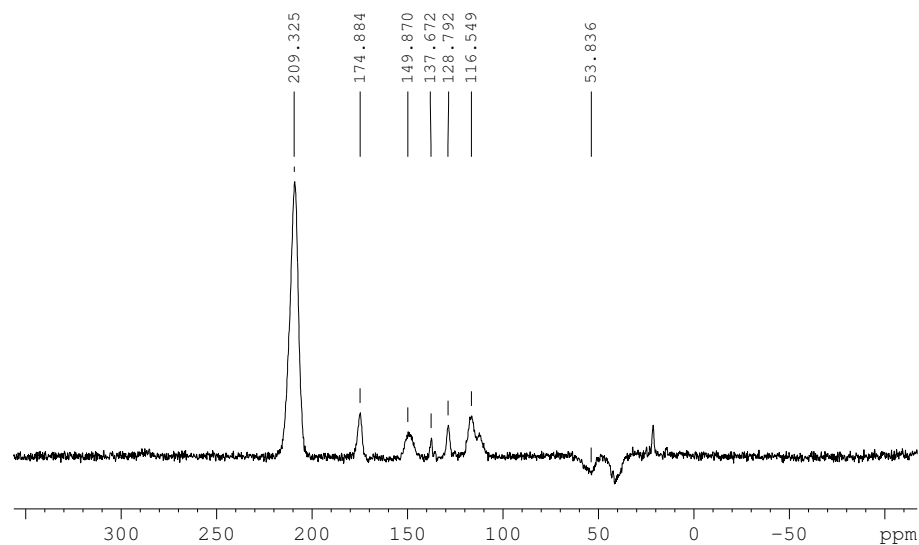


Abb. 3-30 Festkörper- ^{13}C -NQS-NMR-Spektrum des Norbornen-CO-Copolymeren.

3.4.2 Co- und Terpolymerisationen mit dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-acetat/ p-Toluolsulfonsäure

Verschiedene Versuche wurden zur CO Co- und Terpolymerisation mit dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure mit und ohne Oxidationsreagenz durchgeführt. Dabei wurden die molaren Verhältnisse, die Monomeren und deren Konzentrationen und aufgrund von Löslichkeitsproblemen auch das Lösungsmittel variiert. Abb. 3-31 gibt einen Überblick und demonstriert, dass die Aktivität des Katalysatorsystems eher gering und darüber hinaus stark abhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist. Die Ethen-CO-Copolymerisation gelang mit dem verwendeten Katalysatorsystem nicht in THF, Acetonitril und Toluol, wohl aber in einem Gemisch von Methanol und Methylenchlorid. Die Aktivität der Norbornen-CO-Copolymerisation ist sehr gering und ebenfalls abhängig vom Lösungsmittel. Die Terpolymerisation gelang nicht.

Die IR-Spektren der entstandenen Copolymere sind in Abb. 3-32 wiedergegeben. Das Spektrum des Ethen-CO-Copolymeren (oben) ist identisch mit denen der anderen Katalysatorsysteme (Abb. 3-16, Abb. 3-18, Abb. 3-25). Das Norbornen-CO-Copolymere (mitte) ist ebenfalls identisch mit dem Copolymeren in Abb. 3-26. Das unten wiedergegebene IR-Spektrum weist einen sehr hohen Streulichtanteil auf, der wahrscheinlich auf hohe Anteile an anorganischen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Menge des dunkel grauen Copolymeren reichte gerade für die IR-Analyse aus. Es handelt sich jedoch eindeutig ebenfalls um ein Norbornen-CO-Copolymer.

Norbornen-CO-Copolymerisation

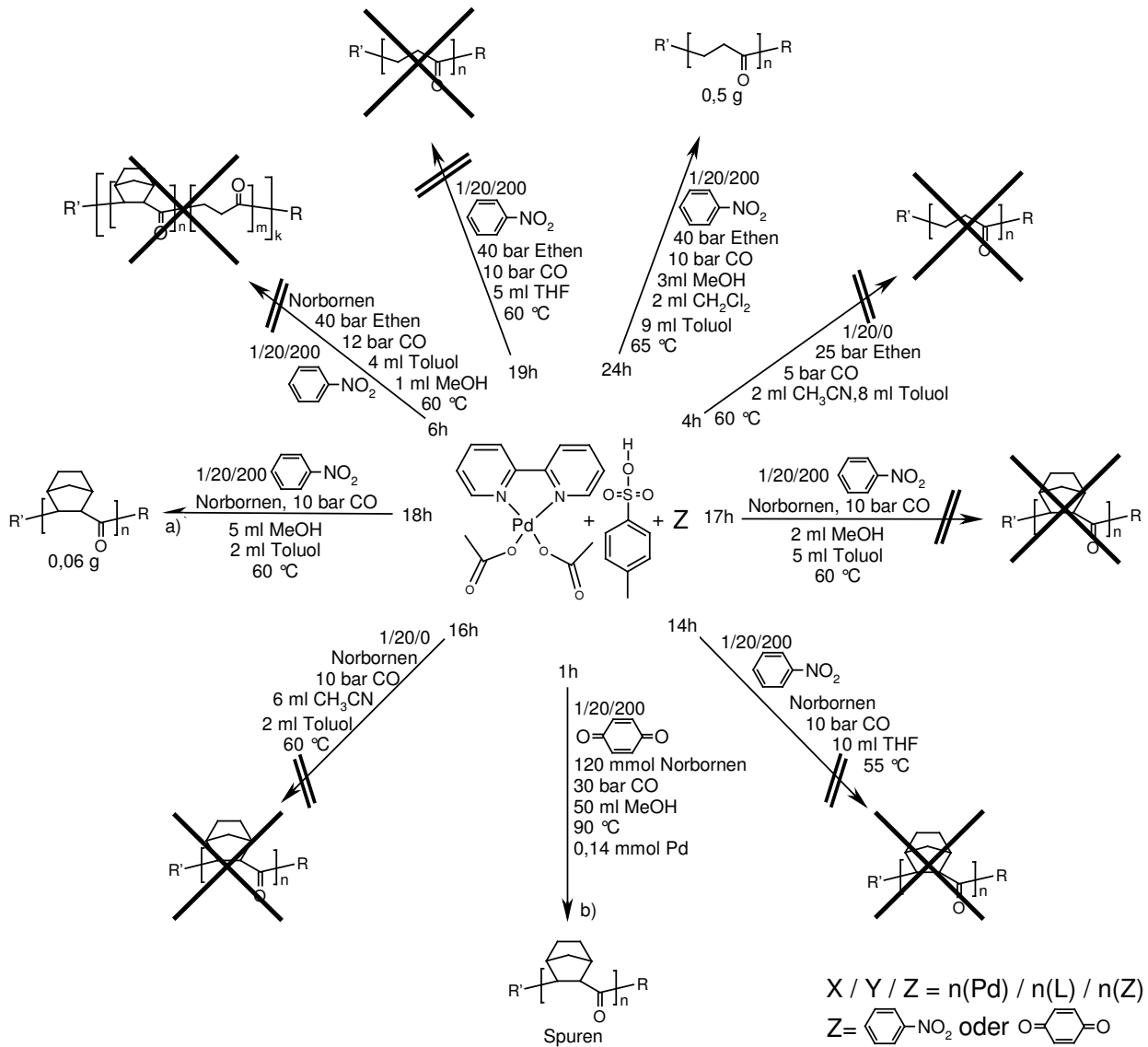


Abb. 3-31 Versuche zur Co- und Terpolymerisation im 100 ml Stahlautoklaven; 0,05 mmol 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-acetat, 40 mmol Norbornen; a) Pd-Komponente und p-TsOH nicht vorreagiert; b) Versuch im 250 ml Stahlautoklaven.

Norbornen-CO-Copolymerisation

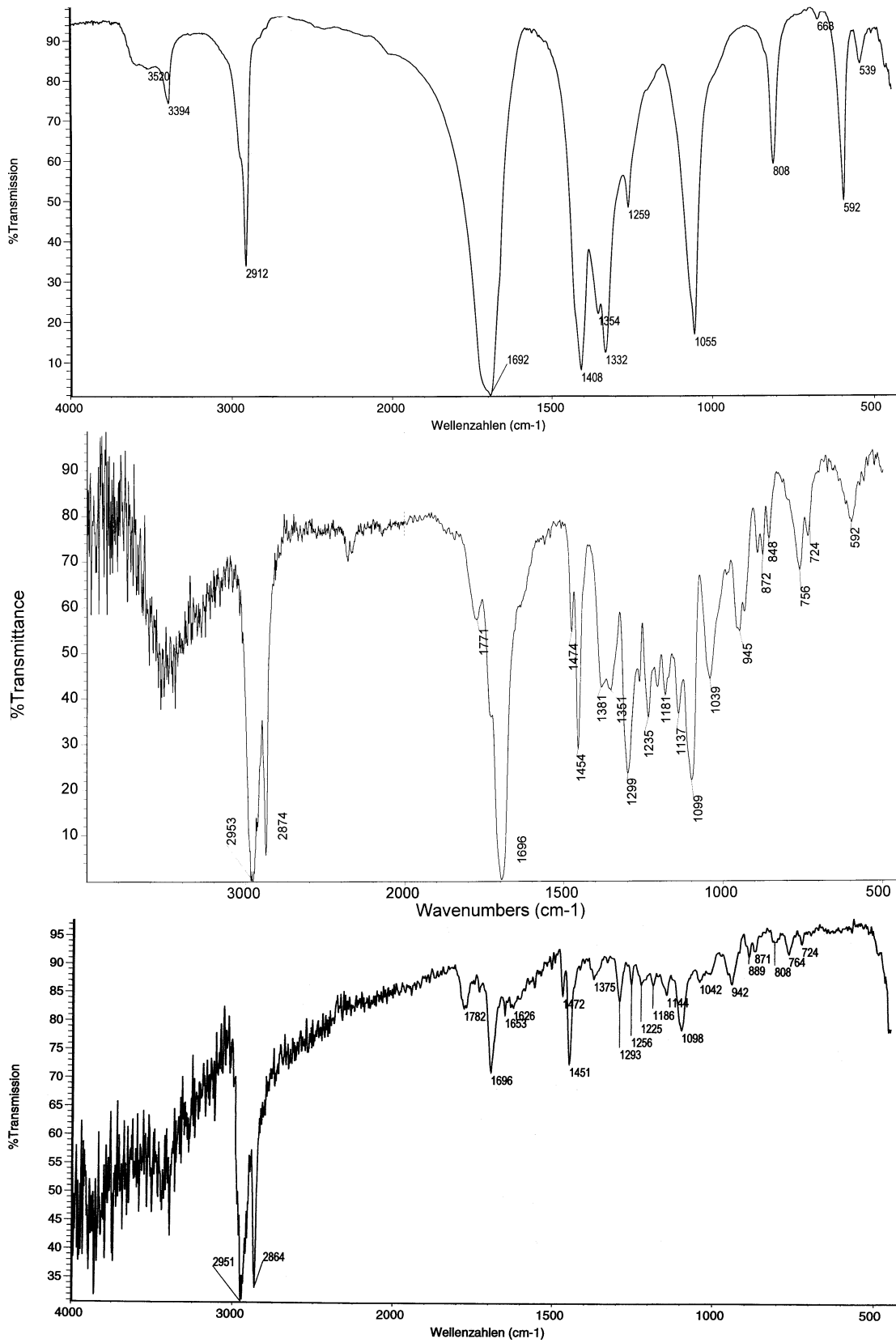


Abb. 3-32 IR-Spektren von CO-Copolymeren, die mit dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure / Oxidationsreagenz (Abb. 3-31) hergestellten wurden; oben: Ethen-CO-Copolymer, mitte: Norbornen-CO-Copolymer (Nitrobenzol), unten: Spuren von Norbornen-CO-Copolymer (p-Benzochinon).

3.4.3 Copolymerisationen mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure/p-Benzochinon

In der Patentliteratur [14], [64] wird für die Ethen-CO-Copolymerisation berichtet, dass die Zugabe von Oxidationsreagenzien die Aktivität erhöht (Abb. 3-33). In [70] wird berichtet, dass in der Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem hier verwendeten 2,2'-Bipyridin-Liganden keine Aktivität ohne Zugabe von p-Benzochinon erreicht werden konnte. Dagegen wurden dort mit 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan (dppp) als Liganden ohne Zusatz eines Oxidationsreagenzes Cooligomere erhalten.

Im Kapitel 3.4.1 konnte jedoch gezeigt werden, dass, wie auch in der Patentliteratur für die Ethen-CO-Copolymerisation beschrieben [14], durchaus eine Aktivität ohne Zusatz von Oxidationsmittel erreicht werden kann.

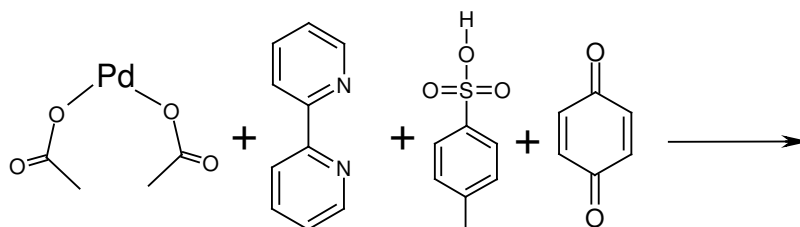


Abb. 3-33 Katalysatorsystem mit p-Benzochinon als Oxidationsreagenz [14].

Für den Fall der Ethen-CO-Copolymerisation konnte durch Zusatz von p-Benzochinon keine wesentliche Erhöhung der Aktivität erreicht werden (Tab. 3-4). Allerdings wurde auch bei niedrigerem Druck und niedrigerer Temperatur gearbeitet. Berücksichtigt man, dass dadurch die Monomerkonzentration in der Lösung deutlich niedriger war als beim Versuch bei höherem Druck, so können die Berichte in der Patentliteratur bestätigt werden [14], [64].

Nr.	Katalysator	n(Pd)/ mmol	n(L)/ n(Pd)	p-TsOH / mmol	n(BzCh) / mmol	p(CO) / bar	p(E) / bar	T _p / °C	t _p / h	Ausb. / g	kg Pol. / (mol Pd*h)
I	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,1	30	2		20	40	100	7	1,15	1,6
III	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,12	25	2,2	20	15	15	90	1	0,2	1,6

Tab. 3-4 Vorversuche zur Ethen-CO-Copolymerisation mit p-Benzochinon als Oxidationsreagenz; 250 ml Stahlautoklav, Lösungsmittel 50 ml abs. Methanol.

Das IR-Spektrum des mit Zusatz von p-Benzochinon hergestellten Ethen-CO-Copolymeren (Abb. 3-34) ist im wesentlichen mit dem IR-Spektrum des ohne Oxidationsreagenz hergestellten Copolymeren identisch. Die Struktur des Copolymeren scheint, soweit dies anhand des IR-Spektrums zu beurteilen ist, nicht beeinflusst worden zu sein. NMR-Lösungsspektren konnten, wie zuvor, in chlorierten Lösungsmitteln und 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol nicht erhalten werden.

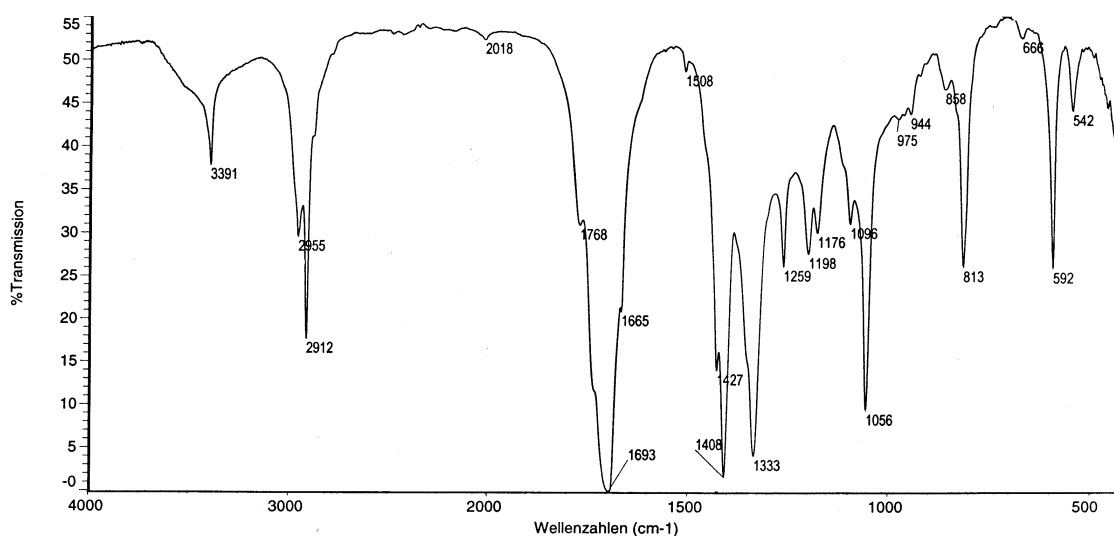


Abb. 3-34 IR-Spektrum des mit Zugabe von p-Benzochinon hergestellten Ethen-CO-Copolymeren (Versuch III).

Bei der Norbornen-CO-Copolymerisation liegt die Aktivität bei Zugabe von p-Benzochinon um eine Größenordnung höher (Tab. 3-5) als ohne Oxidationsreagenz. Die Ausbeute ist ebenfalls höher und das Fortschreiten der Reaktion konnte durch den Druckabfall beobachtet werden.

Bei einem weiteren Versuch in Anwesenheit von p-Benzochinon, zeigte sich, dass ein Überschuss an Ligand notwendig zu sein scheint. Wurde der isolierte Komplex eingesetzt (Tab. 3-5, Versuch V), so blieb die Reaktion aus. Weder ein Niederschlag, noch ein Druckabfall konnte beobachtet werden.

Ebenfalls gelang die Ethen-Norbornen-CO-Terpolymerisation (Versuch VI, Tab. 3-5) mit diesem Katalysatorsystem nicht. Es entstand nur Ethen-CO-Copolymer.

Norbornen-CO-Copolymerisation

Nr.	Katalysator	n(Pd)/ mmol	n(L)/ n(Pd)	p-TsOH / mmol	n(BzCh) / mmol	p(CO) / bar	p(E) / bar	n(N)/ mmol	T _p / °C	t _p / h	Ausb. / g	kg Pol. / (mol Pd*h)
II	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,2	15	2		20		34	90	18	0,7	0,18
IV	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,11	27	2	20	30		102	90	1	0,29	2,6
V	(2,2'-Bipyridin) Pd(OAc) ₂ ^{a)}	0,15	1	2,8	30	30		102	90	0,3	-	-
VI	Pd(OAc) ₂ / 2,2'-Bipyridin	0,12	26	2,2	20	15	15	59	90	1,5	0,21 ^{b)}	1,2

Tab. 3-5 Vorversuche zur Norbornen-CO-Copolymerisation mit p-Benzochinon als Oxidationsreagenz; a) es wurde der isolierte Komplex eingesetzt; b) nach dem IR-Spektrum liegt ein Ethen-CO-Copolymer vor.

Das IR-Spektrum (Abb. 3-35) des mit p-Benzochinon hergestellten Copolymeren entspricht im Groben dem Spektrum in Kapitel 3.4.1. Betrachtet man jedoch den Fingerprintbereich, so entdeckt man Unterschiede im Bereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 950 cm⁻¹. Diese sind jedoch nicht eindeutig interpretierbar. Deutlicher erscheint aber der Intensitätsunterschied bei den CO-Banden. Sowohl die Ketonbande bei 1698 cm⁻¹, wie auch die γ -Lactonbande bei 1784 cm⁻¹ sind weniger intensiv als in dem ohne p-Benzochinon hergestellten Copolymeren (Abb. 3-26). Dies könnte auf eine höhere Molmasse des Copolymeren hindeuten, oder aber auf einen geringeren Einbau an CO. Letzteres würde bedeuten, dass kein streng alternierendes Copolymeres erhalten wurden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, wenn man die kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen der Ethen-CO-Copolymerisation auf die Norbornen-CO-Copolymerisation überträgt. Experimentelle Ergebnisse belegen, dass zwei aufeinanderfolgende CO-Insertionen thermodynamisch ungünstig sind [57], [56]. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch theoretische Untersuchungen [58]-[60]. Diese zeigen ebenfalls, dass zwei aufeinanderfolgende Ethen-Insertionen sowohl kinetisch wie auch thermodynamisch ungünstig sind. Belegt wird dies auch durch experimentelle Ergebnisse mit 1,10-Phenanthrolin-Pd-Komplexen [61]. Experimentelle Ergebnisse in der Norbornen-CO-Copolymerisation sind dagegen selten. Brumbaugh et al. untersuchten in [66] die Insertion von Norbornen in Pd-Acyl-Spezies, ohne dabei Mehrfachinsertionen zu beobachten. Dies sind jedoch letztendlich keine Beweise, sondern nur Indizien dafür, dass nicht streng alternierende Norbornen-CO-Copolymere unwahrscheinlich sind.

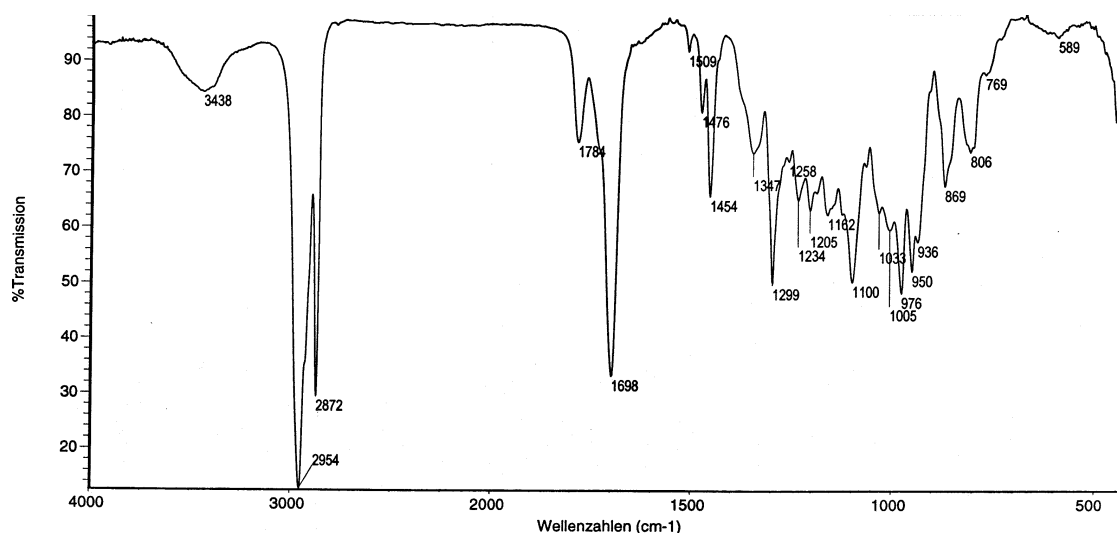


Abb. 3-35 IR-Spektrum des mit Zugabe von p-Benzochinon hergestellten Norbornen-CO-Copolymeren (Versuch IV).

Einen Anhaltspunkt für die Abnahme der Intensität der CO-Banden liefert jedoch das Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 3-36). Man sieht im Vergleich mit dem Spektrum des ohne p-Benzochinon hergestellten Copolymeren (Abb. 3-27), dass die Intensität der Ketonresonanz deutlich abnimmt (Abb. 3-36). Vergleicht man die Integrale des Ketonpeaks bei 209 ppm und der Peaks des Norbornengerüsts zwischen 70 ppm und 20 ppm, so erhält man ein Verhältnis 1 : 18 für das mit und 1 : 8 für das ohne p-Benzochinon hergestellte Copolymer. Das Verhältnis von 1 : 8 liegt dem Verhältnis eines ideal alternierenden Copolymeren (1 : 7) sehr nahe, zumal die Fehler bei der Integralbestimmung von Festkörperspektren größer sind als bei Lösungsspektren. Das mit p-Benzochinon hergestellte Copolymer ist demnach kein Copolymer mit alternierenden CO- und Norbornan-Einheiten. Dies zeigt sich auch deutlich in der Zunahme der Integrale (Abb. 3-36) für die γ -Lactongruppe (175 ppm), die Doppelbindung (149 ppm und 113 ppm) und vor allem die Spiroketalstrukturen (117 ppm). Betrachtet man nun nochmals das IR-Spektrum in Abb. 3-35 und vergleicht es mit dem ohne p-Benzochinon hergestellten Copolymeren so fällt auf, dass die Banden bei 869 cm⁻¹ und 806 cm⁻¹ wesentlich intensiver sind. Diese Banden wurden in [54] und [63] Spiroketalstrukturen (C-O-C) in Styrol- und Ethen-CO-Copolymeren zugeordnet. In dem mit Zusatz von p-Benzochinon hergestellten Norbornen-CO-Copolymeren liegen nach dem Festkörper-NMR-Spektrum deutlich mehr Spiroketalenheiten als Ketoneinheiten vor.

Auch die Peaks im Bereich des Norbornengerüsts haben sich deutlich verändert. Im Vergleich zu dem ohne Zusatz von p-Benzochinon hergestellten Copolymeren (Abb. 3-27) fehlt der Peak bei 25 ppm. Der breite Peak mit Schulter bei 53 ppm spaltet dagegen bei Zusatz von p-Benzochinon auf (Abb.

3-36). Die strukturellen Änderungen im Copolymeren zeigen sich damit auch im Bereich des Norbornangerüsts.

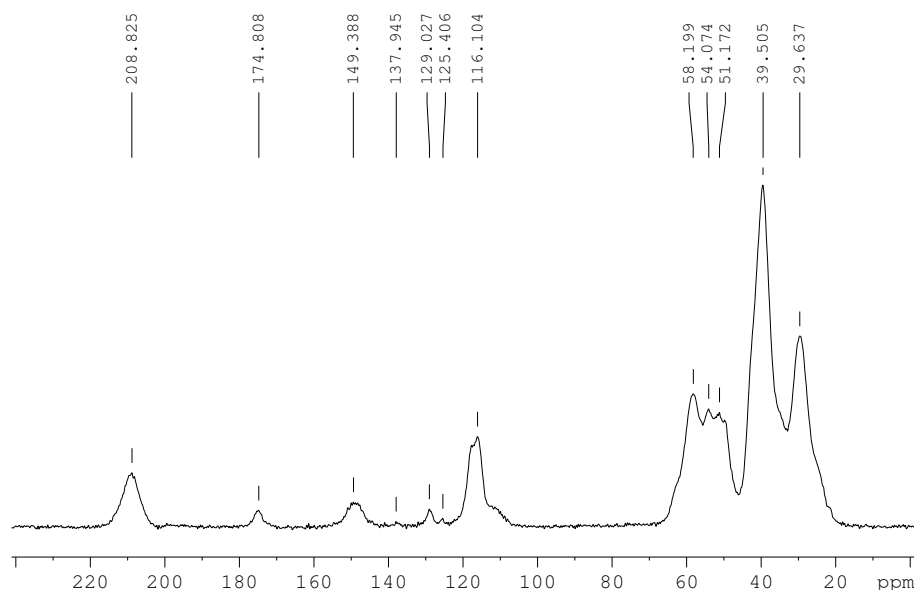


Abb. 3-36 Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum des mit p-Benzochinon hergestellten Norbornen-CO-Copolymeren (IV).

3.4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure ist das erste der hier untersuchten Systeme, mit dem Norbornen-CO-Copolymere erhalten werden konnten. Mit – aber auch ohne – Zusatz eines Oxidationsreagenzes konnten Ethen-CO- und Norbornen-CO-Copolymere hergestellt werden. Durch den Einsatz von p-Benzochinon als Oxidationsreagenz konnte die Aktivität in der Norbornen-CO-Copolymerisation entscheidend gesteigert werden. Mit dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd-(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure konnten unter Einsatz eines Oxidationsreagenzes ebenfalls Norbornen-CO-Copolymere erhalten werden. Die Aktivitäten waren jedoch sehr gering.

In den mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon hergestellten Norbornen-CO-Copolymeren liegen nach Analyse der Festkörper-NMR-Spektren deutlich mehr Spiroketaleinheiten vor als Ketoneinheiten. Durch die Benutzung des Oxidationsreagenzes hat sich die Produktzusammensetzung also deutlich verändert. Trotzdem wird dieses System im folgenden zur kinetischen Untersuchung des Katalysatorsystems in der Copolymerisation von Norbornen und CO herangezogen, da erst mit der Zugabe von p-Benzochinon zum Katalysatorsystem ein ausreichend aktives System zur Verfügung stand.

3.5 Umstellung und in-situ Start der Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure/p-Benzochinon im 1L Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr

Um größere Mengen an Norbornen-CO-Copolymer zu erhalten und um die Kinetik der Reaktion unter kontrollierten Bedingungen verfolgen zu können, wurde die Reaktion vom einfachen, diskontinuierlichen 250 ml Autoklaven (im Folgenden auch „Batchautoklav“ genannt) auf einen 1L-Edelstahlautoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr umgestellt. Dieser war mit einer leistungsfähigen Flüssigkeits-Thermostatisierung durch den Stahlmantel des Reaktors, mit Massendurchflussmessern zur Bestimmung des Monomergasverbrauchs und einem Einspritzsystem ausgestattet. Das Einspritzsystem wurde benötigt, um die Reaktion in-situ, also unmittelbar im Reaktor und erst nach der Sättigung des Lösungsmittels mit dem Monomergas starten und sofort verfolgen zu können. Der Einsatz von Massendurchflussmesser war notwendig, um die Sättigungskonzentration des Monomergases in der Lösung und den Monomergasverbrauch während der Reaktion zum jedem Zeitpunkt bestimmen zu können.

Die erste Herausforderung bestand bei dem hier verwendeten Katalysatorsystem darin, zu bestimmen, welche Komponenten im Autoklaven vorgelegt werden müssen und welche zum Start der Reaktion injiziert werden müssen, um einen in-situ Start zu erhalten. Dazu wurde eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Vorgehensweisen durchgeführt (Tab. 3-6, Tab. 3-7; Versuche a bis e). Anschließend wurden die Vorgehensweise bei der Durchführung und die Aufarbeitung der entstehenden Copolymere optimiert und vereinzelt die Reaktionsbedingungen variiert (Tab. 3-6, Tab. 3-7; Versuche f bis k).

Dabei sind in Tab. 3-6 die Versuchsbedingungen und Ergebnisse angegeben, während in Tab. 3-7 die Unterschiede in der Versuchsdurchführung und in den Versuchsbeobachtungen aufgeführt werden. Da während dieser Versuche auch die Fällung und Aufarbeitung der Copolymere optimiert wurde, sind die ermittelten Gesamtaktivitäten nicht unmittelbar miteinander vergleichbar.

Norbornen-CO-Copolymerisation

Nr.	Pd / mmol	[Pd]:[L]:[p-TsOH]:[BzCh]	[Pd] / * 10 ⁻⁴ mol/L	[N] / mol/L	DF _{Max} / mL/min	Ausbeute / g	t _p / min	kg / mol Pd* h
a	0,33	1 9,0 6,1 58,6	6,47	0,75	0	4,55	153,0	5,5
b	0,10	1 29,3 18,7 181,3	2,07	0,76	193	9,00	50,5	103,5
c	0,26	1 25,0 16,4 147,3	5,11	0,76	531	12,42	15,5	188,0
d	0,10	1 31,0 18,9 199,8	2,02	0,75	32	2,82	11,0	149,4
e	0,10	1 28,6 19,1 199,3	2,07	0,75	252	10,62	19,0	320,3
f	0,11	1 28,7 19,8 183,5	2,09	0,75	188	7,94	26,0	173,7
g	0,11	1 28,7 18,8 0	2,08	0,75	0	0,11	30,0	2,1
h	0,10	1 29,1 18,7 199,8	2,06	0,75	193	6,12	70,0	50,3
i	0,11	1 28,3 18,5 184,1	2,17	0,75	254	12,45	93,0	73,3
k*	0,10	1 30,0 20,1 201,0	1,98	0,75	116	6,12	17,5	204,0

Tab. 3-6 Versuche zu Umstellung und in-situ Start der Norbornen-CO-Copolymerisation im 1L Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr; neben den molaren Verhältnissen der Komponenten des Katalysatorsystems wurde auch die Reaktionsführung variiert (Tab. 3-7); * die Sättigungskonzentration von CO in CHCl₃ ist geringer als in CH₃OH.

Bei den Versuchen a bis e lag das Hauptaugenmerk auf dem Gelingen eines in-situ Starts der Reaktion. Da die Aktivität der Reaktion nicht genau bekannt war, wurden die Copolymerisationen zunächst bei niedrigeren Temperaturen begonnen und die Reaktionstemperatur während der Experimente erhöht. Damit sollte verhindert werden, dass aufgrund zu hoher Aktivität die Kontrolle über die Reaktionstemperatur verloren geht (Versuche a und c, Tab. 3-7). Nachdem die Reaktionswärme der Copolymerisation abgeschätzt werden konnte, wurden die Versuche bei 85 °C durchgeführt (d bis k). Bei Versuch e gelang zum ersten Mal ein in-situ Start mit dem gewünschten kinetischen Verlauf. Die CO-Aktivität steigt rasch an und bleibt dann bis zum Abbruch der Reaktion konstant.

In weiteren Versuchen wurde die Reaktionsführung optimiert (Versuch f) und einige Reaktionsbedingungen variiert (g bis k). Versuch g zeigt, dass, im Gegensatz zu den Versuchen im 250 ml „Batchautoklaven“, im 1L Stahlautoklaven eine Copolymerisation ohne Zusatz von p-Benzochinon nicht möglich ist. Die minimale Ausbeute und der nicht messbare CO-Verbrauch bei Versuch g zeigt, dass praktisch keine Reaktion stattgefunden hat.

Norbornen-CO-Copolymerisation

Versuch	Versuchsdurchführung	Beobachtungen
a	Pd, Bipy und BzCh vorgelegt, bei 30 °C und 32 bar CO gesättigt und p-TsOH injiziert; anschließend stufenweise auf 90 °C geheizt; durch Abkühlen abgebrochen	kein CO-Durchfluss registriert; grauer Nd.; geringe Gesamtaktivität
b	alle Komponenten vorgelegt; bei 70 °C und 28 bar CO gesättigt; Temperatur auf 85 °C erhöht; nach 51 min Reaktion durch Abkühlen abgebrochen	während gesamter Reaktionszeit CO-Durchfluss registriert; maximal 193 mL/ min nach 51 min; leicht grauer Nd.; mittlere Gesamtaktivität
c	analog Versuch b; bei 85 °C und 30 bar CO gesättigt; nach 15 min durch Abkühlen abgebrochen	während gesamter Reaktionszeit CO-Durchfluss registriert; nur leicht grauer Nd.; nahezu doppelte Gesamtaktivität als bei Versuch b
d	BzCh und p-TsOH vorgelegt; bei 85 °C und 32 bar CO gesättigt und anschließend Pd und Bipy injiziert (vorher 30 min gerührt); nach 8 min durch Abkühlen abgebrochen	mäßiger, konstanter Durchfluss (32 mL/ min) aber vergleichsweise hohe Gesamtaktivität; farbloser Nd.
e	BzCh vorgelegt; bei 85 °C und 31 bar CO gesättigt und anschließend Pd, Bipy und p-TsOH injiziert (vorher 30 min gerührt); nach 19 min durch Abkühlen abgebrochen	erstmalig gelang der in-situ Start der Reaktion; nach der Injektion steigt der Durchfluss recht schnell an und bleibt bis zum Abbruch konstant; hohe Gesamtaktivität; leicht gelblich gefärbter Nd.
f	analog Versuch e; BzCh wurde in eine gerührte Lösung von Norbornen eingebracht	wie Versuch e; niedrigerer Durchfluss; niedrigere Gesamtaktivität; farbloser Nd.
g	analog Versuch f; ohne Zusatz von BzCh	kein CO-Durchfluss registriert; sehr niedrige Gesamtaktivität; schwarzer Nd.
h	analog Versuch e; zu Lösung von Pd, Bipy und p-TsOH wurde BzCh gegeben ([BzCh] : [Pd] = 2) und 30 min vor Injektion gerührt	wie Versuch e; niedrigerer Durchfluss der nach 31 min langsam abfällt; niedrigere Gesamtaktivität; intensiv grauer Nd.
i	analog Versuch h; [BzCh] : [Pd] = 20	wie Versuch h; hoher Durchfluss der nach 35 min langsam abfällt; intensiv grauer Nd.
k*	analog Versuch e; CHCl ₃ als Lösungsmittel; Injektions-Lsg. in Methanol	wie Versuch e; niedrigerer Durchfluss; kein Nd.; Reaktionslsg. einrotiert; niedrigere Gesamtaktivität

Tab. 3-7 Versuchsdurchführung bei den Versuchen zur Umstellung und zum in-situ Start der Norbornen-CO-Copolymerisation im 1L Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr; die Fällung und Aufarbeitung der Copolymere wurde während dieser Versuche optimiert; * die Sättigungskonzentration von CO in CHCl₃ ist geringer als in CH₃OH.

Zum Abschluss dieser Vorversuche wurde eine Copolymerisation im aprotischen Lösungsmittel Chloroform durchgeführt. Nur das Pd-(II)-acetat, das 2,2'-Bipyridin und die p-Toluolsulfonsäure wurden aus Gründen der Löslichkeit in abs. Methanol injiziert. Bei dieser Reaktion blieb das Copolymere bei Raumtemperatur in Lösung. Das Reaktionsgemisch musste zur Fällung durch Abrotieren stark eingengt werden. Dabei verfärbte sich die Lösung tief schwarz, das ausfallende Norbornen-CO-Copolymere konnte jedoch fast farblos abfiltriert werden.

Die bei den beschriebenen Versuchen entstandenen Norbornen-CO-Copolymeren sind sehr gut und rückstandslos in Toluol löslich. Die Löslichkeit steigt in der Reihe Pentan < Methanol < Ethanol < Toluol an. In der Reaktionslösung (Methanol, Norbornen und etwas Toluol) bleibt nach Abbruch der Polymerisation ein Teil der Copolymeren bei RT in Lösung und muss durch abkühlen oder einrotieren gefällt werden. Allerdings konnten weder in Toluol noch in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol verwertbare ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, obwohl sich die Probe augenscheinlich löste. Die Ursache hierfür konnte nicht festgestellt werden. Deshalb wurden IR- und Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt.

Die Versuche h und i zeigen, dass die Art und der Zeitpunkt des Kontaktes der Palladium-Spezies mit p-Benzochinon einen Einfluss auf die CO-Aktivität haben. Die Gesamtaktivitäten dieser Versuche sind nicht direkt mit den anderen vergleichbar, da die Reaktion erst abgebrochen wurde, nachdem der CO-Verbrauch schon stark abgefallen war.

Die Intensität der Carbonylbanden im IR-Spektrum des bei Versuch e aus der Reaktionslösung ausgefallenen Copolymers (Abb. 3-37 oben) ist wesentlich geringer als bei den Versuchen im „Batchautoklaven“ ohne (Abb. 3-26) und mit (Abb. 3-35) p-Benzochinon. Die Keton-Bande bei 1707 cm^{-1} ist von wesentlich geringerer Intensität, während die γ -Lacton-Bande bei 1785 cm^{-1} an Intensität zugenommen hat. Noch größer sind die Unterschiede bei dem durch Zugabe von H_2O gefällten Copolymeren (Abb. 3-37 unten). Hier sind die Banden im Ketonbereich in der Summe sehr intensiv; die γ -Lacton-Bande ist sogar intensiver als die Ketonbande. Die als Ester-Gruppe interpretierte Bande bei 1737 cm^{-1} ist ebenfalls sehr stark. Die hohe Häufigkeit der Ester- und γ -Lacton-Endgruppen lässt auf niedrige Molmassen schließen.

Diese Ergebnisse werden von den Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren weitestgehend bestätigt (Abb. 3-38). Das Spektrum des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Copolymeren zeigt im Vergleich mit den

Versuchen im „Batchautoklaven“ (Abb. 3-27, Abb. 3-36) einen deutlichen Anstieg des Gehaltes an Spiroketal-Strukturen (117 ppm) und einen Abfall des Vorkommens von Ketonfunktionen (208 ppm). Darüber hinaus zeigen sich Unterschiede im Bereich des Norbornangerüsts (75-20 ppm). Der γ -Lacton-Anteil ist, anders als aus dem IR-Spektrum geschlossen, nicht wesentlich gestiegen.

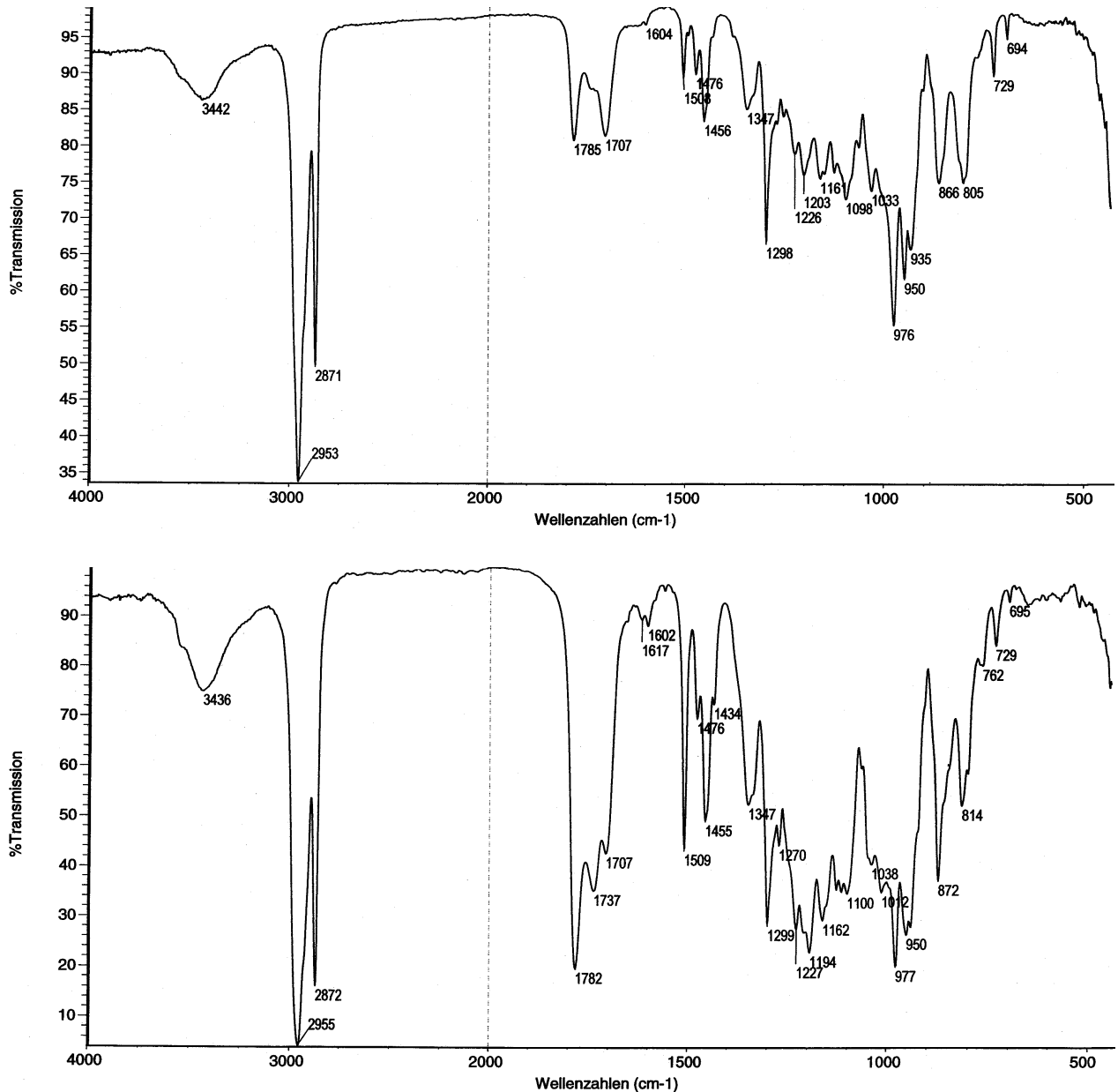


Abb. 3-37 IR-Spektrum des bei Versuch e aus der Reaktionslösung ausgefallenen (oben) und durch Zugabe von H₂O gefällten (unten) Norbornen-CO-Copolymeren.

Norbornen-CO-Copolymerisation

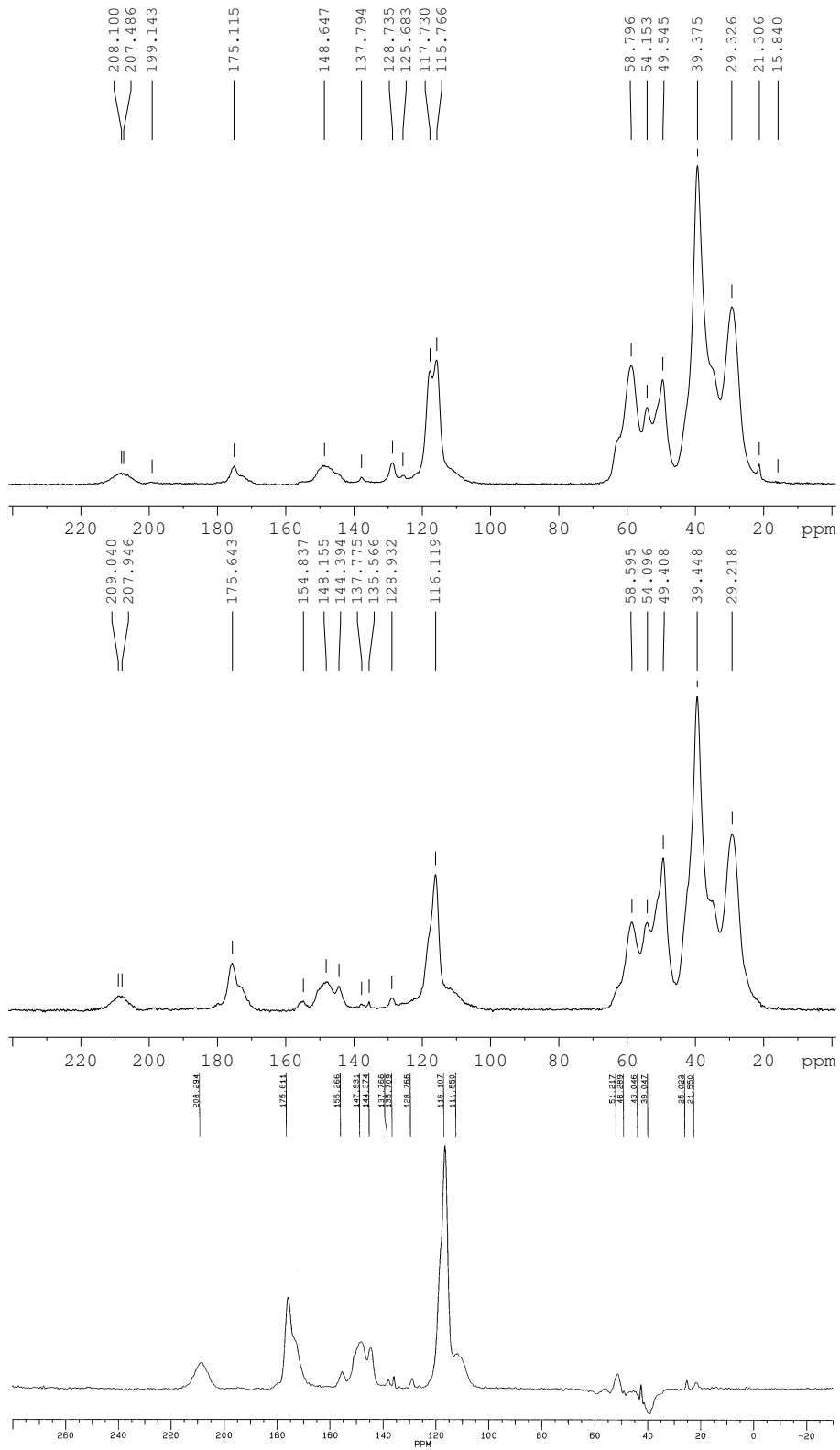


Abb. 3-38 Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum des aus der Reaktionslösung ausgefallenen (oben) und mit H_2O gefällten (mitte CP/MAS; unten NQS) Norbornen-CO-Copolymeren aus Versuch e.

Die mit Wasser aus der Reaktionslösung gefällte Fraktion zeigt einen höheren γ -Lacton-Anteil als die in der Reaktionslösung unlösliche Fraktion. Darüber hinaus ist die Aufspaltung des Peaks bei 166 ppm (Spiroketal-Strukturen) und die Intensitätsverteilung im Bereich des Norbornangerüsts unterschiedlich. Im NQS Spektrum sieht man erstmals einen Nachweis für Methylester-Endgruppen (Abb. 3-38 unten). Die Intensität des Peaks ist jedoch relativ gering im Vergleich zu den Peaks der beiden anderen Endgruppen (γ -Lacton bei ~ 175 ppm und Doppelbindung bei ~ 150 ppm). Dies steht im Widerspruch zu der starken Bande bei 1737 cm^{-1} im IR-Spektrum, die als Methylester-Endgruppen interpretiert wurde. Anders als bei CO-Copolymerisationen mit anderen Olefinen [48], [49], [42] und anders als in der Literatur für die Norbornen-CO-Co- [68] und Terpolymerisation [78], wie auch für die Norbornadien-CO-Copolymerisation [51] gefolgert, scheint die Ester-Gruppe als Endgruppe, auch in Methanol als Lösungsmittel, keine große Rolle zu spielen.

Das Festkörper-NMR-Spektrum des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Copolymeren des Versuchs f (Abb. 3-39 oben), gleicht dem des Versuchs e. Weder in den Intensitäten noch in den Aufspaltungen und chemischen Verschiebungen sind große Unterschiede festzustellen. Das NQS-Spektrum zeigt nochmals, dass die Methylester-Endgruppe im Gegensatz zur γ -Lacton-Endgruppe keine Rolle spielt.

Das bei Versuch k in Chloroform als Lösungsmittel entstehende Copolymere weist ein deutlich anderes Festkörper-NMR-Spektrum (Abb. 3-40 oben) auf, als das ansonsten bei gleichen Reaktionsbedingungen hergestellte Copolymere aus Versuch f. Der Anteil der Keton-Komponente (209 ppm) ist wesentlich höher und die Spiroketal-Strukturen (116 ppm) sind nicht mehr die dominierende Komponente. Auch im Bereich des Norbornangerüsts (65-20 ppm) zeigen sich deutliche Unterschiede; die Aufspaltung, die relativen Intensitäten und die chemischen Verschiebungen sind unterschiedlich. Die chemischen Verschiebungen stimmen weitestgehend mit denen der aus den Versuchen im „Batchautoklaven“ (Versuche II und IV) gewonnenen Norbornen-CO-Copolymeren (Abb. 3-27, Abb. 3-36) überein. Die Aufspaltung im Bereich des Norbornangerüsts ist sehr ähnlich der Aufspaltung der Copolymere aus Versuch II. Zusammenfassend kann man feststellen, dass im 1L-Reaktor mit kontinuierlicher Monomergaszuführung in Chloroform als Lösungsmittel ähnliche Produkte entstehen wie im „Batchautoklaven“.

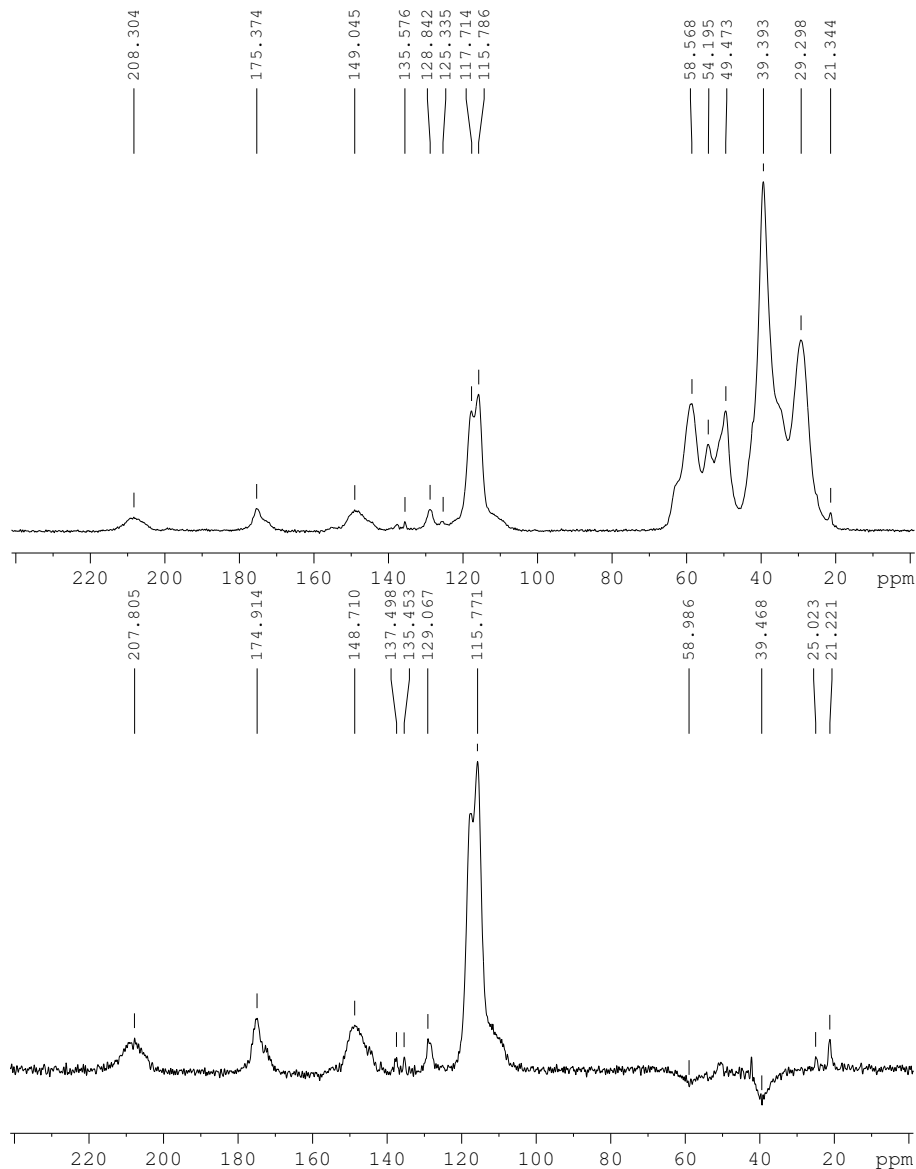


Abb. 3-39 Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Norbornen-CO-Copolymeren aus Versuch f (oben); (unten) NQS-Spektrum.

Man muss jedoch beachten, dass die Sättigungskonzentration von CO in Chloroform bei gleichem Druck deutlich von der Sättigungskonzentration in Methanol abweicht. Deshalb sind die Reaktionsbedingungen nicht nur hinsichtlich der Polarität, des Dampfdrucks und des Löslichkeitsverhaltens des Lösungsmittels unterschiedlich, sondern auch die CO-Konzentration und die Löslichkeit des entstehenden Copolymeren. Die Wahl des Lösungsmittels hat damit einen großen Einfluss auf das entstehende Produkt. Aufgrund der leichten Resorbierbarkeit durch die Haut, der hepatotoxischen Wirkung, des leider ubiquitären Auftretens und des schädigenden Einflusses auf die Stratosphäre sollte man in der Verwendung chlorierter Lösungsmittel jedoch äußerst zurückhaltend sein.

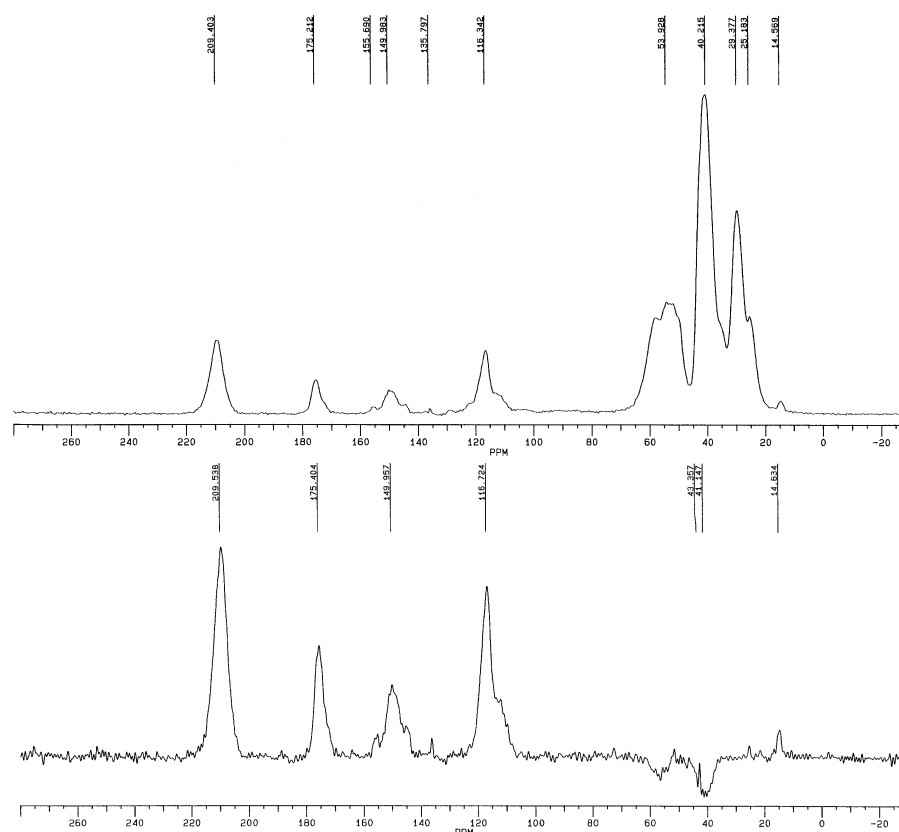


Abb. 3-40 Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum des Norbornen-CO-Copolymeren aus Versuch f (oben); (unten) NQS-Spektrum

3.5.1 Zusammenfassung

Durch die nun eröffnete Möglichkeit des „in-situ“ Starts der Copolymerisation nach der Sättigung der Reaktionslösung mit CO ist eine Grundvoraussetzung erfüllt, um die Kinetik der Copolymerisation vom Beginn der Reaktion an verfolgen zu können.

Daneben konnten noch Erkenntnisse zum Einfluss des Lösungsmittels und unterschiedlicher Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung gewonnen werden. So gelingt die Copolymerisation ohne p-Benzochinon im 1L-Autoklaven nicht oder nur mit sehr geringer Aktivität. Auch konnte gezeigt werden, dass im 1L-Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr der Anteil der entstehenden Spiroketal-Strukturen wesentlich größer ist als mit dem gleichen Katalysatorsystem im „Batchautoklaven“ ohne Monomergaszufuhr. Der Einsatz von Chloroform als Lösungsmittel führte andererseits zu Copolymeren mit ähnlicher Zusammensetzung wie die im „Batchautoklaven“ erhaltenen Produkte.

Durch die Analyse der Festkörper-NMR-Spektren konnte schließlich verifiziert werden, dass anders als in der Literatur berichtet Ester-Endgruppen kaum vorkommen.

3.6 Quantitativer Vergleich der Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren

Da die Abhängigkeit der Produktstruktur von den Reaktionsbedingungen von großer Wichtigkeit ist, wurden die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der entstehenden Copolymere quantitativ ausgewertet. Tab. 3-8 zeigt die Integrale der markierten Kohlenstoffatome. Um sicherzustellen, dass die Integrale stichhaltig sind, wurden Spektren mit hohen Scanzahlen aufgenommen (10000 bis 33000 scans). Bei ausgewählten Proben wurde zusätzlich die sogenannte Kontaktzeit (D5) von 2 ms bis 5 ms variiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Integrale sich wenig ändern und somit die Messparameter für diese Verbindungen sehr gut einsetzbar sind. Trotzdem sind die ermittelten Integrale aufgrund der verwendeten Methode des Polarisationsstranfers von den Protonen der Umgebung auf die ¹³C-Kerne (Cross polarisation) mit Vorsicht zu interpretieren. Die Kohlestoffatome mit verschiedener Umgebung haben auch unterschiedliche Sensitivitäten hinsichtlich des Polarisationsstransfer und damit hinsichtlich der gemessenen Integrale ihrer Resonanzen. Zusätzlich wurden zwar Seitenbänder durch die Verwendung von TOSS-Pulsprogrammen vermieden, dies gelingt jedoch nicht immer vollständig, so dass dies eine weitere Fehlerquelle darstellt.

Da die Resonanz des Spiroatoms bei 117 ppm mit der Resonanz eines ¹³C-Kerns der endständigen Doppelbindung bei 113 ppm überlagert (s. Kap. 3.4.1), wurde das Integral der Resonanz bei 149 ppm vom Integral bei 117 ppm abgezogen. Das Integral der Ketongruppe (209 ppm) wurde gleich eins gesetzt und die übrigen Integrale relativ zum Integral der Ketongruppe bestimmt (Tab. 3-8).

Betrachtet man zunächst das Verhältnis zwischen dem Norbornengerüst und der Ketongruppe, so fällt auf, dass das aus Versuch II („Batchautoklav“, kein BzCh) resultierende Copolymere nahezu (8,1:1) das ideale Verhältnis (7:1) eines alternierenden Norbornen-CO-Copolymeren aufweist. Alle anderen Versuche weichen davon ab. Versuch IV („Batchautoklav“, mit BzCh) zeigt ein Verhältnis von 17,7:1, während alle anderen Versuch in Methanol ein wesentlich höheres Verhältnis ergeben. Die Copolymere des Versuchs k haben von allen Versuchen im 1L-Stahlautoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr das niedrigste Verhältnis (12,4:1) zwischen

Norbornangerüst und der Ketongruppe. Bei diesem Versuch wurde in Chloroform als Lösungsmittel gearbeitet. Die aus der Reaktionslösung ausgefallenen Copolymere der Versuche e und f zeigen ein Verhältnis von ca. 70:1, während das durch Zugabe von Wasser gefällte Produkt von Versuch f ein noch höheres Verhältnis aufweist.

Nr.	Lösungsmittel						Norbornangerüst I_N
		BzCh	$I_{149.4}$	$I_{116.9}$	$I_{175.0}$	$I_{175.0}$	
II	50ml MeOH		1,0	0,1	0,1	0,1	8,1
IV	50ml MeOH	x	1,0	0,2	0,5	1,5	17,7
e	455 ml MeOH	x	1,0	1,0	2,0	7,2	75
e ¹	455 ml MeOH	x	1,0	2,5	2,5	5,0	135
f	455 ml MeOH	x	1,0	1,3	1,9	7,6	70
k ²	4ml MeOH + 450ml CHCl ₃	x	1,0	0,3	0,3	0,5	12,4

Tab. 3-8 Integrale aus Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren einiger bisher synthetisierter Norbornen-CO-Copolymere; Integrale relativ zur Ketongruppe ($I_{\text{Keton}}=1$); das Integral der Doppelbindung (149,4 ppm) wurde vom Integral bei 116,9 ppm abgezogen, da der Peak des 2. C-Atoms der Doppelbindung (113 ppm) diesen überlagert (s. a. Kap. 3.4.1); ¹ mit H₂O gefällte Fraktion; ² man beachte die andere Sättigungskonzentration von CO als bei den Versuchen in Methanol; Nummerierung / Bedingungen s. Tab. 3-4 bis Tab. 3-6; X: es wurde p-Benzochinon zugesetzt

Summiert man die Integrale der Spiro- und Ketonkohlenstoffatome, so müsste das Verhältnis zwischen dem Integral des Norbornangerüsts und dieser Summe bei einem alternierenden Norbornen-CO-Copolymeren jeweils 7:1 betragen. Diese Quotienten werden in Tab. 3-9 (linke Spalte) aufgeführt. Bei den Versuchen im „Batchautoklaven“ (II und IV) liegt das erwartete Verhältnis von 7:1 vor. Demnach liegt ein ideal alternierendes Norbornen-CO-Copolymer vor, auch wenn es nach den Analysen der NMR-Spektren kein vollständig alternierendes Norbornen-Polyketon-Copolymer (Abb. 3-27) ist.

Auch die Integrale aus den Versuchen e, f und k kommen diesem Verhältnis sehr nahe, wenn man die Messfehler bei der Integralbestimmung von Festkörperspektren von Polymeren in Betracht zieht. Bei dem mit H₂O aus der Reaktionslösung von Versuch e gefällten Produkt nimmt der Quotient jedoch einen weit höheren Wert an. Deshalb muss man unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse davon ausgehen, dass es sich dabei nicht um ein rein alternierendes Copolymer handelt.

Nr.	BzCh	I_N / $I_{\text{Spiro}} + I_{\text{Keton}}$	I_N / $I_{175\text{ppm}} + I_{\text{DoBi}}$
II		7,2	44,6
IV	x	7,1	25,3
e	x	9,1	25,0
e ¹	x	22,5	27,0
f	x	8,1	22,2
k ²	x	8,1	20,3

Tab. 3-9 Abschätzungen mit Integralen von Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren einiger bisher synthetisierter Norbornen-CO-Copolymere; I_N =Norbornangerüst, I_{Spiro} =Spiroatom, I_{Keton} =Ketonkohlenstoff, $I_{175\text{ppm}}$ =Lacton und Methylester, I_{DoBi} =Doppelbindung (149,4 ppm); ¹ mit H₂O gefällt; ² andere Sättigungskonzentration von CO; x: p-Benzochinon eingesetzt.

Teilt man das Integral des Norbornangerüsts durch die Summe der Integrale der Lacton- und Methylester-Endgruppen bei 175 ppm und der Doppelbindung bei 149,4 ppm, so erhält man ein Maß für die Molmasse, wenn man davon ausgeht, dass dies die einzigen vorkommenden Endgruppen sind (Tab. 3-9 rechte Spalte). Je höher dieser Wert, desto höher ist demnach auch die Molmasse. Eigentlich könnte man damit sogar die genauen Molmassen der Copolymere bestimmen. Da jedoch die genaue Struktur der Copolymeren noch nicht bekannt ist und die aufgrund der Messmethode entstehenden Messfehler nicht abzuschätzen sind, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. Geht man aber davon aus, dass die Struktur der Copolymeren aus den einzelnen Versuchen sich nicht deutlich unterscheidet, so sollte der Quotient der Integrale von Lacton- plus Methylester-Endgruppe und der Doppelbindung die Molmassen der Copolymere relativ zueinander wiedergeben.

Demnach hätte das Copolymer aus Versuch II deutlich die höchste mittlere Molmasse, während die anderen Produkte niedrigere und untereinander ähnliche Werte aufweisen. Das mit H₂O gefällte Copolymer von Versuch e würde sogar eine höhere Molmasse aufweisen, als das in der Reaktionslösung unlösliche. Auch hätte demnach das Austauschen des Lösungsmittels bei Versuch k zwar große Auswirkungen auf die

Produktstruktur, aber nur einen sehr geringen Einfluss auf die mittlere Molmasse.

Diese Erkenntnisse deuten an, dass der gebildete Quotient die tatsächlichen Molmassenunterschiede zwischen den untersuchten Proben nicht wiedergibt. Anscheinend sind die hierbei gemachten Voraussetzungen wie eine gleichbleibende Copolymerstruktur oder die Erfassung aller vorkommenden Endgruppen nicht erfüllt. Eine weitere Fehlerquelle könnte in der unterschiedlichen Beweglichkeit der Endgruppen liegen. Da sehr bewegliche Moleküle durch den Polarisationsstransfer schlechter erfasst werden, müssten zur Verifizierung der Integrale zumindest stichprobenartig Spektren ohne CP (cross-polarisation) gemessen werden. Da dadurch die mit CP schon teilweise bei bis zu 3 Tagen liegenden Messzeiten noch länger würden (ohne CP: viel längere Relaxationszeiten = längere Messzeiten, geringere Empfindlichkeit = höhere Scanzahl) wurde auf diese Messungen verzichtet.

3.6.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es konnte plausibel dargelegt werden, dass die Molmassen nicht durch die quantitative Auswertung der Festkörper-NMR-Spektren abgeschätzt werden können. Entweder liegt dies an der Messmethode an sich (cross-polarization) oder aber an der von Probe zu Probe unterschiedlichen Copolymerstruktur.

Durch die quantitative Auswertung konnte jedoch gezeigt werden, dass alle untersuchten Norbornen-CO-Copolymeren durch alternierende Insertion entstanden sind. Einzige Ausnahme ist das mit H₂O aus der Reaktionslösung von Versuch e gefällte Copolymere. Es konnte auch gezeigt werden, dass nicht alle alternierenden Copolymere auch Polyketone sind. So ist als einziges das im „Batchautoklaven“ ohne Zusatz von p-Benzochinon erhaltene Copolymere auch ein annähernd reines Polyketon. Alle anderen Copolymeren weisen mehr oder weniger große Anteile von Polyspiroketal-Strukturen auf.

3.7 Untersuchung des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure/ p-Benzochinon in der Norbornen-CO-Copolymerisation

3.7.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Kinetik der Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem bereits in Kapitel 3.4 verwendeten Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon untersucht (Abb. 3-41). Die Reaktionen wurden dabei analog Versuch e) in Kapitel 3.5 durchgeführt. Es wurde das p-Benzochinon mit dem Norbornen in der Reaktionslösung vorgelegt, temperiert und mit CO gesättigt. Die weiteren Komponenten wurden in 3 ml Methanol gelöst, ca. 30 min gerührt und anschließend in das Injektionssystem überführt. Die Reaktion wurde, falls nicht anders angegeben, unmittelbar nach dem charakteristischen rapiden Abfallen (s. Kap. 3.7.3) des CO-Verbrauchs und damit der Gesamtaktivität durch Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und Ablassen des CO-Überdrucks abgebrochen. Der Umsatz von Norbornen lag teilweise beträchtlich über 10 %, weshalb nicht mehr stationäre Bedingungen herrschten. Wie sich jedoch zeigen sollte, wird die Kinetik der Reaktion davon kaum beeinflusst. Der entstehende Niederschlag wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, gewaschen und getrocknet (im Folgenden Ausbeute A genannt). Die Reaktionslösung wurde bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefällt und der entstehende Niederschlag abfiltriert, kalt gewaschen und getrocknet (Ausbeute B). Die CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden am Maximum des CO-Durchflusses, die Gesamtaktivität durch die Ausbeute und der CO-Verbrauch durch Integration der Durchflusskurve ermittelt.

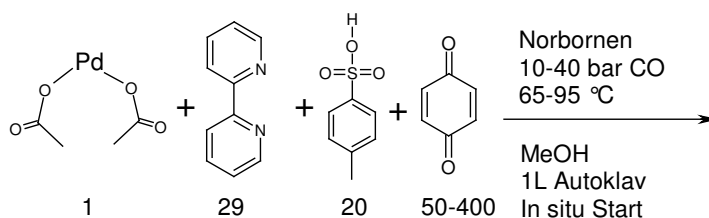


Abb. 3-41 Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon mit den Bereichen der variierten Reaktionsbedingungen.

Um einen Bezugspunkt für Vergleiche zwischen den einzelnen Messreihen zu erhalten und um die Zahl der jeweils variierten Parameter zu minimieren, wurden im Folgenden die Versuchsbedingungen für ein Bezugssystem festgelegt. Dazu wurden die Versuchsbedingungen von Versuch f (Kap. 3.5) herangezogen.

Die Bezugsbedingungen sind daher:

$$p(\text{CO}) = 31 \text{ bar} \quad ([\text{CO}] = 0,2 \text{ mol/L}) ; [\text{Norbornen}] = 0,76 \text{ mol/L} ; \\ [\text{Pd}] = 0,11 \text{ mmol} ; [\text{Pd}]:[\text{Bipy}]:[\text{pTsOH}]:[\text{BzCh}] = 1:29:20:190 ; \\ T_P = 85 \text{ }^\circ\text{C} ; \text{ in Methanol} ; V_{\text{Lsg}} = 0,5 \text{ L}$$

In den folgenden Versuchsreihen werden jeweils nur Unterschiede zu den Bezugsbedingungen angegeben.

3.7.2 Vorbereitungen zur Durchführung der kinetischen Messungen

3.7.2.1 Bestimmung der CO-Sättigungskonzentration in der verwendeten Reaktionslösung

Maßgeblich für die Untersuchung der Kinetik einer Reaktion ist die Kenntnis der Konzentrationen der Reaktanden. Deshalb wurde die Sättigungskonzentration von Kohlenmonoxid in der verwendeten Reaktionslösung bestimmt.

T / °C	57,5	59,7	60,1	65,3	70,1	75,0	84,7	94,7
p / bar	0,68	0,75	0,76	0,97	1,19	1,44	2,02	2,78

Tab. 3-10 Dampfdruck der Reaktionslösung (450 ml MeOH ; 50 ml Norbornen-Lsg. in Toluol, [N]=7,728 mol/L ; 2,25g 1,4-Benzochinon ; 0,3 bar Argon-Überdruck auf Reaktor vor dem Temperieren wie bei Durchführung der Reaktion).

Dies wird jedoch durch den erheblichen Dampfdruck der Reaktionslösung bei den verwendeten Polymerisationstemperaturen erschwert. Deshalb musste zunächst der Dampfdruck der Reaktionslösung bestimmt werden (Tab. 3-1,

Abb. 3-42). Der Dampfdruck liegt bei 84,7 °C schon bei über 2 bar und macht bei der Verwendung von CO-Drücken von 10-40 bar schon einen erheblichen Anteil aus. Bei den folgenden Untersuchungen wurde deshalb der Dampfdruck der Reaktionslösung bei der Bestimmung der CO-Konzentration in der Lösung berücksichtigt.

Abb. 3-43 und Abb. 3-44 zeigen die Druck und Temperaturabhängigkeit der CO-Konzentration in der Reaktionslösung. Für die Druckabhängigkeit erhält man im Arbeitsbereich eine lineare Funktion (Abb. 3-43). Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von CO ist gering (Abb. 3-44). Auch hier kann man innerhalb des Arbeitsbereiches linear interpolieren.

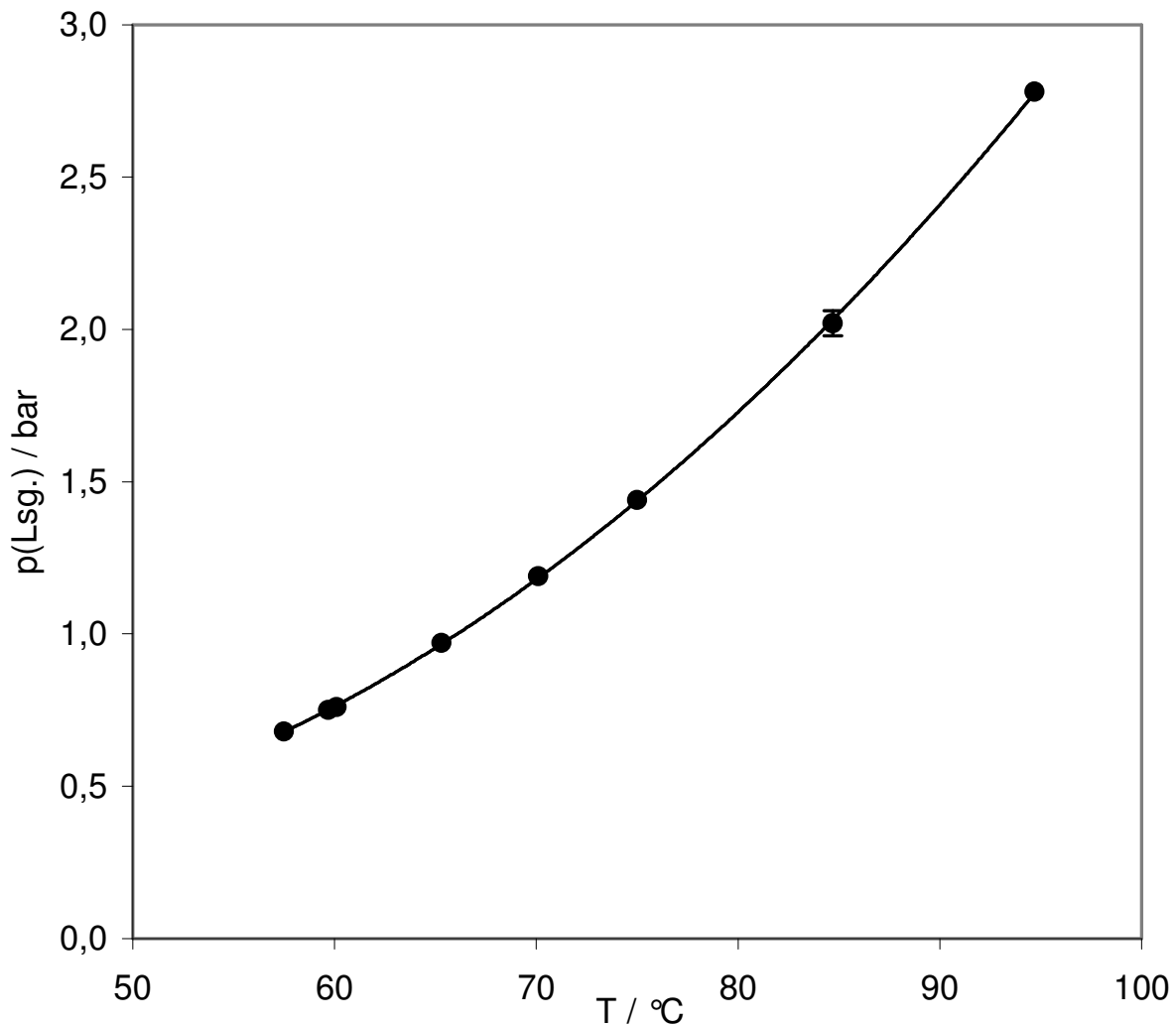


Abb. 3-42 Auftragung des Dampfdrucks der Reaktionslösung (450 ml MeOH; 50 ml Norbornen-Lsg. in Toluol, $[N] = 7,728 \text{ mol/L}$) gegen die Temperatur; Ausgleichspolynom: $p(\text{Lsg.}) = 6,615 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,432 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,040$; $R=0,999$

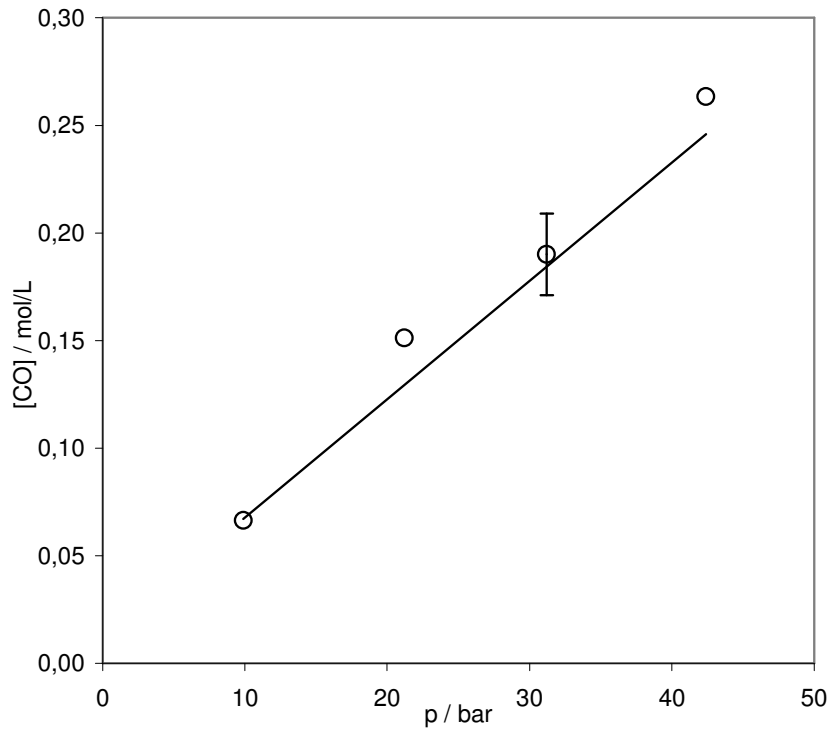


Abb. 3-43 Auftragung der Sättigungskonzentration von Kohlenmonoxid in der Reaktionslösung (450 ml MeOH; 50 ml Norbornen-Lsg. in Toluol $[N] = 7,728 \text{ mol/L}$) gegen den Kohlenmonoxid-Druck über der Reaktionslösung; $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; Ausgleichsgerade: $[CO] = 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot p(CO) + 0,0126$; $R = 0,925$

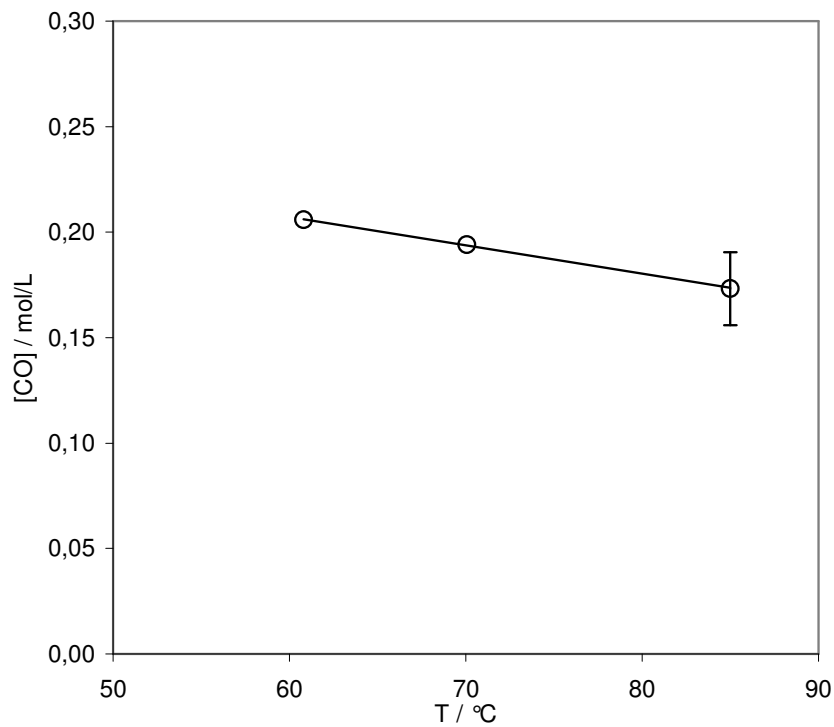


Abb. 3-44 Auftragung der Sättigungskonzentration von Kohlenmonoxid in der Reaktionslösung (450 ml MeOH; 50 ml Norbornen-Lsg. in Toluol $[N] = 7,728 \text{ mol/L}$) gegen die Temperatur; $p(CO) = 30,8 - 31,3 \text{ bar}$; Ausgleichsgerade: $[CO] = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,2876$; $R = 0,842$

3.7.2.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Kinetik des verwendeten Katalysatorsystems

Da kinetische Daten aus den Versuchen gewonnen werden sollen, wurde die Reproduzierbarkeit der Aktivität des verwendeten Katalysatorsystems untersucht. Dazu wurden mehrere Reaktionen unter den Bezugsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 3.7.1, Abb. 3-45). Bei allen Versuchen wurde die Injektionslösung 30-35 min lang vor der Injektion gerührt.

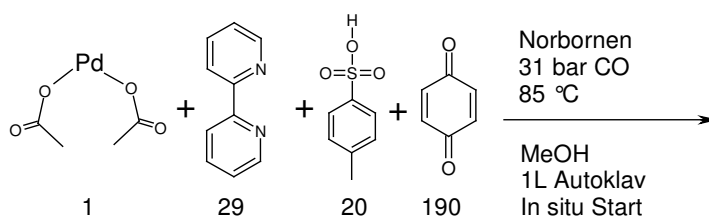


Abb. 3-45 Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon unter Bezugsbedingungen.

Tab. 3-11 und Abb. 3-46 zeigen die Ergebnisse von sechs Reproduktionsversuchen. Unter den technischen Bedingungen bei denen gearbeitet wurde und bei einem aus vier Komponenten bestehenden Katalysatorsystem kann man, von Ausreißern abgesehen (Versuch 15), die Reproduzierbarkeit als ausreichend ansehen. Aufgrund der ausführlich dargelegten Reproduktionsgenauigkeit und aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden auf die Angabe von Fehlertoleranzen in den Auftragungen verzichtet.

Nr.	A / kg Pol. pro h u. Mol	B / kg Pol. pro h u. Mol	A+B	V _p / n(Pd) 1/ Ls
9	164,0	38,6	202,7	1,72
11	160,1	31,5	191,6	1,43
12	129,5	32,9	162,4	1,43
13	156,6	23,3	179,9	1,41
14	143,4	26,5	169,9	1,41
15	210,0	37,5	247,5	1,82

Tab. 3-11 Versuche zur Reproduzierbarkeit der Reaktion; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35 °C gefällt; V_p Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO.

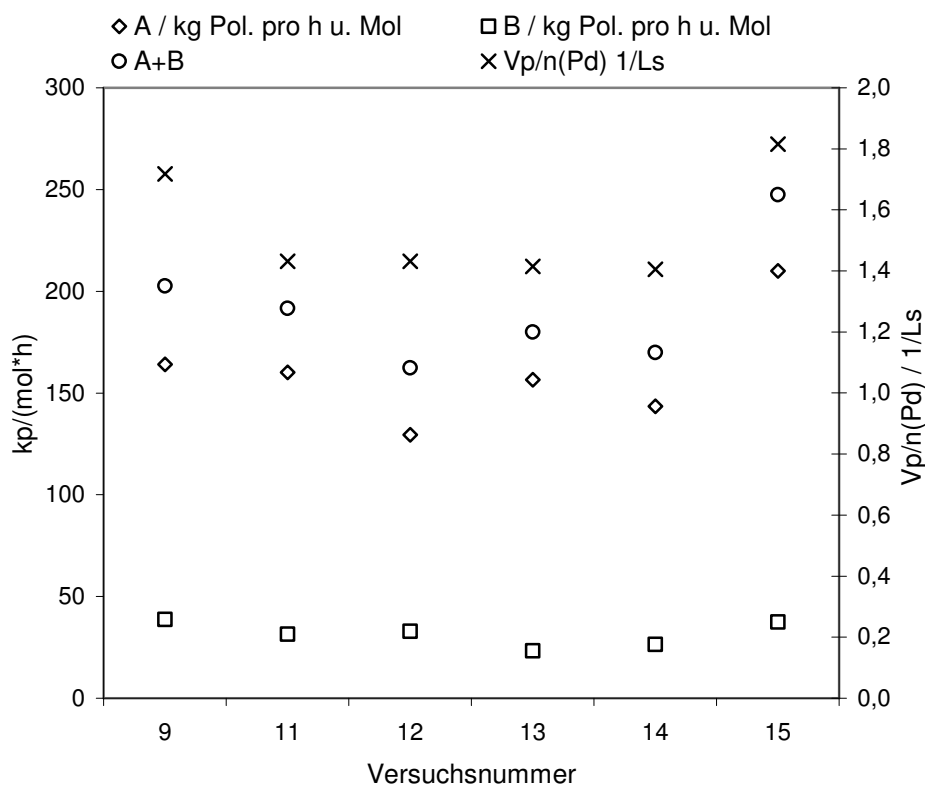


Abb. 3-46 Versuche zur Reproduzierbarkeit der Reaktion; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35 °C gefällt; V_p Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO.

3.7.2.3 Zusammenfassung

Die Messung der CO-Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem CO-Druck ist zur Bestimmung der Reaktionskinetik notwendig. Da der Dampfdruck der Reaktionslösung bei den verschiedenen verwendeten Temperaturen erheblich ist, wurde dieser bestimmt und bei der Berechnung der CO-Sättigungskonzentrationen berücksichtigt. Es zeigte sich, dass die CO-Sättigungskonzentration sehr stark vom CO-Druck, aber nur sehr wenig von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird. In beiden Fällen ist der Zusammenhang im untersuchten Wertebereich linear beschreibbar.

Da das verwendete Katalysatorsystem aus vier Komponenten besteht und deshalb recht fehleranfällig erscheint und unter technischen Bedingungen gearbeitet werden muss, wurde die Reproduzierbarkeit der Reaktionskinetik geprüft. Dies geschah erfolgreich durch den Vergleich der Aktivität und der CO-Polymerisationsgeschwindigkeit von sechs unter gleichen Bedingungen durchgeführten Copolymerisationen.

Damit sind alle Vorbedingungen erfüllt, um die Kinetik der Norbornen-CO-Copolymerisation im Folgenden detailliert zu untersuchen.

3.7.3 Reaktionsprofile des CO-Verbrauchs und Molmassen der Norbornen-CO-Copolymere

Wie bereits beschrieben (3.7.1), bricht die Aktivität reproduzierbar nach einer bestimmten Zeit ohne Eingriff von außen ab. Da dies ein bestimmendes Merkmal des hier untersuchten Katalysatorsystems darstellt, werden in diesem Kapitel die Reaktionsprofile von repräsentativ ausgewählten Reaktionen diskutiert. Die Reaktionsprofile stammen aus den in der Folge beschriebenen Reihenuntersuchungen und werden hier vorweggenommen.

Ebenfalls vorweggenommen werden die Molmassen von ausgewählten Norbornen-CO-Copolymeren aus allen im Folgenden behandelten Reihenuntersuchungen. Dies erscheint angebracht, da dadurch die Molmassen der Copolymere aus den verschiedenen Versuchsreihen in den einzelnen Kapiteln leichter miteinander verglichen werden können.

3.7.3.1 Vergleich der Reaktionsprofile des CO-Verbrauchs in der Norbornen-CO-Copolymerisation

In Tab. 3-12 sind die Reaktionsbedingungen der ausgewählten Reaktionen aufgeführt. Es wurden nur die Abweichungen von den Bezugsbedingungen angegeben. Die Reaktionsprofile entsprechen den während der Reaktion gemessenen CO-Durchflüssen.

Nr.	Beschreibung:
13	Bezugssystem: 31 bar; 85 °C, p-TsOH
16	T _p =70°C
18	T _p =90°C
25	p(CO)=19,7 bar
26	p(CO)=41,8 bar
29	CF ₃ SO ₃ H anstatt p-TsOH
31	Bipy-Pd(CF ₃ SO ₃) ₂ ; halbe Konzentration an Pd

Tab. 3-12 Auflistung der für den Vergleich ausgesuchten Versuche; die Beschreibungen geben Abweichungen der Reaktionsbedingungen vom Bezugssystem an.

Die Reaktionsprofile (Abb. 3-47 oben) zeigen sehr deutlich, dass die Reaktion sehr abrupt nach einer bestimmten und von den Reaktionsbedingungen abhängenden Zeitspanne abbricht. Betrachtet man die

Kurven genauer, so erkennt man, dass der Abbruch desto abrupter und früher eintritt, je höher der maximale CO-Durchfluss ist. Auch erkennt man, dass die Kurven mit niedrigerem maximalen Durchfluss kurz nach dem Start der Reaktion ihr Maximum erreichen und dann langsam auf ein Plateau abfallen, das sie bis zum Abbruch halten. Bei den beiden Kurven mit den höchsten Aktivitäten steigt der CO-Durchfluss schnell an und verbleibt dann bis zum Abbruch auf diesem hohen Niveau.

Die Reaktionsprofile der Druckreihe zeigen die bereits angesprochenen Charakteristika besonders deutlich (Abb. 3-47 unten). Bei 41,8 bar bleibt der CO-Durchfluss bis zum Abbruch auf konstantem Niveau, während der Fluss bei 19,7 bar und 31 bar (Bezugssystem) nach Erreichen des Maximums zunächst auf ein Plateau abfällt und erst dann plötzlich abbricht.

Bemerkenswert dabei ist, dass bei 19,7 bar die Fläche unter der Kurve am höchsten ist (ermittelt aus Integration während der Messung), also die größte Menge an CO verbraucht wurde (Tab. 3-15), die Ausbeute bei höheren Drücken aber höher war. Dies könnte allerdings an den höheren Molmassen der bei höheren Drücken hergestellten Produkte liegen. Aufgrund einer besseren Löslichkeit konnte möglicherweise bei niedrigen Drücken nur ein kleinerer Produktanteil ausgefällt werden.

Bei den Reaktionsprofilen der Temperaturreihe wiederholt sich das Bild abermals (Abb. 3-48 oben). Bei 95 °C ist der CO-Durchfluss am höchsten und ist bis zum Abbruch im Steigen begriffen. Bei niedrigeren Temperaturen ist der CO-Durchfluss nach schnellem Erreichen eines Maximums auf ein Plateau abgefallen und bricht dann ab. Dabei sinkt die Fläche unter den Kurven, also der integrale CO-Verbrauch, mit steigender Reaktionstemperatur. Dies steht im Einklang mit dem Abfall der Gesamtausbeuten.

In Abb. 3-48 unten sind die Reaktionsprofile von drei verschiedenen auf 2,2'-Bipyridin-Pd basierenden Systemen aufgetragen (Kapitel 3.7.7). Das Bezugssystem zeigt dabei den höchsten maximalen CO-Durchfluss. Jedoch ist die Pd-Konzentration des Katalysatorsystems 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-(CF₃SO₃)₂ (Versuch 31) nur halb so hoch und weist deshalb die höchste CO-Aktivität auf. Während bei den Versuchen 29 und 13 der CO-Durchfluss ein Maximum erreicht und anschließend auf ein Plateau abfällt, bleibt der CO-Durchfluss bei Versuch 31 während der gesamten Reaktionszeit nahezu konstant, bevor auch hier der eigenständige Abbruch stattfindet.

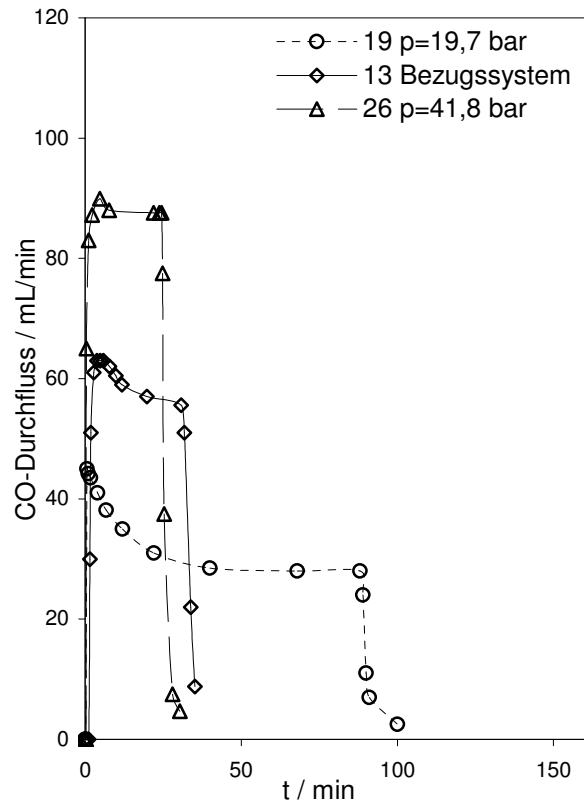
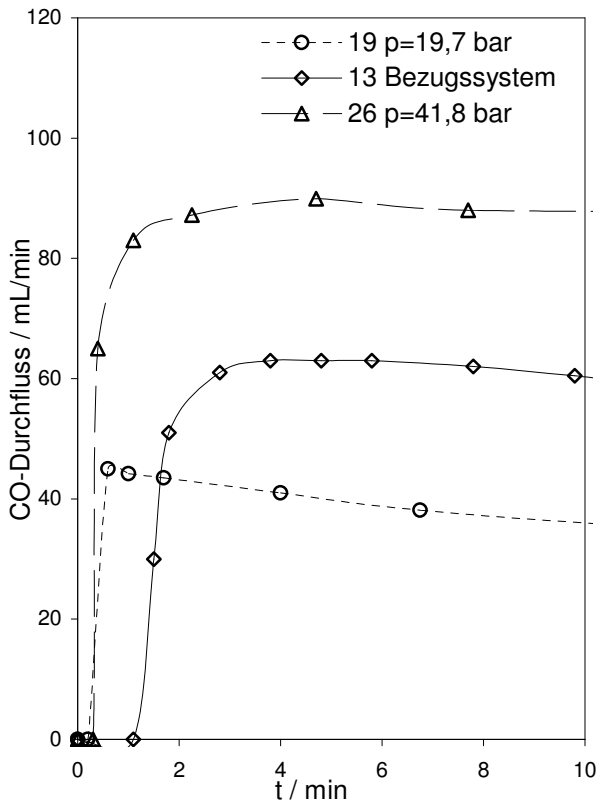
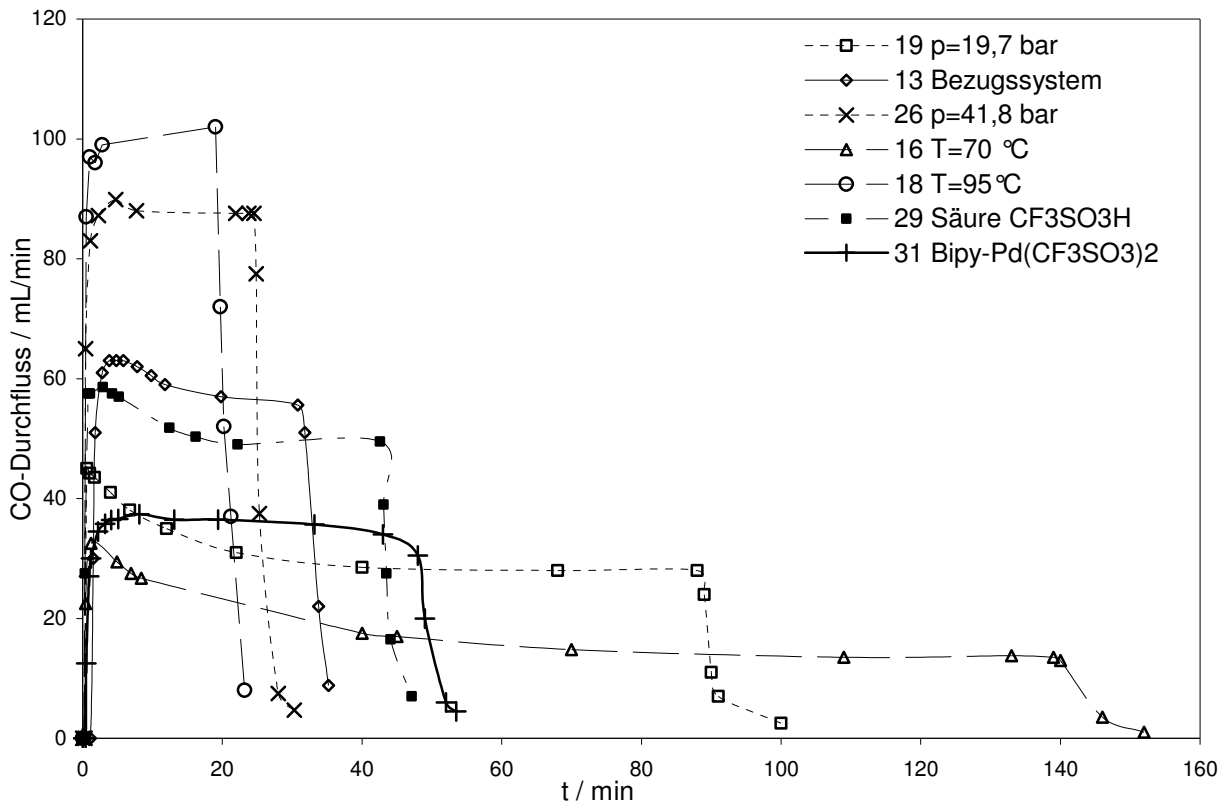


Abb. 3-47 Reaktionsprofile anhand des CO-Durchflusses; oben: alle ausgewählten Profile; unten: Druckreihe in unterschiedlicher Skalierung des Abszisse

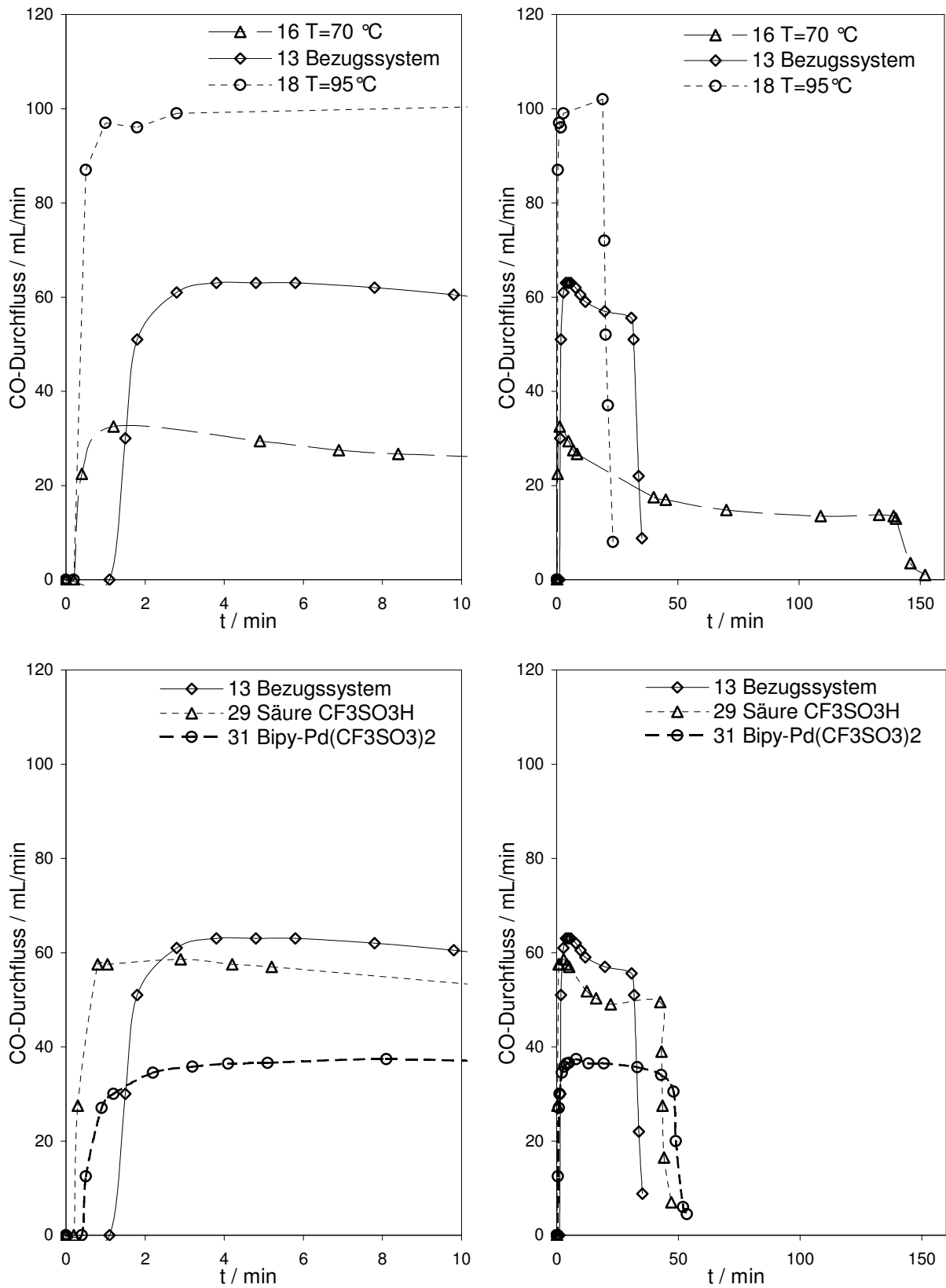


Abb. 3-48 Reaktionsprofile anhand des CO-Durchflusses; Temperaturreihe (oben) und Variation des Katalysatorsystems (unten), jeweils in unterschiedlicher Skalierung des Abszisse.

3.7.3.2 Molmassen der Norbornen-CO-Copolymere

In diesem Kapitel werden die Molmassen der Norbornen-CO-Copolymere diskutiert. Die Zahlenmittel der Molmassen wurden mittels Dampfdruckosmometrie in Toluol ermittelt. Der Polymerisationsgrad wurde aus den Molmassen ermittelt. Dabei wurde von alternierenden Norbornen-CO-Sequenzen im Copolymer ausgegangen. In Tab. 3-13 sind die Molmassen der Produkte von ausgewählten Versuchen aufgeführt. Die von den Bezugsbedingungen abweichenden Versuchsparameter sind in der Tabelle angegeben. Die Tabelle ist weiterhin durch horizontale Linien von oben nach unten in Temperatur-, p-Benzochinon- und Druckreihe unterteilt.

Nr.	a)	T _p / °C	n(BzCh) / mmol	p(CO) / bar	M _n / g/mol	P _n
20	A	65,0			1293	11
19	A	75,1			1649	13
	B	75,1			1084	9
13 [*]	A	85,2	20,0	31,0	2164	18
	B	85,2			1263	10
18	A	95,2			1877	15
	B	95,2			1270	10
23	A		5,0		5659	46
13 [*]	A	85,2	20,0	31,0	2164	18
24	A			9,4	1807	15
25	A			19,7	2190	18
13 [*]	A	95,2	20,0	31,0	2164	18
26	A			41,8	3197	26

Tab. 3-13 Molmassen bestimmt mittels Dampfdruckosmometrie; Versuchsnummern und -bedingungen angegeben, sofern von den Bezugsbedingungen (Versuch 13) abweichend; P_n: Zahlenmittel des Polymerisationsgrades (M(NB-CO) = 122,17 g/mol); a) Ausbeute A bei RT aus Reaktionslösung gefällt, Ausbeute B bei -35 °C gefällt; * Versuch 13 unter Bezugsbedingungen.

Allgemein zeigen die Untersuchungen, dass die in der Kälte gefällten Produkte immer ein deutlich niedrigeres Molekulargewicht aufweisen als die bei Raumtemperatur gefällten Copolymere.

Die ermittelten Molmassen zeigen, dass die Reaktionstemperatur nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Molekulargewichte hat.

Steigert man die Reaktionstemperatur, so steigen auch die ermittelten Molmassen. Bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 85 °C steigt das Molekulargewicht der Produkte jedoch nicht weiter.

Einen erstaunlich großen und unerwarteten Einfluss auf die Molekulargewichte hat die p-Benzochinon-Konzentration. Bei der niedrigsten eingesetzten p-Benzochinon-Konzentration (5 mmol) erhält man mittlere Molmassen von über 5000 g/mol. Dies entspricht ungefähr dem doppelten Betrag der bei Bezugsbedingungen erhaltenen Molmasse. Das eingesetzte molare Verhältnis von p-Benzochinon zu Pd beeinflusst demnach ganz entscheidend das Molekulargewicht, ohne die Struktur der Produkte wesentlich zu verändern (s. Kap. 3.7.6).

Der CO-Druck wirkt sich wiederum nicht so stark auf die Molmassen aus. Erhöht man den Druck von 9,4 bar auf 31,0 bar, so steigt das Molekulargewicht nur um 14 %. Erhöht man den Druck weiter auf 41,8 bar, so steigt das Zahlenmittel der Molmassen auf über 3000 g/mol, was einen Anstieg von 48 % bedeutet. Der Grund für diesen sprunghaften Anstieg ist nicht erkennbar. Weder bei den Ausbeuten und Gesamtaktivitäten, noch bei den CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten tritt ein vergleichbarer Sprung auf (s. Kap. 3.7.5).

3.7.3.3 Zusammenfassung

Die abgebildeten CO-Reaktionsprofile zeigen deutlich das abrupte Abbrechen der Reaktion nach einer von den Reaktionsbedingungen abhängenden Zeitspanne. Die Reaktionszeit bis zum selbständigen Abbruch scheint dabei vom Durchfluss abzuhängen. Je höher der Durchfluss und damit die Aktivität, desto früher tritt auch der Abbruch ein. Die Reaktionszeit scheint daher vom Verbrauch einer Komponente im Reaktionsgemisch abzuhängen. Zusätzlich scheint die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Verbrauchs von der CO-Polymerisationsgeschwindigkeit abhängig zu sein. Dabei ist die einzige Komponente des Katalysatorsystems, die offensichtlich während der Reaktion verbraucht wird, das Oxidationsreagenz p-Benzochinon (s. Kap. 3.1.2).

Bei den Molmassen der Copolymere überrascht vor allem der große Einfluss der p-Benzochinon-Konzentration. Bei der niedrigsten eingesetzten Konzentration ist das Molekulargewicht der Copolymeren mehr als doppelt so groß als beim Bezugssystem. Alle anderen Versuchsbedingungen haben einen wesentlich geringeren Einfluss auf die entstehenden Molmassen.

3.7.4 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Katalysatorsystems

Um die Aktivierungsenergie für die CO-Insertion zu bestimmen und den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produkteigenschaften zu untersuchen wurde eine Temperaturreihe (Tab. 3-14) unter Bezugsbedingungen (s. Kap. 3.7.1) durchgeführt. Die CO-Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_p wurde aus dem CO-Durchfluss pro Minute ermittelt. Der CO-Verbrauch $n(\text{CO})$ der Reaktion wurde durch Integration der CO-Durchflusskurve ermittelt. Die Reaktionszeit t_p entspricht der Zeitspanne vom Start bis zum selbstständigen Abbruch der Reaktion.

Dabei steigt die maximale CO-Bruttoreaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionstemperatur an, während der Abbruch der Reaktion bei hohen Temperaturen deutlich früher eintritt (s. Kap. 3.7.3.1). Die aus den Ausbeuten A und B bestimmten Aktivitäten steigen ebenfalls mit der Reaktionstemperatur an.

Die Aktivitäten steigen erwartungsgemäß exponentiell mit der Reaktionstemperatur an (Abb. 3-49, Abb. 3-50). Dies kann sowohl bei der CO-Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als auch bei der Gesamtaktivität A+B beobachtet werden. Die Ausbeute A (bei Raumtemperatur unlösliches Produkt), die Gesamtausbeute und der CO-Verbrauch $n(\text{CO})$ sinken jedoch mit steigender Temperatur, während die Ausbeute B (lösliches Produkt) steigt (Tab. 3-14). Es entsteht also ein höherer Anteil an löslichem Produkt (Ausbeute B). Die sinkende Ausbeute A kann man nicht mit fallenden Molmassen erklären; die Molmassen der Ausbeute A steigen bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 65 °C auf 85 °C (Kap. 3.7.3.2). Das Sinken der Gesamtausbeute und des CO-Verbrauchs $n(\text{CO})$ mit steigender Temperatur muss mit der Tatsache zusammenhängen, dass der selbstständige Abbruch der Reaktion bei höheren Temperaturen nach einer deutlich kürzeren Zeitspanne eintritt als bei niedrigeren Temperaturen. Die Gesamtaktivität steigt zwar deutlich mit steigender Reaktionstemperatur, dies kann aber anscheinend nicht die kürzere Reaktionszeit ausgleichen. Erklärbar wäre dieses Verhalten durch einen mit steigender Temperatur schnelleren p-Benzochinon-Verbrauch. Der Grund für das Ansteigen der Ausbeute B ist möglicherweise eine Änderung der Löslichkeit der Copolymeren in der Reaktionslösung aufgrund der sich ändernden Produktzusammensetzung (Abb. 3-52).

Nr.	$T_p / ^\circ\text{C}$	$V_p / n(\text{Pd}) / 1/\text{Ls}$	t_p / min	Ausb. A / g	Ausb. B / g	A kg/ mol Pd*h	B kg/ mol Pd*h	A+B	n(CO) / mol
20	65,0	0,63	269	14,06	1,69	30,2	3,6	33,8	0,183
16	70,3	0,72	158	12,46	1,80	44,6	6,4	51,1	0,164
19	75,1	0,83	118	14,17	1,89	69,3	9,2	78,5	0,184
14	85,1	1,41	36,2	9,17	1,69	143,4	26,5	169,9	0,137
13	85,2	1,41	34,5	9,45	1,41	156,6	23,3	179,9	0,131
18	95,2	2,20	24	9,61	2,46	226,6	58,0	284,6	0,111

Tab. 3-14 Temperaturreihe; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35°C gefällt; V_p : Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO; n(CO) : integraler CO-Verbrauch über die gesamte Reaktionszeit in Mol.

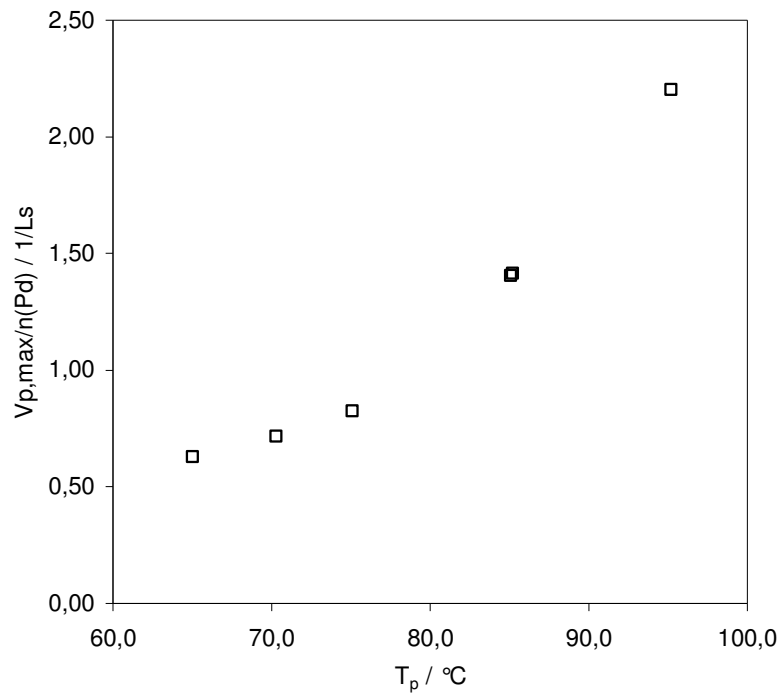


Abb. 3-49 Temperaturreihe, aufgetragen wurde die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO gegen die Reaktionstemperatur.

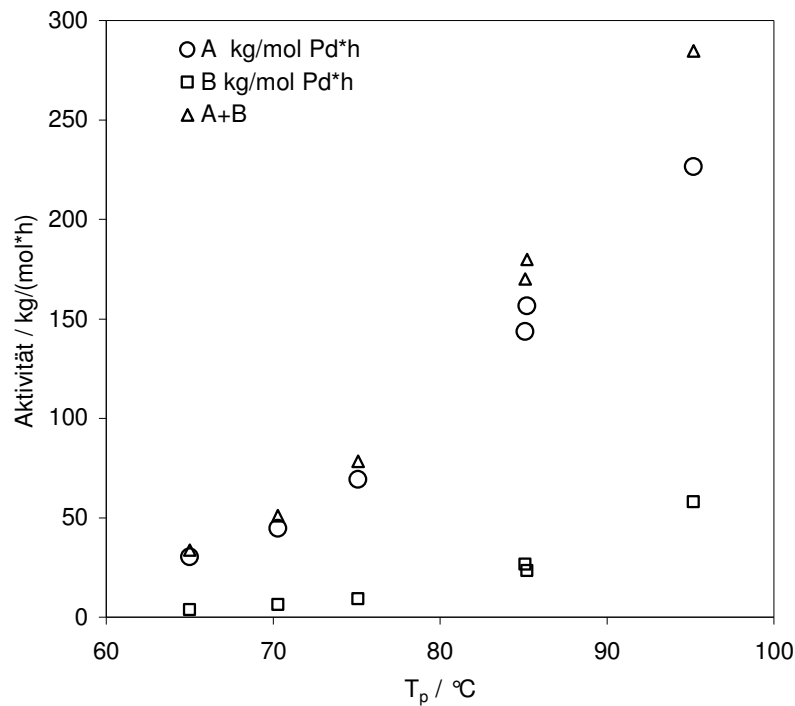


Abb. 3-50 Temperaturreihe, aufgetragen wurde die Gesamtaktivität gegen die Reaktionstemperatur; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35 °C gefällt.

Mit den experimentellen Daten der CO-Bruttoreaktionsgeschwindigkeit kann nun die Aktivierungsenergie E_A für die CO-Insertion berechnet werden. Grundlage zur Berechnung von E_A ist die Arrheniussche Gleichung:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

$$\Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k wurde mittels folgender Gleichung ermittelt,

$$k = \frac{V_P}{[Pd] \cdot [CO]}$$

und der natürliche Logarithmus in einem Arrheniusdiagramm gegen die reziproke Reaktionstemperatur aufgetragen (Abb. 3-51).

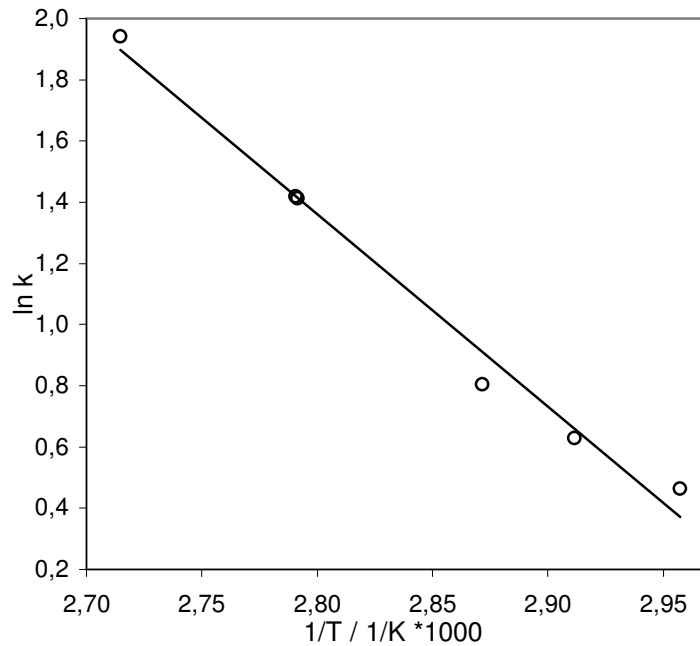


Abb. 3-51 Arrheniusdiagramm für die CO-Reaktionsgeschwindigkeit; Steigung der Ausgleichsgeraden: -6291,6; R = 0,993.

Mit der so erhaltenen Steigung kann man nun nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungsenergie für die CO-Insertion bestimmen:

$$E_A = 52 \text{ kJ / mol}$$

Leider fehlen Vergleichswerte für andere als das hier behandelte Katalysatorsystem für die Norbornen-CO-Copolymerisation in der Literatur. Die ermittelte Aktivierungsenergie liegt jedoch sehr nahe an den für die CO-Insertion in Pd-alkyl-Spezies berechneten Barrieren von ca. 50 kJ/mol für die Ethen-CO-Copolymerisation [58], [59].

An den entstehenden Produkten kann man deutliche Unterschiede erkennen. Während das bei 65 °C erhaltene Produkt praktisch farblos ist, sind die Produkte der Ausbeute A bei höheren Temperaturen deutlich grau gefärbt. Dies lässt schließen, dass bei höheren Temperaturen vermehrt Palladium(II) zu elementarem Palladium reduziert wird.

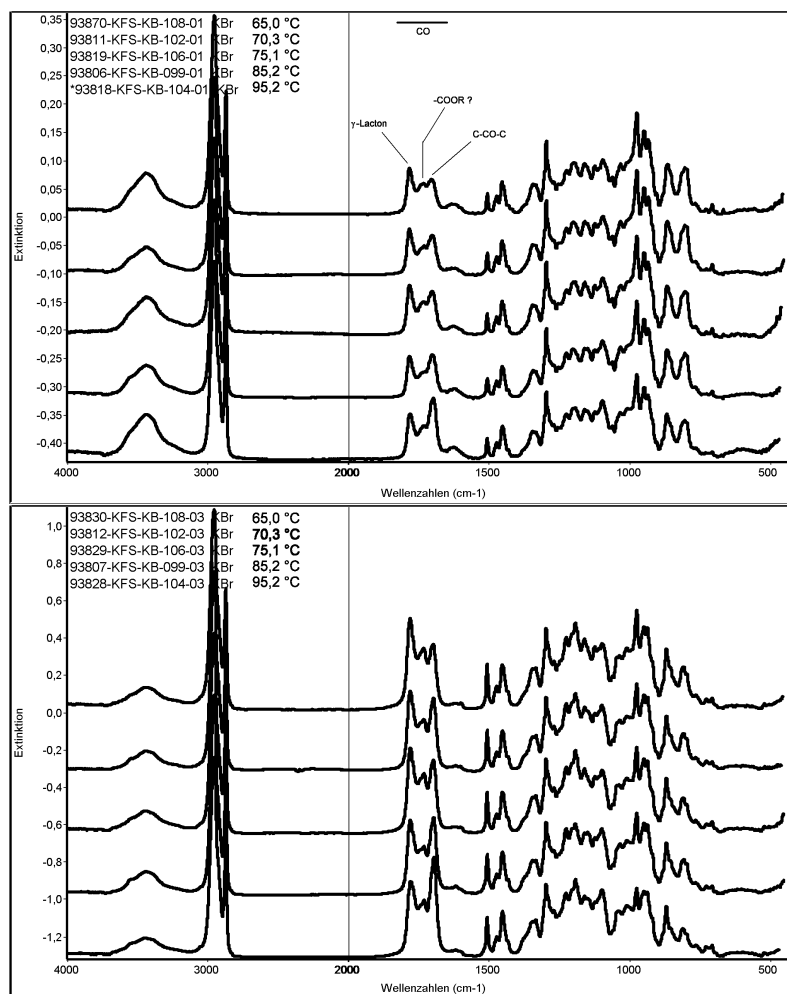


Abb. 3-52 Temperaturreihe: IR-Spektren der Reaktionsprodukte; oben: Ausbeute A bei RT aus Reaktionslösung gefällt; unten Ausbeute B bei -35 °C gefällt; die Reaktionstemperatur nimmt in beiden Spektren von oben nach unten zu.

Weitere Unterschiede erkennt man in der Produktzusammensetzung. Abb. 3-52 zeigt die aus den Ausbeuten A und B erhaltenen IR-Spektren. Bei der Betrachtung der Spektren von Ausbeute A zeigt sich deutlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur die Intensität der Keton-Bande bei 1705 cm^{-1} steigt, während die Intensität der γ -Lactonbande bei 1785 cm^{-1} gleichzeitig sinkt. Das Gleiche erkennt man auch in den IR-Spektren von Ausbeute B. Die Intensität der CO-Banden insgesamt ist in den Spektren von Ausbeute B deutlich höher. Dies könnte aus den niedrigeren Molmassen der Ausbeute B gegenüber A (s. Kap. 3.7.3.2) oder aber aus einem niedrigeren Anteil an Spiroketalstrukturen (Banden bei 865 cm^{-1} und 810 cm^{-1}) resultieren. Die Bande bei 1735 cm^{-1} wurde hier und im weiteren den Ester-Endgruppen zugeordnet. Diese Zuordnung konnte durch Festkörper-¹³C-NQS-NMR-Spektren (s. Kap. 3.5) jedoch nicht bestätigt werden.

3.7.4.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Aktivierungsenergie der CO-Insertion konnte durch die Auswertung der CO-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur berechnet werden (52 kJ/mol). Ferner konnte gezeigt werden, dass der Ketonanteil im Copolymer mit der Reaktionstemperatur ansteigt. Gleichzeitig stellt man jedoch ein vermehrtes Ausfallen von elementarem Palladium bei höheren Temperaturen fest. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Gesamtausbeute mit steigenden Temperaturen sinkt, während die Aktivität stark ansteigt. Durch die bei höheren Temperaturen schnellere Reduktion von Pd(II) zu elementarem Palladium wird das als Oxidationsreagenz eingesetzte p-Benzochinon (s. Kap. 3.1.2, Abb. 3-4) wahrscheinlich auch schneller verbraucht und die Copolymerisation bricht bei einem geringeren Umsatz ab.

3.7.5 Untersuchung der Druckabhängigkeit des Katalysatorsystems

Der CO-Druck wurde variiert (Tab. 3-15), um die Reaktionsordnung von CO und die Abhängigkeit der Gesamtaktivität und der Produktzusammensetzung von der CO-Konzentration in der Lösung zu ermitteln. Wie erwartet, steigt die CO-Bruttoreaktionsgeschwindigkeit mit dem Partialdruck von CO an. In Abb. 3-53 wurde die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO gegen den CO-Druck und die CO-Konzentration in der Lösung aufgetragen.

Nr.	p(CO) / bar	[CO] / mol/L	V _p / n(Pd) / l/Ls	t _p / min	Ausb. A / g	Ausb. B / g	A kg/ mol Pd*h	B kg/ mol Pd*h	A+B	n(CO) / mol
24	9,40	0,064	0,37	134,0	6,25	0,37	26,7	1,6	28,2	0,072
25	19,70	0,121	0,98	94,0	6,25	0,37	38,0	2,3	40,3	0,193
13	31,20	0,184	1,41	34,5	9,45	1,41	156,6	23,3	179,9	0,131
26	41,80	0,243	2,02	29,0	10,46	2,16	208,1	43,0	251,1	0,159

Tab. 3-15 Druckreihe; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35 °C gefällt; V_p : Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO.

Geht man von der Annahme aus, dass eine streng alternierende Reaktion vorliegt, kann mit diesen experimentellen Daten die Reaktionsordnung von CO bestimmt werden.

Dabei geht man von folgender Gleichung für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_p von CO aus:

$$v_p = k \cdot [Pd]^x \cdot [CO]^y \cdot [N]^z$$

Nach Logarithmierung der Gleichung erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen y , der Reaktionsordnung für CO, und der Reaktionsgeschwindigkeit v_p .

$$\log v_p = \log k + x \cdot \log [Pd] + y \cdot \log [CO] + z \cdot \log [N]$$

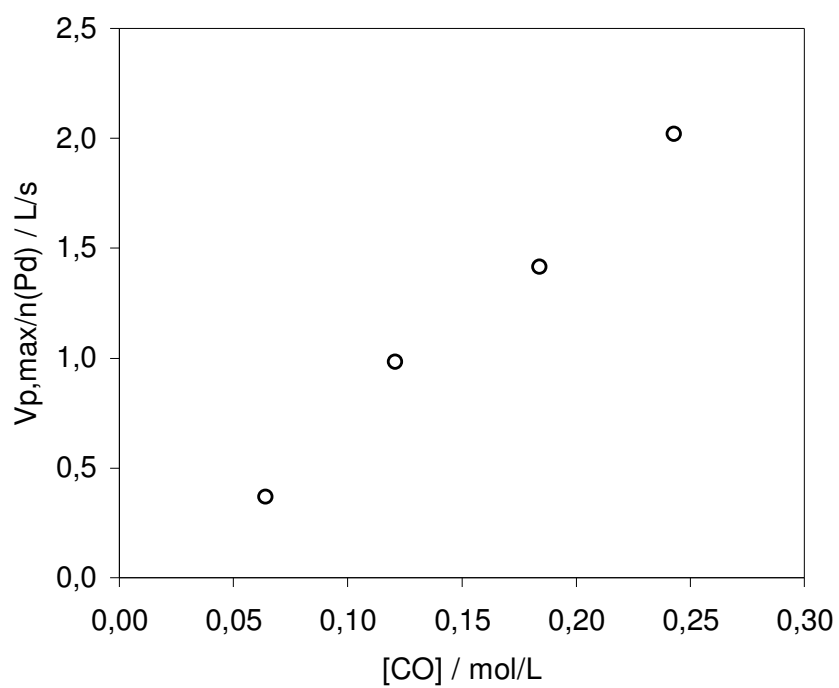
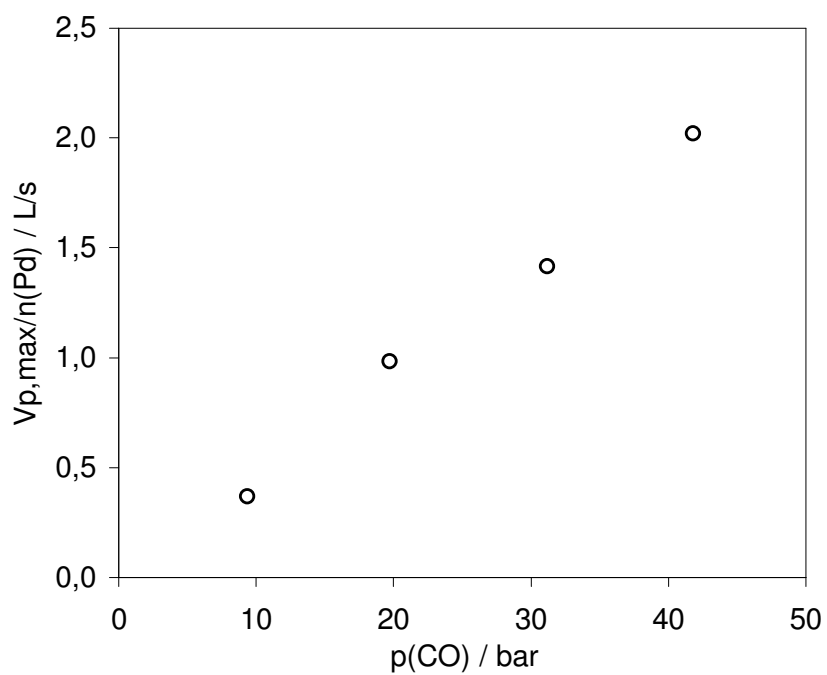


Abb. 3-53 Abhängigkeit der CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit vom CO-Druck (oben) und der CO-Konzentration (unten).

Nimmt man vereinfachend an, dass die Reaktionsordnung von Norbornen (z) und die Reaktionsordnung der aktiven Spezies Pd (x) nicht abhängig von der CO-Konzentration sind, so lässt sich die Gleichung vereinfachen:

$$\log v_p = y \cdot \log[CO] + c$$

$$\wedge c = \log k + x \cdot \log[Pd] + z \cdot \log[N]$$

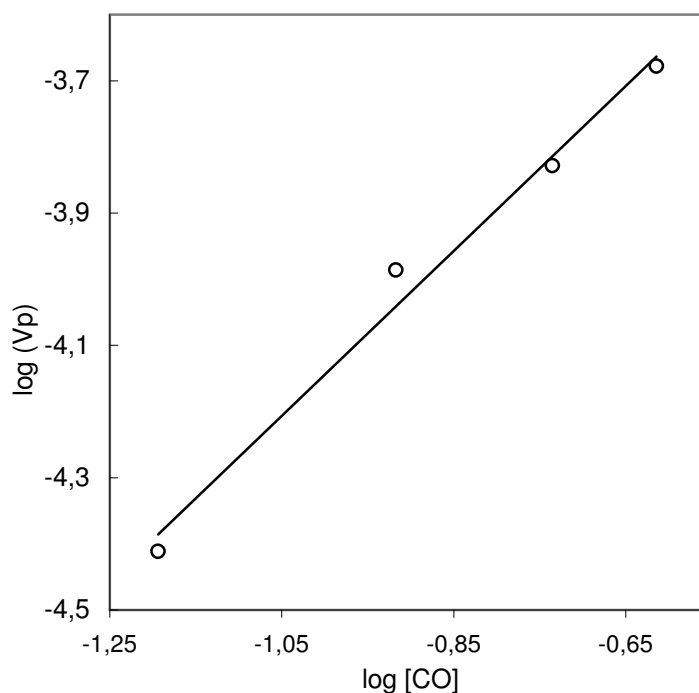


Abb. 3-54 Bestimmung der Reaktionsordnung von CO in der Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon; Steigung der Ausgleichsgeraden: 1,247; R = 0,993.

In Abb. 3-54 ist der Logarithmus von v_p gegen den Logarithmus der CO-Konzentration aufgetragen. Anhand dieser Auftragung kann man direkt aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Reaktionsordnung bestimmen. Da die Steigung mit 1,2 annähernd eins ist, kann man die Reaktionsordnung von CO unter den oben genannten Voraussetzungen zu eins bestimmen.

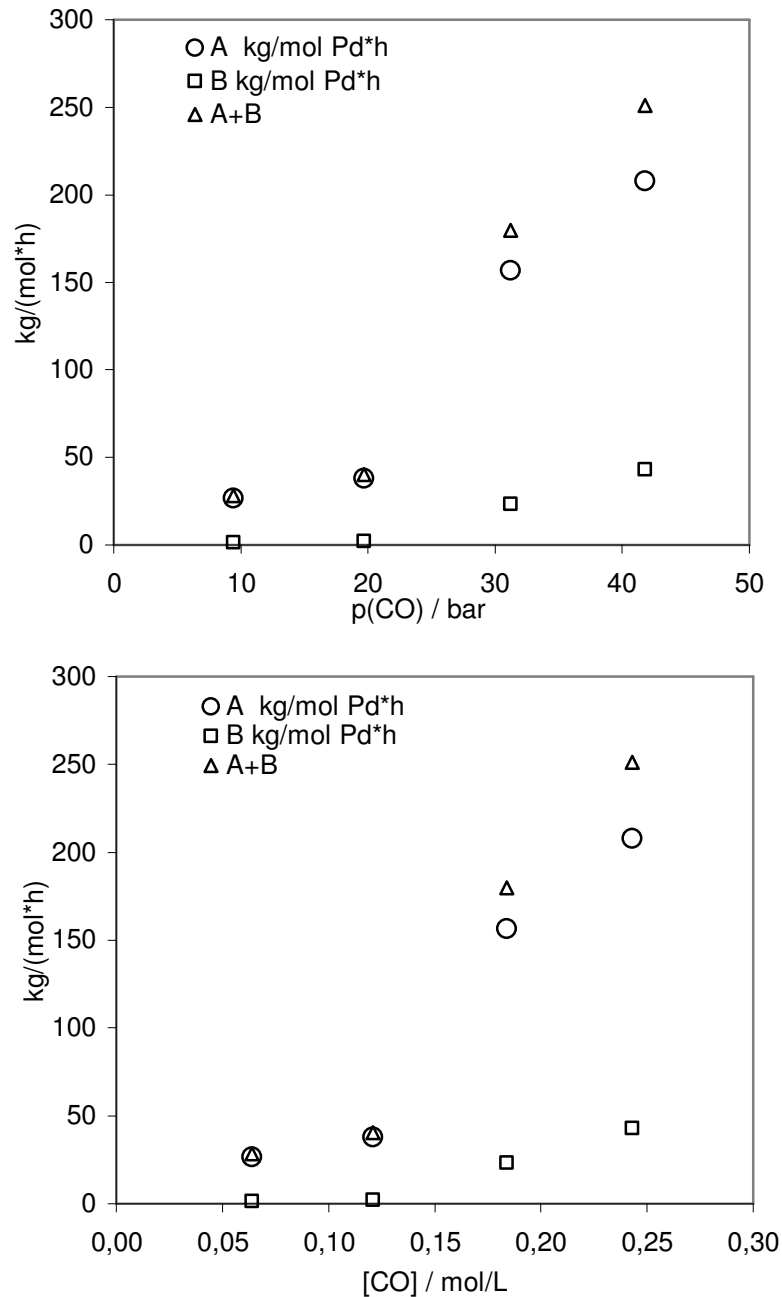


Abb. 3-55 Druckreihe, aufgetragen wurden die Aktivitäten gegen den CO-Druck (oben) und die CO-Konzentraion (unten); A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei -35 °C gefällt.

Betrachtet man die Ausbeuten an A und B (Tab. 3-15), so stellt man fest, dass im Unterschied zur Temperaturreihe beide Ausbeuten mit steigendem CO-Druck und damit mit steigender CO-Konzentration ansteigen. Bei einer Erhöhung des Drucks von 9,4 auf 41,8 bar wächst die Ausbeute der in der Reaktionslösung löslichen Produkte (B) fast um den Faktor sechs, während sich die Ausbeute der unlöslichen Produkte (Ausbeute A) nicht ganz verdoppelt (Tab. 3-15). Bei höheren Drücken ist also der Anteil an löslichen

Copolymeren höher. Da die Molmassen bei steigendem CO-Druck leicht ansteigen (s. Kap. 3.7.3.2) würden man eher annehmen, dass der Anteil an B bei höheren Drücken absinkt. Der höhere Anteil an löslichem Produkt bei hohen Drücken ist daher mit einer Änderung der Löslichkeit der Copolymeren zu begründen, die nicht von Unterschieden in der Molmasse sondern möglicherweise von der Änderung der Zusammensetzung der Copolymeren hervorgerufen wird.

Bei 9,4 bar CO-Druck erhält man bei sehr geringer Aktivität farblose Produkte. Wie auch in der Temperaturreihe festgestellt wurde, scheinen milde Reaktionsbedingungen die Reduktion von Palladium(II) zu elementarem Palladium und damit den Verbrauch an p-Benzochinon zu vermindern.

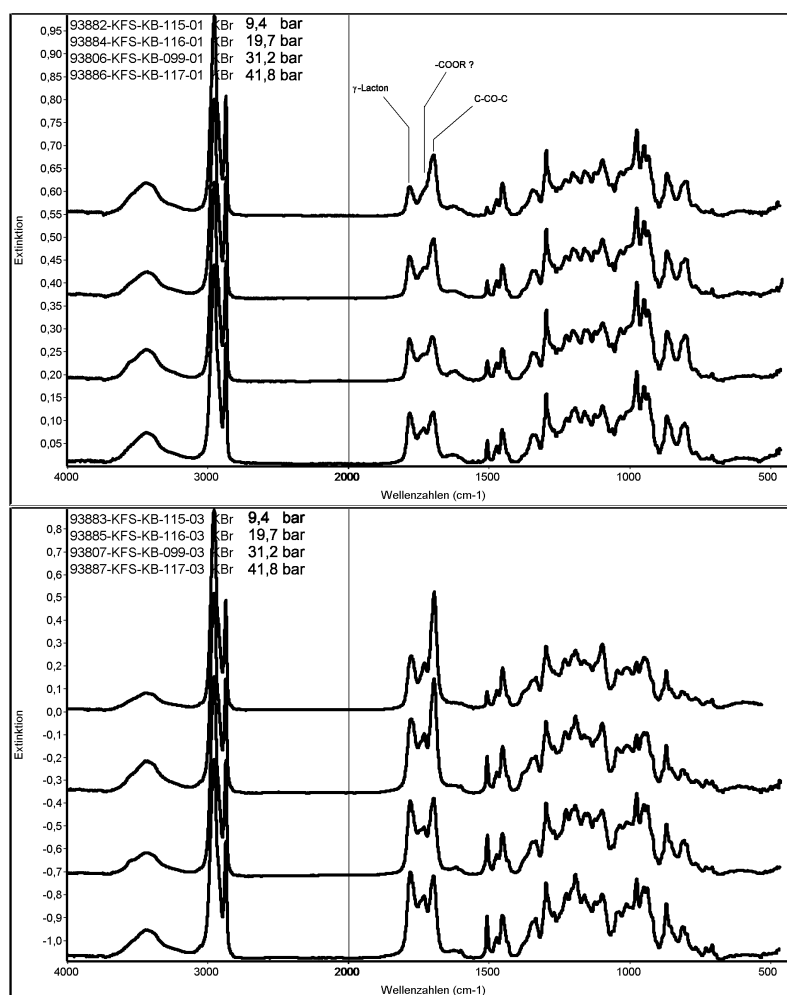


Abb. 3-56 Druckreihe: IR-Spektren der Reaktionsprodukte; oben: Ausbeute A bei RT aus Reaktionslösung gefällt; unten Ausbeute B bei -35 °C gefällt; der CO-Druck nimmt in beiden Spektren von oben nach unten zu

Betrachtet man die IR-Spektren der erhaltenen Copolymeren, so stellt man fest, dass der Anteil an Keton-Strukturen bei 9,4 bar am höchsten ist. Bei höherem CO-Druck steigen die relative Intensität der γ -Lacton- und der

sogenannten COOR-Bande in den Spektren an. Besonders stark ist der Effekt bei den in der Kälte gefällten Produkten. Dies könnte ein Grund für den höheren Anteil von Ausbeute B bei hohen Drücken sein. Möglicherweise sind die Produkte mit vielen γ -Lacton- und COOR-Endgruppen trotz höherer Molmassen besser in der Reaktionslösung löslich als die Produkte mit hohem Anteil an Keton-Strukturen. Dies steht jedoch im Widerspruch mit den Ergebnissen der Temperaturreihe. Während dort mit steigender Temperatur der Ketonanteil steigt, erhöht sich gleichzeitig der Anteil von Ausbeute B an der Gesamtausbeute. Auch hier sei darauf hingewiesen, dass die Bande bei 1735 cm^{-1} den Ester-Endgruppen zugeordnet wurde. Diese Zuordnung konnte jedoch durch Festkörper- ^{13}C -NQS-NMR-Spektren (s. Kap. 3.5) nicht bestätigt werden.

3.7.5.1 Zusammenfassung

Die Reaktionsordnung von CO (1. Ordnung) in der Norbornen-CO-Copolymerisation konnte durch die Auswertung der CO-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO-Druck bestimmt werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Deaktivierung – also der Reduktion von Pd(II) zu elementarem Pd – und damit auch die Geschwindigkeit des Verbrauchs des Oxidationsreagenzes p-Benzochinon von den Reaktionsbedingungen abhängt. Je milder die Reaktionsbedingungen (niedriger Druck und niedrige Temperatur), desto langsamer wird das Katalysatorsystem deaktiviert.

Ferner konnte gezeigt werden, dass der Ketonanteil in den Copolymeren mit sinkendem CO-Druck ansteigt. Gleichzeitig sinkt auch der Anteil an in der Reaktionslösung löslichem Copolymer (Ausbeute B).

3.7.6 Untersuchung des Einflusses der p-Benzochinon-Konzentration

In den Vorversuchen wurde festgestellt, dass man farblose Produkte erhält, wenn man die Reaktion vor dem selbständigen Abbruch beendet. In den Temperatur- und Druckreihen fiel auf, dass milde Reaktionsbedingungen ebenfalls zu farblosen Produkten führen. Die graue Farbe vieler Reaktionsprodukte ist wahrscheinlich auf das Ausfallen von elementarem Palladium zurückzuführen. In Kapitel 3.7.5 wurde bereits vermutet, dass das

Ausfallen des Palladiums als Ursache des Reaktionsabbruchs anzusehen ist und dass das Ausfallen des Palladiums möglicherweise auf den equimolaren Verbrauch eines Reaktanden in der Reaktionslösung zurückzuführen ist. Da das p-Benzochinon im untersuchten Katalysatorsystem die Funktion eines Oxidationsreagenzes einnimmt, ist es naheliegend, den Einfluss der Konzentration von p-Benzochinon auf das Katalysatorsystem in seiner Wirkung zu untersuchen.

Nr.	BzCh		$V_p / n(\text{Pd})$ / l/Ls	$t_p /$ min	A u s b e u t e			A k t i v i t ä t			$n(\text{CO})$ / mol
	n / mmol	c / mmol/L			/ g			/ kg/ mol Pd*h			
					A	B	A+B	A	B	A+B	
23	5,0	9,9	1,29	15,8	3,3	0,6	3,9	118,0	21,7	139,7	0,05
22	10,1	19,9	1,34	28,0	6,7	1,0	7,6	135,0	19,4	154,4	0,10
13	20,0	39,5	1,41	34,5	9,5	1,4	10,9	156,6	23,3	179,9	0,13
21	41,1	81,2	1,63	66,0	17,6	3,5	21,1	152,7	29,9	182,6	0,31

Tab. 3-16 Druckreihe; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gefällt;
 V_p : Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von CO.

Tab. 3-16 zeigt die Stoffmenge $n(\text{BzCh})$ und die Konzentration $c(\text{BzCh})$ an eingesetztem p-Benzochinon. Mit der Stoffmenge steigen die Reaktionszeiten und die Ausbeuten, wie auch alle bestimmten Aktivitäten an. Während die CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_p nur mäßig steigt, wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit t_p bis zum selbstständigen Abbruch der Reaktion und der eingesetzten Stoffmenge an p-Benzochinon deutlich (Abb. 3-57). Die Zeit, in der das Katalysatorsystem aktiv bleibt, hängt also unmittelbar von der Stoffmenge an Oxidationsreagenz ab. Das bestätigt die bereits aufgestellte Hypothese, dass das p-Benzochinon kontinuierlich während der Reaktion verbraucht wird. Der mäßige Anstieg der CO-Aktivität (Abb. 3-57) deutet an, dass durch die höhere p-Benzochinon-Konzentration möglicherweise die Zahl der aktiven Zentren geringfügig steigt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die wichtige Rolle, die p-Benzochinon in diesem Katalysatorsystem spielt.

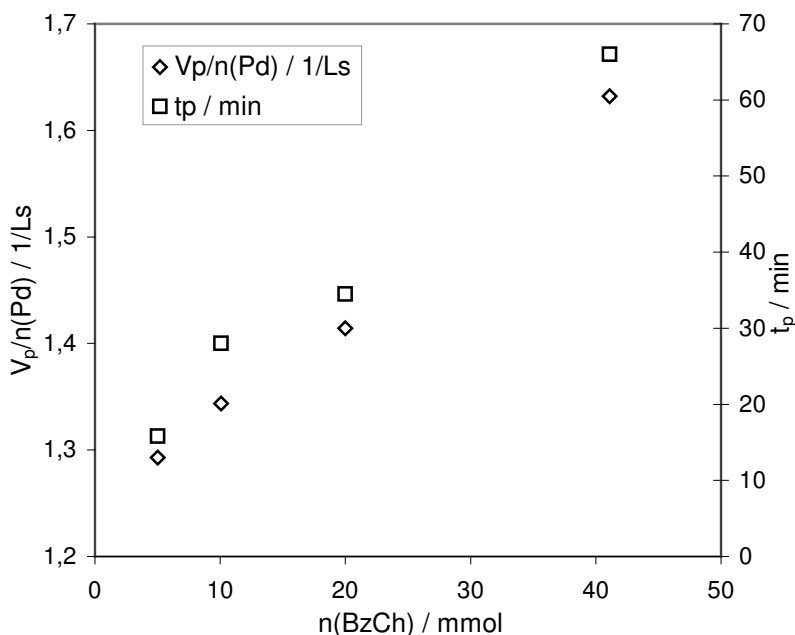


Abb. 3-57 Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von CO (Ordinate links) gemessen mittels Massendurchflussmessern und die Reaktionszeit bis zum eigenständigen Abbruch der Reaktion (Ordinate rechts) aufgetragen gegen die Stoffmenge an eingesetztem p-Benzochinon; Ausgleichsgeraden t_p : $y = 1,33 * x + 0,8$ $R = 0,991$; V_p : $y = 0,0093 * x + 1,243$ $R = 0,998$.

Ebenfalls ein linearer Zusammenhang ergibt sich bei der Betrachtung der erzielten Ausbeuten (Abb. 3-58). Beide Ausbeuten A (in der Reaktionslösung unlöslich) und B (in der Reaktionslösung löslich) steigen linear mit der eingesetzten Menge an p-Benzochinon an. Die Ausgleichsgerade für die Summe beider Ausbeuten hat die Steigung $\sim 0,5$. Damit verdoppelt sich die Ausbeute, wenn man die Stoffmenge an p-Benzochinon vervierfacht. Bei einer stöchiometrischen Reaktion würde sich die Ausbeute jedoch unabhängig von den stöchiometrischen Faktoren verdoppeln, wenn man die Menge an p-Benzochinon verdoppelt. Das bedeutet, dass das Oxidationsreagenz p-Benzochinon zwar kontinuierlich aber nicht stöchiometrisch in der Reaktion verbraucht wird.

Der Verbrauch an CO wurde durch Integration der Massendurchflusskurve gewonnen (Tab. 3-16). Durch die Steigung ($0,7 * 10^{-2}$) der Ausgleichsgeraden (Abb. 3-58) wird deutlich, dass die verbrauchte CO-Menge um den Faktor 1,4 steigt, wenn die p-Benzochinon Menge verdoppelt wird. Diese Steigerung ist größer als bei der Summe der Ausbeuten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Produkte auch bei der Fällung bei -35 °C nicht vollständig ausgefallen sind und damit die aus den Ausbeuten ermittelten Aktivitäten nicht absolut betrachtet werden dürfen. Deshalb wurden diese auch nicht zur Bestimmung kinetischer Parameter herangezogen.

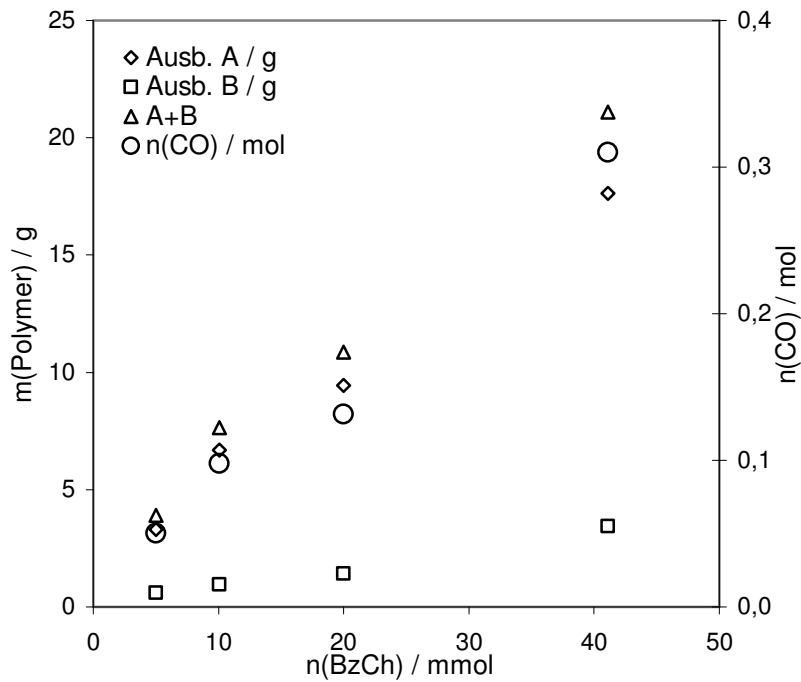


Abb. 3-58 Ausbeuten und Verbrauch von CO aufgetragen gegen die Stoffmenge an eingesetztem p-Benzochinon; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gefällt; Steigung der Ausgleichsgeraden für A+B ist 0,46 und für $n(\text{CO})$ $0,70 \cdot 10^{-2}$.

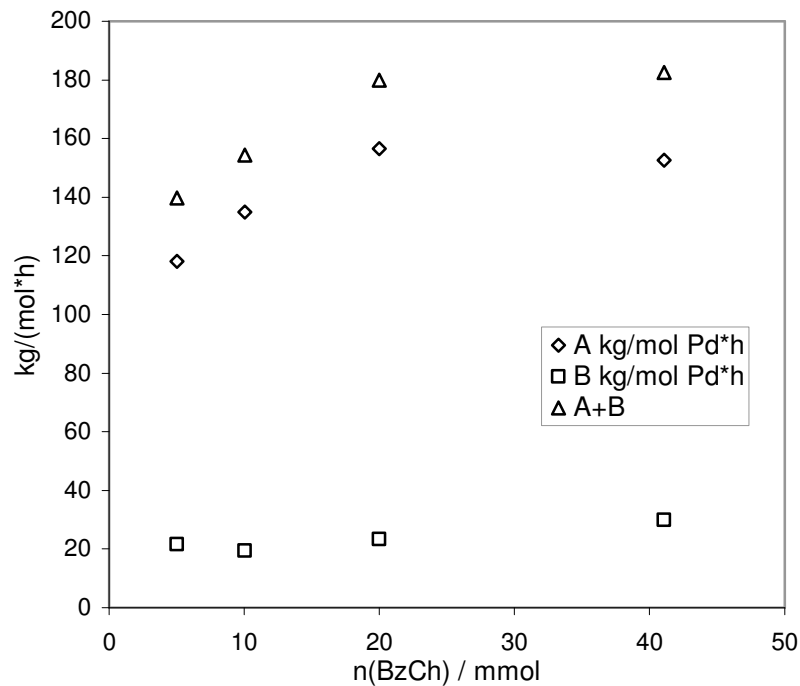


Abb. 3-59 Gesamtaktivitäten, bestimmt aus den Ausbeuten und aufgetragen gegen die Stoffmenge an eingesetztem p-Benzochinon; A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; B: bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gefällt.

Die aus den Ausbeuten bestimmten Gesamtaktivitäten steigen zunächst mit der p-Benzochinon-Konzentration an und gehen dann, anders als die CO-Aktivität, in ein Plateau über (Abb. 3-59). Die Summe der Aktivitäten A und B steigt innerhalb dieser Versuchsreihe um maximal 30 % von 140 (5 mmol BzCh) auf 183 kg / mol⁻¹ h⁻¹ (40 mmol BzCh) an, während die CO-Aktivität um 23 % von 1,3 auf 1,6 l/Ls ansteigt.

Betrachtet man die IR-Spektren der Produkte in Abb. 3-60, so kann man keinen großen Einfluss der p-Benzochinon-Konzentration auf die Zusammensetzung der Copolymeren feststellen. Schaut man sich jedoch die Intensität der CO-Banden insgesamt an, so stellt man fest, dass sie mit abnehmender p-Benzochinon-Konzentration abnimmt. Eine Ursache dafür können stark unterschiedliche Molmassen der Copolymeren sein (s. Kap. 3.7.3.2). Das mit 5 mmol p-Benzochinon hergestellte Produkt hat eine Molmasse, die mehr als doppelt so hoch ist, als beim mit 20 mmol hergestellten Produkt. Aufgrund der höheren Molmasse ist die Intensität der Endgruppen wesentlich geringer. Allerdings sollte bei alternierenden Copolymeren das Verhältnis der Intensitäten der Ketonbande bei 1705 cm⁻¹ und der Valenzschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen gleich bleiben. Betrachtet man allein die Peakhöhen, so scheint die Intensität der Ketonbande mit steigender p-Benzochinon-Konzentration zu sinken. Da die Ketonbande vor allem durch Esterbanden der Endgruppen überlagert wird, ist ein Vergleich der Peakhöhen allein kein zuverlässiger Anhaltspunkt.

Feststellen kann man allerdings, dass sich das Verhältnis von Keton- und γ -Lactonstrukturen im Produktgemisch nicht ändert. Da beide Banden von der als Esterendgruppen interpretierten Bande in gleichem Maße überlagert werden und das Verhältnis der Peakhöhen bei allen p-Benzochinon-Konzentrationen gleich bleibt, kann man die Intensitäten dieser Banden miteinander vergleichen.

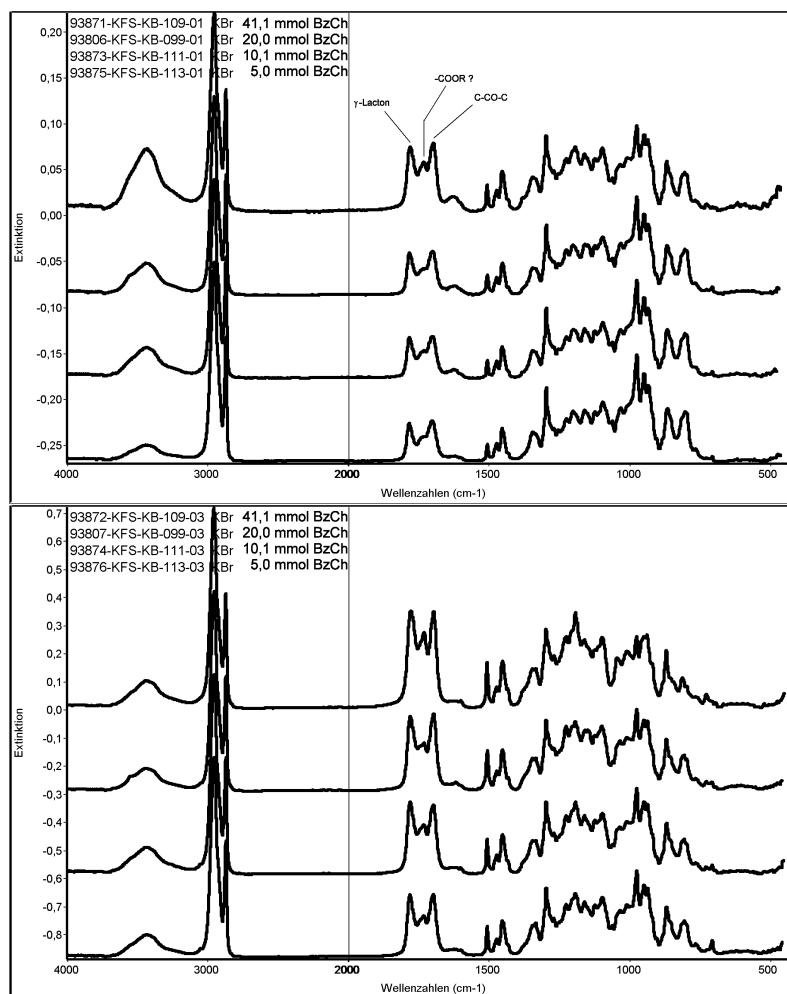


Abb. 3-60 Konzentrationsreihe p-Benzochinon: IR-Spektren der Reaktionsprodukte; oben: Ausbeute A bei RT aus Reaktionslösung gefällt; unten Ausbeute B bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefällt; die Stoffmenge an p-Benzochinon nimmt in beiden Spektren von oben nach unten ab

3.7.6.1 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass das Oxidationsreagenz p-Benzochinon kontinuierlich, aber nicht stöchiometrisch in der Norbornen-CO-Copolymerisation verbraucht wird. Zusätzlich wurde deutlich, dass eine Erhöhung der Konzentration des Oxidationsreagenzes die Zahl der aktiven Zentren und damit die Aktivität moderat erhöht. Gleichzeitig ist der Einfluss auf die Molmassen beträchtlich; vervierfacht man die p-Benzochinon-Konzentration, so fallen die Molmassen auf weniger als die Hälfte ab. Erstaunlich ist dabei, dass sich gleichzeitig das Verhältnis von γ -Lacton- und Ketogruppen kaum verändert.

3.7.7 Variation des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/Säure/p-Benzochinon bezüglich der Säurekomponente

Neben den Reaktionsbedingungen wurde auch das Katalysatorsystem selbst variiert (Tab. 3-17). Während das Übergangsmetall und der Ligand beibehalten wurden, konnten Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure anstelle von p-Toluolsulfonsäure erfolgreich als Cocatalysator eingesetzt werden. Zusätzlich konnte der vorgebildete Komplex als Salz der Trifluormethansulfonsäure isoliert und erfolgreich ohne Zusatz an Ligand oder Säure in der Copolymerisation eingesetzt werden.

Nr.	Katalysatorvorstufe {Säure}	V _p / n(Pd) / l/Ls	t _p / min	Ausb. A / g	Ausb. B / g	A kg/ mol Pd*h	B kg/ mol Pd*h	A+B
13	Pd(OAc) ₂ / Bipy {pTsOH}	1,41	34,5	9,45	1,41	156,6	23,3	179,9
27	Pd(OAc) ₂ / Bipy {CF ₃ COOH}	1,41	45,0	13,92	2,02	176,8	25,7	202,5
29	Pd(OAc) ₂ / Bipy {CF ₃ SO ₃ H}	1,30	47,0	10,80	1,75	131,3	21,2	152,5
31	BipyPd(CF ₃ SO ₃) ₂ {-} ^{a)}	1,68	55,0	2,51	2,28	52,8	48,0	100,7

Tab. 3-17 Variation des Katalysatorsystems; n(Pd) = 0,10 mmol; [Pd]:[Bipy]:[S]:[BzCh] = 1:29:20:190; p(CO) = 31 bar ([CO] = 0,2 mol/L); [N] = 0,76 mol/L; T_p = 85 °C; LM= Methanol; V_{Lsg} = 0,5 L; a) n(Pd) = 0,05 mmol; [Pd]:[BzCh] = 390.

Betrachtet man Abb. 3-61, so erkennt man, dass durch den Einsatz von Trifluoressigsäure (Versuch 27) die Gesamtaktivität im Vergleich zum Bezugssystem deutlich gesteigert wurde. Dabei bleibt die CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_p gleich, nur die Reaktionszeit wurde länger, was sich auch in den höheren Ausbeuten niederschlägt (Tab. 3-17). Dies zeigt, dass sich durch den Einsatz von Trifluoressigsäure die Empfindlichkeit des Katalysatorsystems hinsichtlich der Reduktion von Pd(II) zu elementarem Pd verringert hat.

Ersetzt man die p-Toluolsulfonsäure durch Trifluormethansulfonsäure (Versuch 29), so sinken sowohl CO- wie auch Gesamtaktivität ab, während die Ausbeute annähernd gleich bleibt, bzw. leicht steigt.

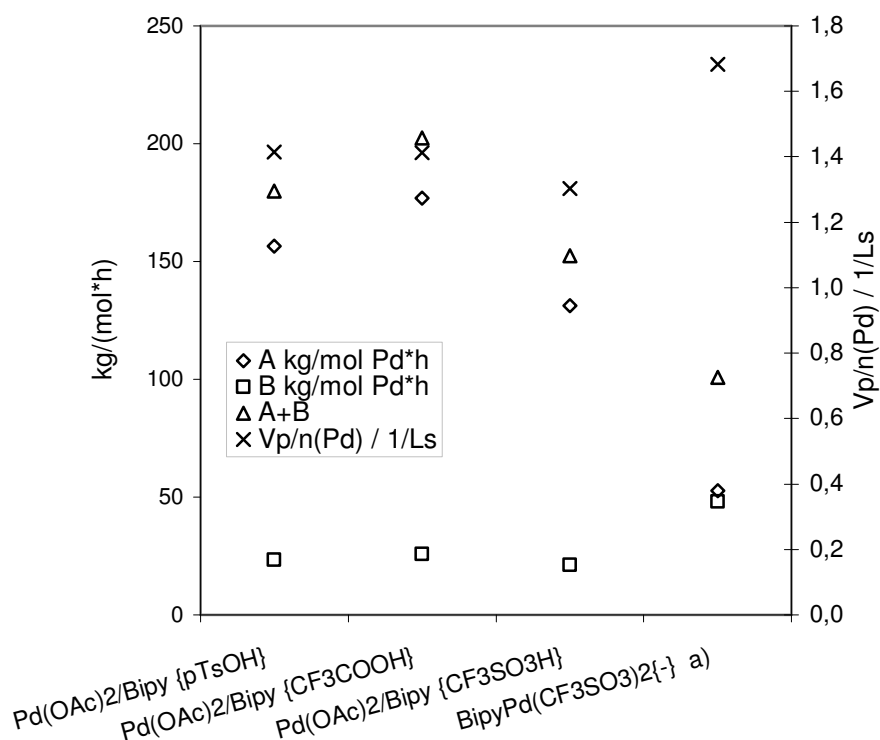


Abb. 3-61 Gesamtaktivitäten und CO-Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten; an der Abszisse sind die verwendeten Katalysatorsysteme angegeben; a) $n(\text{Pd}) = 0,05 \text{ mmol}$; $[\text{Pd}]:[\text{BzCh}] = 390$.

Bei Versuch 31 wurde der vorgebildete Komplex ohne Zusatz von Ligand oder Säure, nur mit Zusatz von *p*-Benzochinon eingesetzt. Die dabei beobachtete CO-Polymerisationsgeschwindigkeit ist deutlich höher als bei den anderen Versuchen, die Gesamtaktivitäten und die Ausbeuten fallen jedoch deutlich geringer aus, obwohl die Reaktionszeit länger als bei den drei übrigen Versuchen ist. Auch hat man es fast mit einem 1 : 1 Verhältnis an Ausbeute A und B zu tun. Die höhere CO-Polymerisationsgeschwindigkeit deutet darauf hin, dass bei Einsatz des isolierten Komplexes die Anzahl der aktiven Zentren höher ist, als bei der „in-situ“-Bildung des Komplexes im Autoklaven. Das bedeutet, dass die Bildung der aktiven Komponente bei den „in-situ“-Versuchen wahrscheinlich nicht quantitativ erfolgt. Der hohe Anteil an Ausbeute B könnte ein Anzeichen dafür sein, dass Polymere mit kleinen Molmassen entstehen. Möglicherweise ist die Gesamtaktivität geringer als bei den „in-situ“-Versuchen, weil aufgrund der niedrigen Molmassen auch bei -35°C ein Teil der entstandenen Polymere nicht ausgefällt werden konnte.

Die IR-Spektren der Produkte unterscheiden sich im CO-Bereich deutlich. Während bei Einsatz von Trifluoressigsäure anstatt *p*-Toluolsulfonsäure der Anteil von γ -Lacton-Strukturen in den Ausbeuten A und B steigt, bewirkt der Einsatz von Trifluormethansulfonsäure bei Ausbeute A einen höheren Anteil

von Ketonstrukturen, während Ausbeute B keine großen Unterschiede im IR-Spektrum zum mit p-Toluolsulfonsäure hergestellten Produkt aufweist.

Setzt man den isolierten Komplex ein, so erhält sowohl in Ausbeute A, wie auch in Ausbeute B einen deutlich stärkeren Anteil von γ -Lacton-Strukturen.

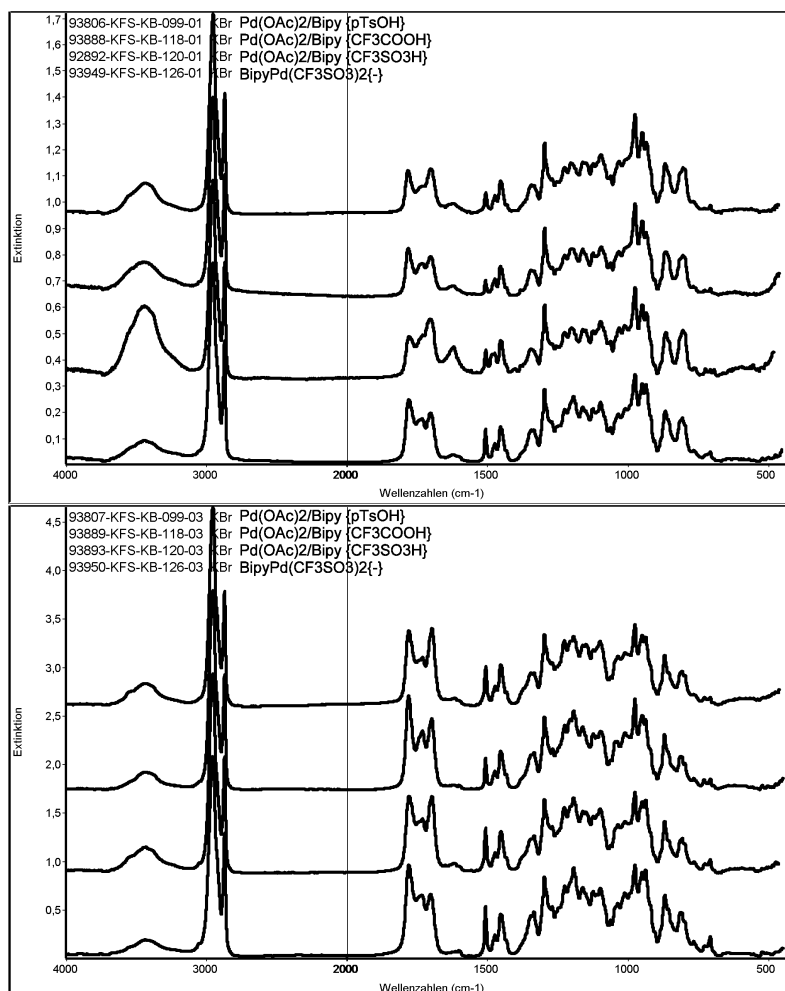


Abb. 3-62 IR-Spektren der Reaktionsprodukte; oben: Ausbeute A bei RT aus Reaktionslösung gefällt; unten Ausbeute B bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefällt; die Katalysatorsysteme von oben nach unten: Pd(OAc)₂/Bipy {pTsOH}, Pd(OAc)₂/Bipy {CF₃COOH}, Pd(OAc)₂/Bipy {CF₃SO₃H}, BipyPd(CF₃SO₃)₂{-}.

3.7.7.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Durch die Variation des Katalysatorsystems bezüglich der Säurekomponente konnten die Kinetik und die Produktzusammensetzung in Grenzen gesteuert werden. So konnten die Aktivität und die Stabilität des System durch den Einsatz von Trifluoressigsäure anstatt p-Toluolsulfonsäure erhöht werden. Ebenfalls durch Austausch der Säurekomponente konnte das

Verhältnis von γ -Lacton- zu Ketonstrukturen im Copolymer erhöht (Trifluoressigsäure) oder erniedrigt (Trifluormethansulfonsäure) werden.

Durch die Synthese und den erfolgreichen Einsatz des isolierten Komplexes 2,2'-Bipyridin-Pd-(II)-triflat konnte das Katalysatorsystem entscheidend vereinfacht werden. Anstatt einem Vier-Komponenten-System liegt nun ein Zwei-Komponenten-System (Komplex und p-Benzochinon) vor, wodurch sich die Anzahl der zu variierenden Parameter entscheidend verringert. Das vereinfachte Katalysatorsystem erleichtert zukünftige Untersuchungen und erlaubt Einblicke in die Bildung und die Art der aktiven Komponente. Der aktive Komplex scheint sich durch Koordination des Liganden und Verdrängung der Acetat-Reste zu bilden. Dies wurde bereits in der Literatur vermutet, konnte hier jedoch zum ersten Mal durch den Einsatz des isolierten Komplexes bewiesen werden. Die höhere CO-Polymerisationsgeschwindigkeit bei Einsatz des isolierten Komplexes ist ein Hinweis darauf, dass der aktive Komplex bei den Versuchen, in denen dessen Bildung „in-situ“ stattfindet, nicht quantitativ entsteht.

3.7.8 Quantitative Auswertung der IR-Spektren zur Bestimmung der Anteile an γ -Lacton-/Ester- und Ketonstrukturen im Produkt

Bestimmt man die relativen Anteile an γ -Lacton-, Ester- und Ketonstrukturen in den erhaltenen Produkten, so kann man quantitative Aussagen über den Einfluß der Reaktionsbedingungen und des Katalysatorsystems auf die Produktzusammensetzung treffen. Mit diesem Wissen kann man möglicherweise die Reaktion durch Variation der Reaktionsparameter zu den gewünschten Produkten führen.

Zur Bestimmung der relativen Anteile von γ -Lacton-, Keton- und den sogenannten Ester-Strukturen in den erhaltenen Produkten wurden im CO-Bereich des IR-Spektrums die Peakhöhen, Halbwertsbreiten und Wellenzahlen von 4 Peaks mittels eines Arbeitsblattes für das Computerprogramm „Mathcad 2001“ so lange variiert, bis eine maximal mögliche Übereinstimmung (Methode der kleinsten Quadrate) mit den gemessenen Spektren erhalten wurde (zum Arbeitsblatt s. Kap. 8.4). Dabei wurden für alle drei Parameter (Peakhöhe, Halbwertsbreite, Wellenzahl) Schätzwerte vorgegeben und anschließend mittels Mathcad variiert. Die Basislinie bei der Rechnung wurde vorgegeben und bei der Optimierung der Peakparameter nicht verändert. Ein vierter Peak musste hinzugezogen werden, obwohl nur drei Banden ausgewertet wurden. Diese vierte Bande bei ca. 1620 cm^{-1} überlagert aufgrund der großen Halbwertsbreite teilweise den CO-Bereich im IR-Spektrum der

Copolymere (Bsp.: Abb. 3-63). Ihre Intensität ist anscheinend proportional zur Bande von OH-Valenzschwingungen bei ca. 3450 cm^{-1} (s. Abb. 3-60), der genaue Zusammenhang bleibt jedoch unklar. Die Bande bei 1735 cm^{-1} wurde hier und im weiteren den Ester-Endgruppen zugeordnet. Diese Zuordnung konnte durch Festkörper- ^{13}C -NQS-NMR-Spektren (s. Kap. 3.5) jedoch nicht bestätigt werden.

Um die erhaltenen Werte vergleichen zu können, wurden die Flächen der zugeordneten Banden auf Ihre Summe zu 1 normiert. Die Fläche der vierten, nicht zugeordneten Bande wurde durch die Summe der drei anderen Banden dividiert.

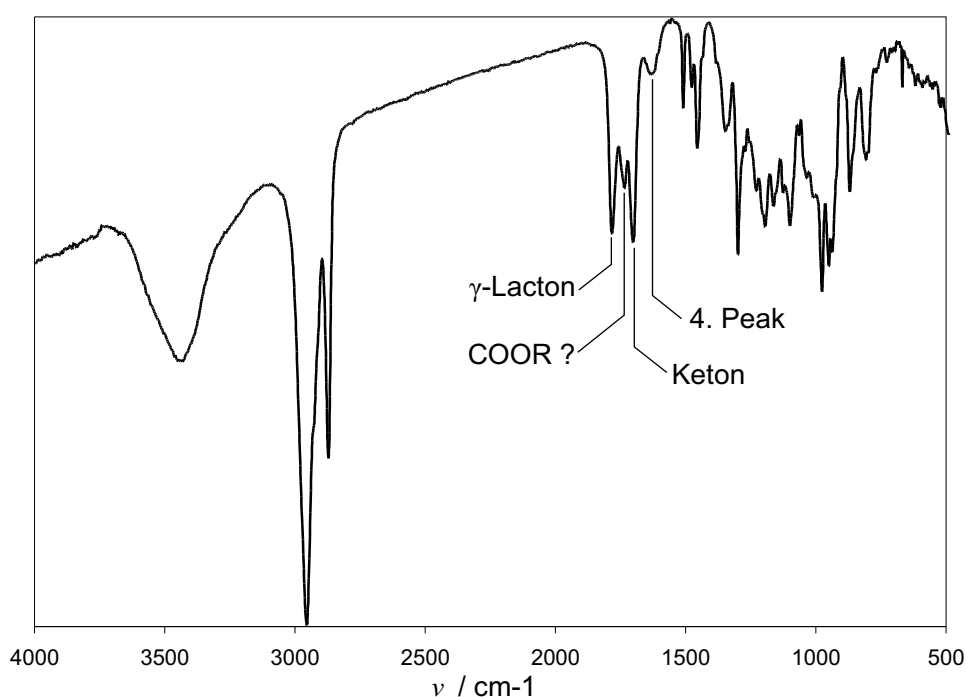


Abb. 3-63 IR-Spektrum von Ausbeute A aus Versuch Nr. 21; Untergrund abgezogen (KBr), Grundlinie nicht korrigiert

Die Auftragung der Ergebnisse für die Temperaturreihe in Abb. 3-64 gibt den qualitativ aus dem Vergleich der IR-Spektren (Abb. 3-52) gewonnen Eindruck wieder. Für die Ausbeute A steigt mit steigender Temperatur die Fläche der Ketonbande leicht an, während der Anteil der γ -Lactonbande zunächst ein Maximum bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ durchläuft und dann unter den Wert bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ absinkt. Die Fläche der Esterbande durchläuft bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ ein Minimum und steigt dann wieder leicht an. Die Fläche der nicht zugeordneten Bande durchläuft ein Minimum bei $70\text{ }^\circ\text{C}$. Die Unterschiede sind jedoch in allen Fällen nicht sehr groß.

Für die Ausbeute B ergibt sich ein ähnlich schlecht deutbares Bild. Während die Fläche der γ -Lactonbande mit abnehmende Tendenz streut,

erreicht der Esteranteil bei einer Temperatur von 95 °C sein Maximum und fällt dann relativ stark ab. Der Ketonanteil zeigt mit der Reaktionstemperatur eine steigende Tendenz. Die nicht zugeordnete Bande zeigt ein Maximum bei 85 °C, bleibt ansonsten aber über den gesamten Temperaturbereich praktisch konstant. Auch hier stimmt die Auswertung der Flächen (Abb. 3-64) mit den Verhältnissen der Peakhöhen aus den Spektren (Abb. 3-52) überein. Wobei man dies eindeutig jedoch nur für die intensiveren Keton- und γ -Lactonbanden feststellen kann, die Esterbande wird zu stark überlagert, um über die Peakhöhe Rückschlüsse ziehen zu können.

In der Summe kann man feststellen, dass der Ketonanteil in den erhaltenen Copolymeren mit der Reaktionstemperatur ansteigt.

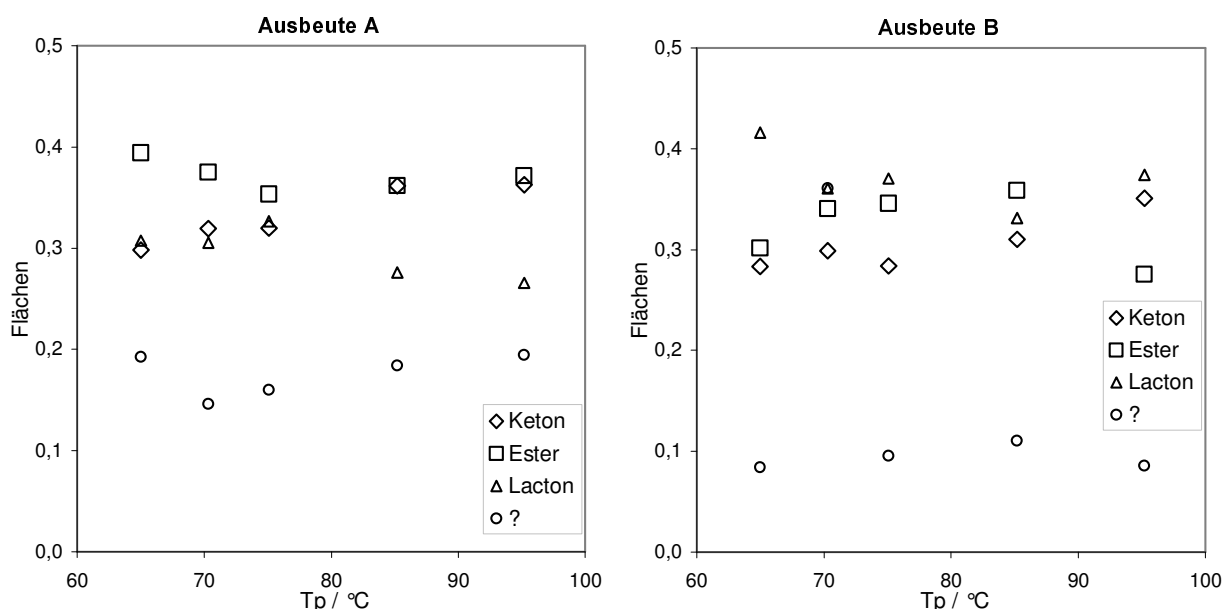


Abb. 3-64 Temperaturreihe der Norbornen-CO-Copolymerisation; Ausbeute A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; Ausbeute B: bei -35 °C gefällt.

Bei der Druckreihe zeigt die quantitative Auswertung der Ausbeuten A (Abb. 3-65), dass der Ketonanteil mit steigendem Druck geringer wird und sowohl der γ -Lacton, wie auch der Ester-Anteil ansteigen. Dies ist auch qualitativ durch betrachten der IR-Spektren (Abb. 3-56) zu erkennen. Nach der quantitativen Auswertung streut die Fläche der nicht zugeordneten Bande und hat mit steigendem Druck eine fallende Tendenz. Es wird auch deutlich, dass der Einfluss des CO-Druckes wesentlich größer ist, als der Einfluss der Reaktionstemperatur. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 65 °C auf 95 °C steigt die normierte Fläche der Ketonbande von 0,30 auf 0,36 (+17% relativ zum größeren Wert) an und die Fläche der γ -Lactonbande fällt von 0,31

auf 0,27 (-13%). Erhöht man jedoch den Reaktionsdruck von 9,4 bar auf 41,8 bar bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 85 °C, so sinkt die Fläche der Ketonbande von 0,47 auf 0,31 (-34%) und die Fläche der γ -Lactonbande steigt von 0,23 auf 0,31 (+26%). Dies erstaunt jedoch nicht, wenn man den Einfluss des CO-Druckes auf die CO-Konzentration in der Lösung betrachtet (Abb. 3-43). Die CO-Konzentration steigt bei der Druckerhöhung von 0,10 mol/L auf 0,26 mol/L, während sich bei Temperaturänderung die CO-Konzentration kaum ändert (Abb. 3-44).

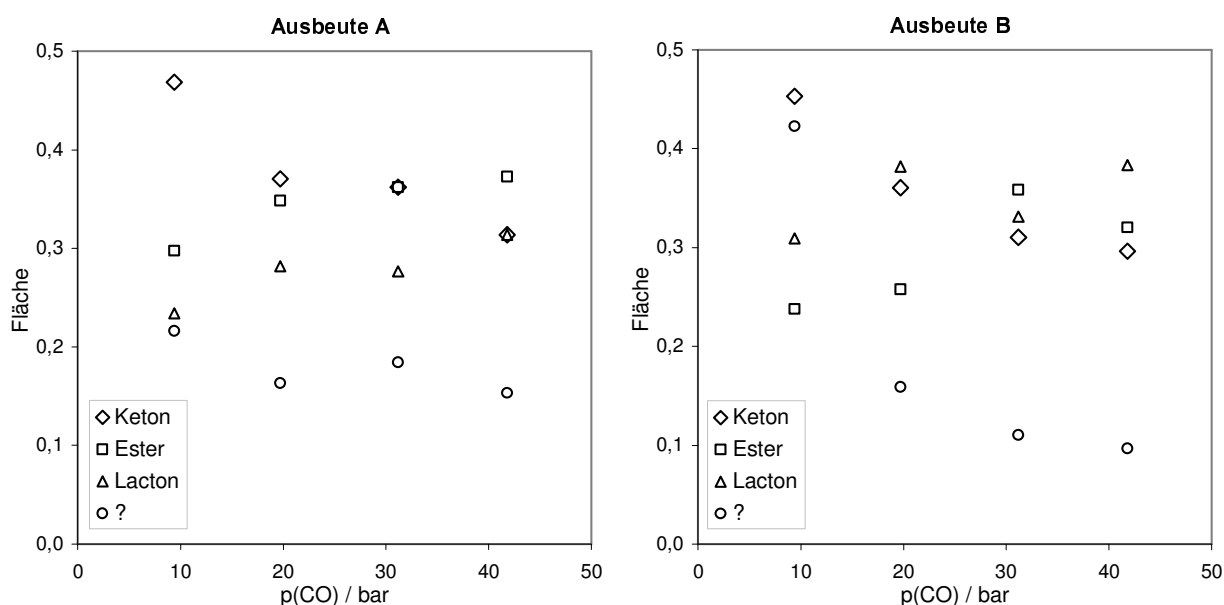


Abb. 3-65 Druckreihe der Norbornen-CO-Copolymerisation; Ausbeute A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; Ausbeute B: bei -35 °C gefällt.

Bei der Auswertung der Ausbeute B in der Druckreihe wird der gleiche Trend wie bei der Ausbeute A deutlich. Der Ketonanteil sinkt mit steigendem Druck deutlich ab, während der γ -Lacton- und Esteranteil tendenziell steigt. Auch hier sind die Unterschiede deutlich größer als in der Temperaturreihe. Besonders bemerkenswert ist noch, dass die Fläche der nicht zugeordneten Bande sehr stark mit dem Druck abfällt. Dies kann man durch qualitative Betrachtung der IR-Spektren (Abb. 3-56) nicht bestätigen.

Schaut man sich die quantitative Auswertung jedoch genauer an, so erkennt man, dass die Wellenzahl der nicht zugeordneten Bande nach der Optimierung von 1637 cm^{-1} (Versuch-Nr. 26, 41,8 bar) nach 1703 cm^{-1} (Versuch-Nr. 24, 9,4 bar) wandert (Abb. 3-66).

Ursache hierfür ist, dass die nicht zugeordnete Bande durch die bei 9,4 bar Reaktionsdruck sehr intensive Ketonbande stark überlagert wird. In dem Bestreben, eine möglichst kleine Standardabweichung zwischen

Bandenanalyse und Spektrum zu erreichen, verschiebt das Mathcad-Arbeitsblatt auch die Wellenzahlen der Banden. Gewöhnlich änderten sich die als Anfangswerte vorgegeben Wellenzahlen bei der Optimierung nur gering ($1-3 \text{ cm}^{-1}$). In diesem Fall (Versuch-Nr. 24, 9,4 bar) führt die Optimierung aufgrund der hohen Überlagerung der nicht zugeordneten Bande zu Werten die in die Irre führen. Die Standardabweichung ist damit zwar besser, insofern ist die Auswertung strenggenommen nicht falsch, gibt die Realität aber wahrscheinlich nicht zutreffend wieder. Um diesen Effekt zu vermeiden, müsste die Wellenzahl dieser Bande festgehalten werden.

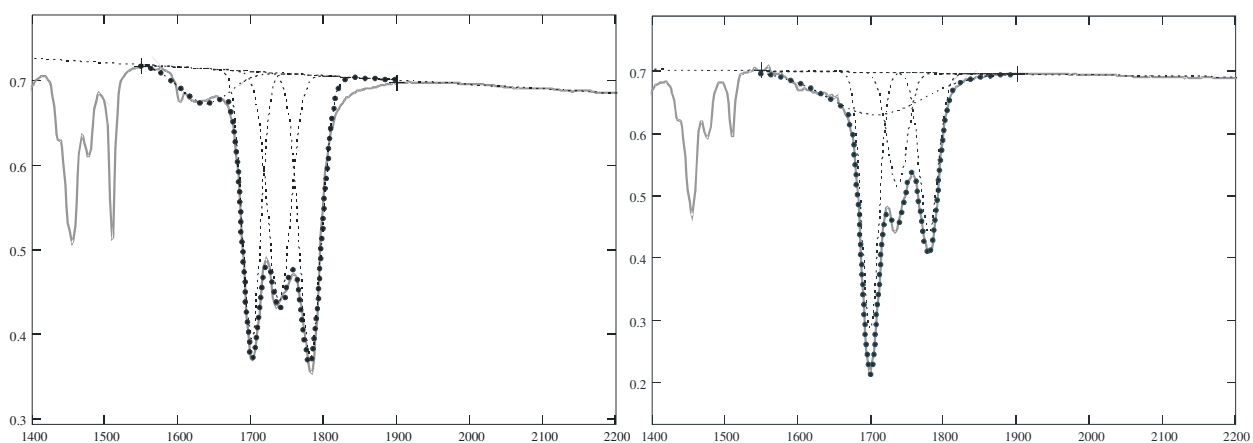


Abb. 3-66 Darstellung des Ergebnisses der Optimierung der Bandenanalyse mit Mathcad; links Versuch 26 (41,8 bar); rechts Versuch 24 (9,4 bar).

Bei der *p*-Benzochinonreihe sind durch qualitative Betrachtung der IR-Spektren beider Ausbeuten keine unterschiedlichen Verhältnisse der drei zugeordneten Banden zueinander auszumachen (Abb. 3-60). Es fällt jedoch auf, dass die Intensität aller Banden im Carbonyl-Bereich mit sinkender *p*-Benzochinon-Konzentration abzunehmen scheint. Dies geht einher mit steigenden Molmassen (Tab. 3-13).

Die quantitative Auswertung der IR-Spektren (Abb. 3-67) ergibt für Ausbeute A ein in der Tendenz Abfallen des Ketonanteils bei steigender *p*-Benzochinon-Konzentration. Die Fläche der γ -Lactonbande weist eine steigende Tendenz auf, während die Fläche der Esterbande zunächst ansteigt und schließlich auf einen niedrigeren Wert als bei 5 mmol *p*-Benzochinon fällt. Die Fläche der nicht zugeordneten Bande steigt. Für Ausbeute B steigt der γ -Lacton- und fällt der Ester-Anteil mit steigender *p*-Benzochinon-Konzentration, während sich der Ketonanteil nur geringfügig ändert.

Damit hat die p-Benzochinon-Konzentration nur einen relativ geringen Einfluss auf den Ketonanteil. Den größten Einfluss hat sie auf die Molmasse der entstehenden Copolymere (Tab. 3-13).

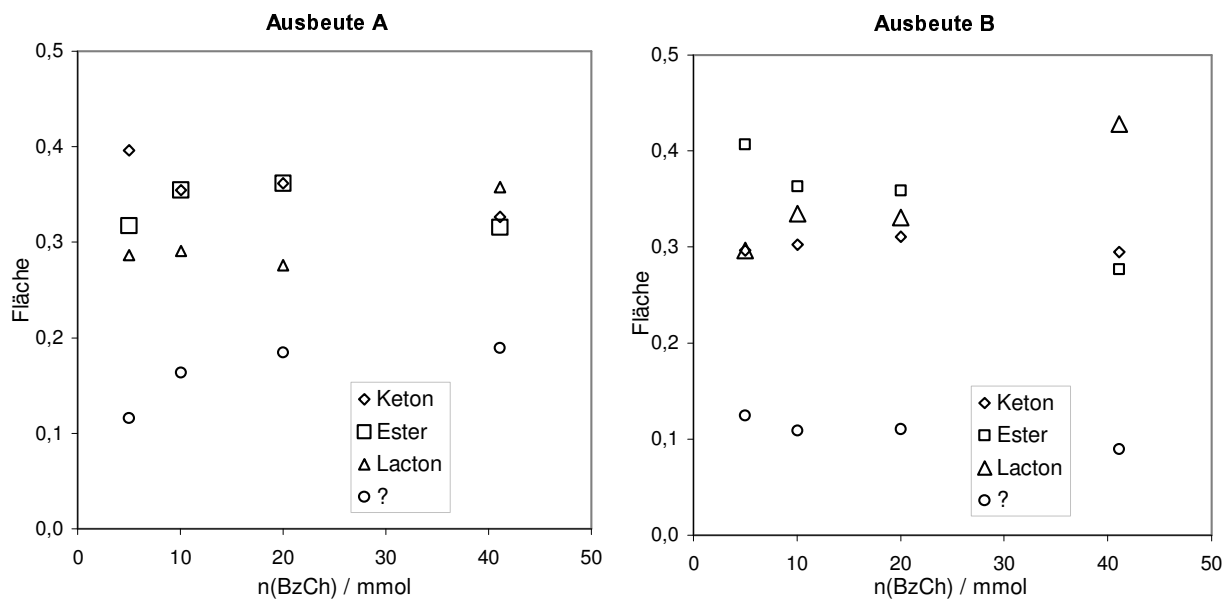


Abb. 3-67 Benzochinonreihe der Norbornen-CO-Copolymerisation; Ausbeute A: bei RT aus Reaktionslösung gefällt; Ausbeute B: bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefällt.

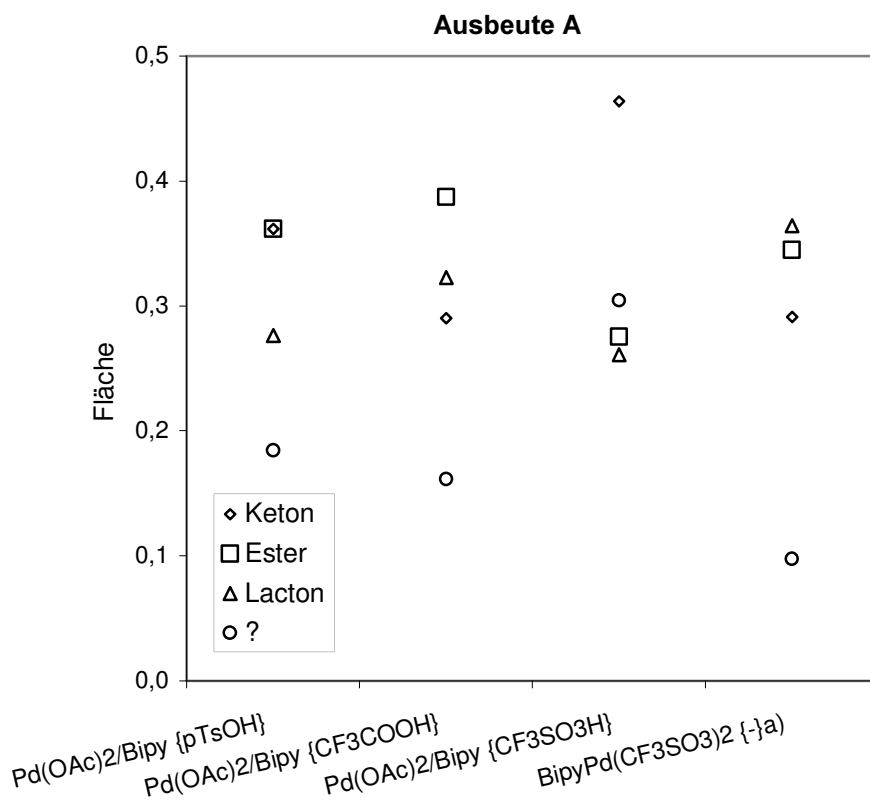


Abb. 3-68 Variation des Katalysatorsystems bei der Norbornen-CO-Copolymerisation; bei RT aus Reaktionslösung gefällt; a) $n(\text{Pd}) = 0,05\text{ mmol}$; $[\text{Pd}]:[\text{BzCh}] = 390$.

Variiert man das Katalysatorsystem an sich, wie in Kapitel 3.7.7 gezeigt, so hat dies ebenfalls einen Einfluss auf die erhaltenen Copolymere.

Ersetzt man die verwendete Säure durch Trifluoressigsäure und behält die restlichen Reaktionsparameter bei, so sinkt bei beiden Ausbeuten der Ketonanteil, während der γ -Lacton- und der Esteranteil steigt (Abb. 3-68). Verwendet man dagegen Trifluormethansulfonsäure, so steigen in der Ausbeute A der Ketonanteil und die Fläche der nicht zugeordneten Bande stark an, der Anteil an γ -Lacton- und Esterstrukturen fällt (s. auch Abb. 3-62 oben). In Ausbeute B dagegen ändern sich die Verhältnisse der zugeordneten Banden im Vergleich zum Bezugsversuch kaum.

Setzt man den isolierten Komplex ein, so erhält man im Vergleich zum Bezugsversuch in Ausbeute A einen geringeren Anteil an Ketonstrukturen und der Lactonanteil steigt an. Der Anteil an Estergruppen sinkt leicht und die Fläche der nicht zugeordneten Bande fällt stark ab. In Ausbeute B ändert sich der Anteil der Ketonbande kaum. Dagegen steigt der Lactonanteil stark an und die Fläche der Esterbande fällt stark ab.

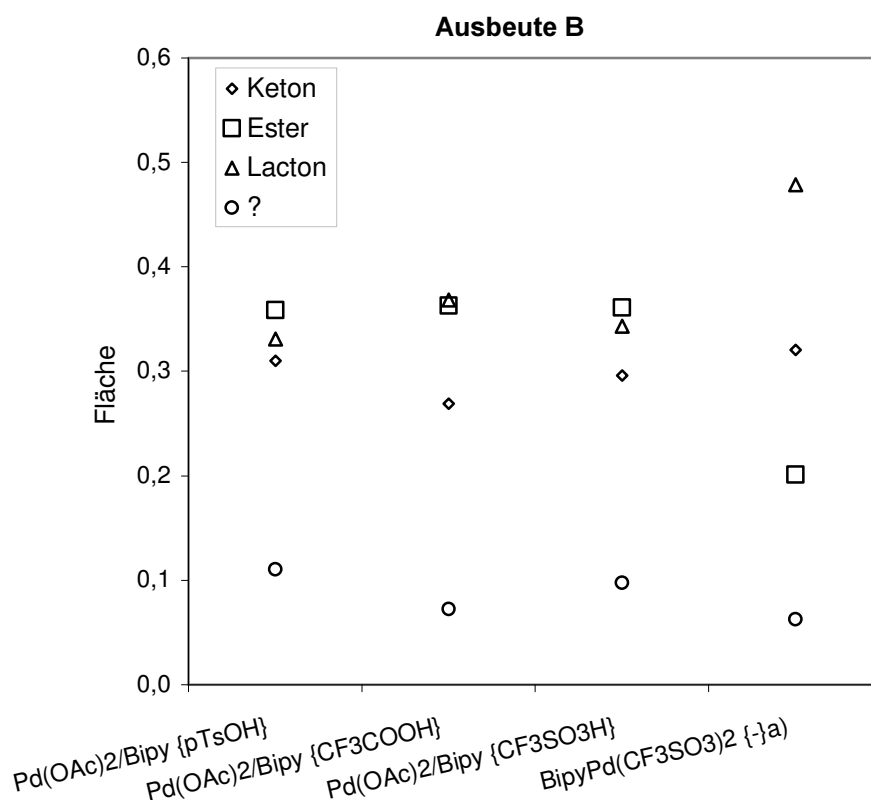


Abb. 3-69 Variation des Katalysatorsystems bei der Norbornen-CO-Copolymerisation; bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Reaktionslösung gefällt; a) $n(\text{Pd}) = 0,05\text{ mmol}$; $[\text{Pd}]:[\text{BzCh}] = 390$.

3.7.8.1 Zusammenfassung

Die quantitative Auswertung der IR-Spektren stellt durchaus ein brauchbares Mittel zur Analyse der Norboren-CO-Copolymeren dar. Die durch Vergleich der Peakhöhen in den vorhergehenden Kapiteln gewonnenen Informationen konnten nun quantitativ verifiziert werden. Allerdings treten durchaus ernsthafte Probleme auf. So schlägt die entwickelte Methode der Bandenanalyse fehl, wenn die einzelnen Banden nicht mehr durch lokale Minima voneinander separiert sind (Abb. 3-66 rechts). Die als Verbesserung eingebrachte Optimierung der Schätzwerte der Wellenzahlen führt in diesem konkreten Fall zu einem mathematisch sicher richtigen aber nicht verwertbaren Ergebnis. Deshalb und aufgrund der nicht überprüfbaren Genauigkeit der Werte wurden diese nicht zur Berechnung von kinetischen Daten herangezogen.

3.7.9 SEM-Aufnahmen der entstandenen Copolymere

Die Copolymere fielen jeweils als farbloses bis graues feines Pulver an. Um die Korngröße zu bestimmen und die Makrostruktur dieser Partikel zu betrachten, wurden SEM-Aufnahmen angefertigt. Abb. 3-70 zeigt eine große Übersicht und zwei Ausschnittsvergrößerungen des bei Bezugsbedingungen (Kap. 3.7.1) hergestellten Norboren-CO-Copolymeren. Wie man den Aufnahmen entnehmen kann liegen die Partikelgrößen zwischen 10 μm und 100 μm . Die Partikel sind nicht rund oder sphärisch, sondern weisen eine traubenartige Form auf. In den Ausschnittsvergrößerungen erkennt man, dass jede Partikel aus ineinander übergehenden etwa 2 μm bis 6 μm großen sphärischen Teilchen aufgebaut ist. Die Oberfläche erscheint dabei außergewöhnlich glatt und eben, es liegen keine erkennbaren Kavitäten oder Poren vor. Dem optischen Eindruck nach sind zähflüssige Kugeln oder Tropfen aneinander geraten und dann erstarrt. Diese sehr regelmäßigen Strukturen der einzelnen Partikel sind sehr ungewöhnlich, wenn man berücksichtigt, dass es sich um eine Polymerisation handelt, bei der die aktive Komponente nicht auf einer formgebenden Trägerpartikel fixiert ist. Vielmehr liegen der Katalysator bzw. die Katalysatorvorstufe zumindest zum Beginn der Polymerisation homogen in Lösung vor. Es ist jedoch möglich, dass der Katalysator bzw. die aktive Spezies mit der wachsenden Kette während der Polymerisation aus der Lösung ausfällt. Jedoch ist auch damit die regelmäßige Struktur der Partikel nicht ohne weiteres zu erklären.

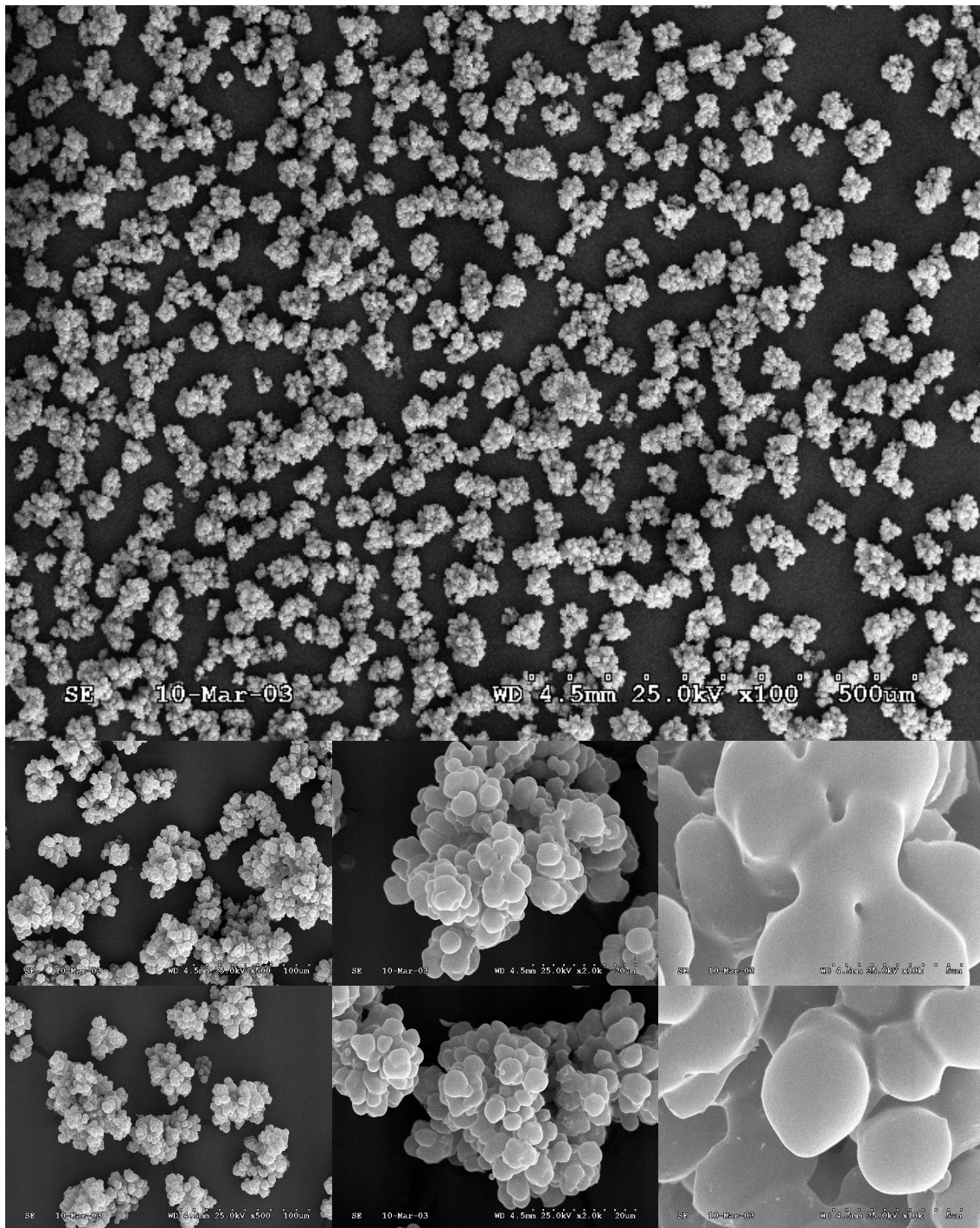


Abb. 3-70 SEM-Aufnahmen eines Norbornen-CO-Copolymeren (Versuch 13, Ausbeute A); oben: Übersicht; mitte und unten: Ausschnittsvergrößerungen von zwei exemplarischen Ausschnitten der Übersicht, von links nach rechts, 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

Um zu bestätigen, dass es sich nicht um einen Einzelfall handelt und um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Form der Partikel zu analysieren, wurden die Copolymere der verschiedenen Versuchsreihen mit

dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon ebenfalls Elektronenmikroskopisch untersucht.

Die Reaktionstemperatur zeigt dabei einen Einfluss auf die Form der Partikel (Abb. 3-71). Je niedriger die Temperatur, desto runder scheinen die Teilchen zu sein, aus denen sich die Partikel zusammensetzt. Ebenfalls scheinen die Teilchen bei niedrigerer Reaktionstemperatur nicht so stark miteinander „verschmolzen“ wie bei höheren Temperaturen. Betrachtet man das bei 95 °C hergestellte Copolymer, so erkennt man, dass die Teilchen weit ineinander übergehen. Auch zeichnet sich bei 95 °C ein Relief auf der Oberfläche der Partikel ab.

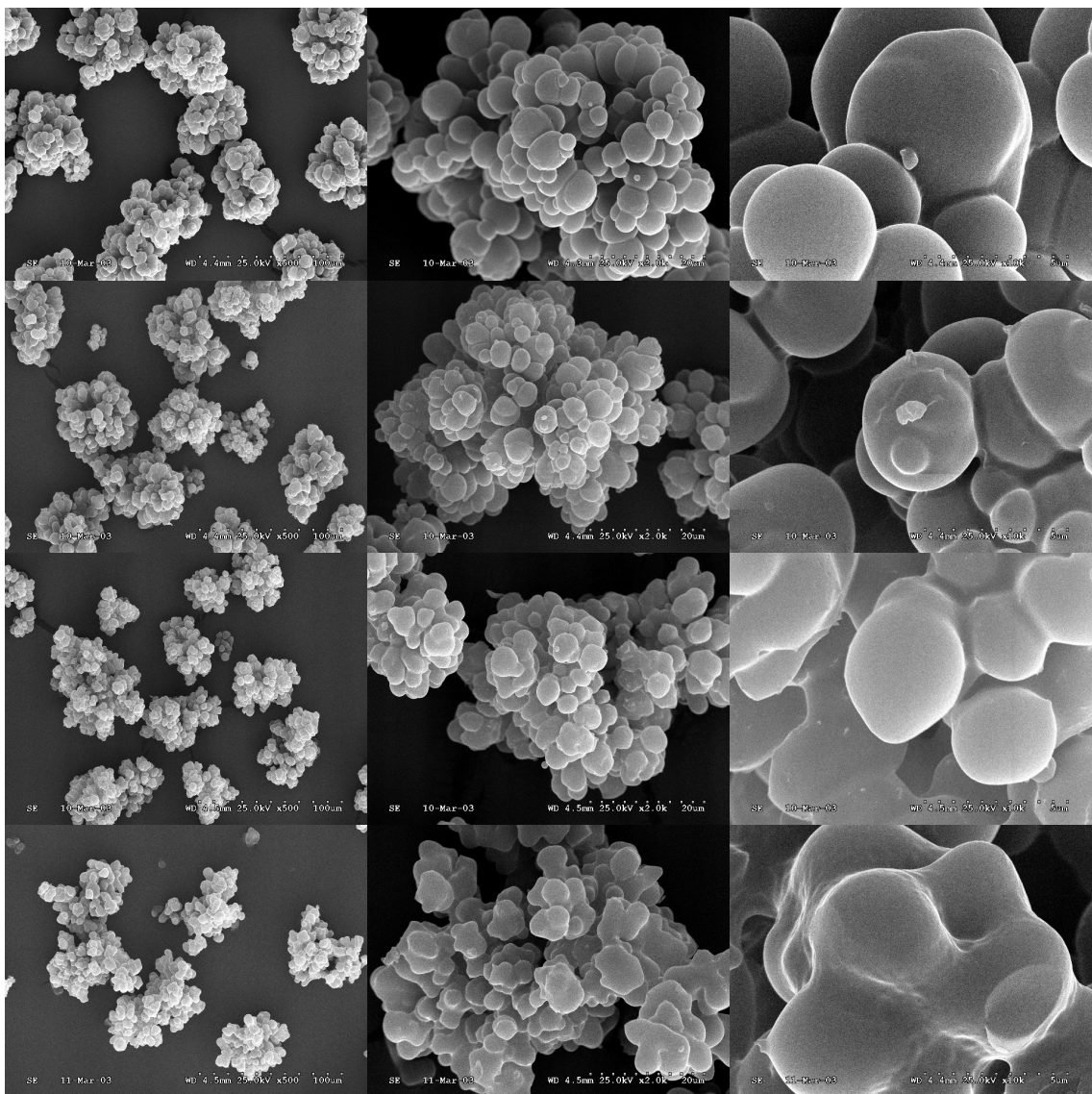


Abb. 3-71 SEM Aufnahmen der Temperaturreihe von Norbornen-CO-Copolymeren (Kap. 3.7.4); von oben nach unten: 65, 75, 85 und 95 °C Reaktionstemperatur; von links nach rechts: 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

Es kann allerdings nicht eindeutig belegt werden, dass die abgebildete Reliefbildung für hohe Temperaturen charakteristisch ist. Sie wurde jedoch vermehrt beobachtet. Deutliche Unterschiede in der Größe der Partikel konnten nicht festgestellt werden. Berücksichtigt man, dass die Reaktionstemperatur keinen großen Einfluss auf die Produktzusammensetzung (Kap. 3.7.4) und die Molmassen (Kap. 3.7.3.2) hat, erstaunt die große Ähnlichkeit der Partikel nicht.

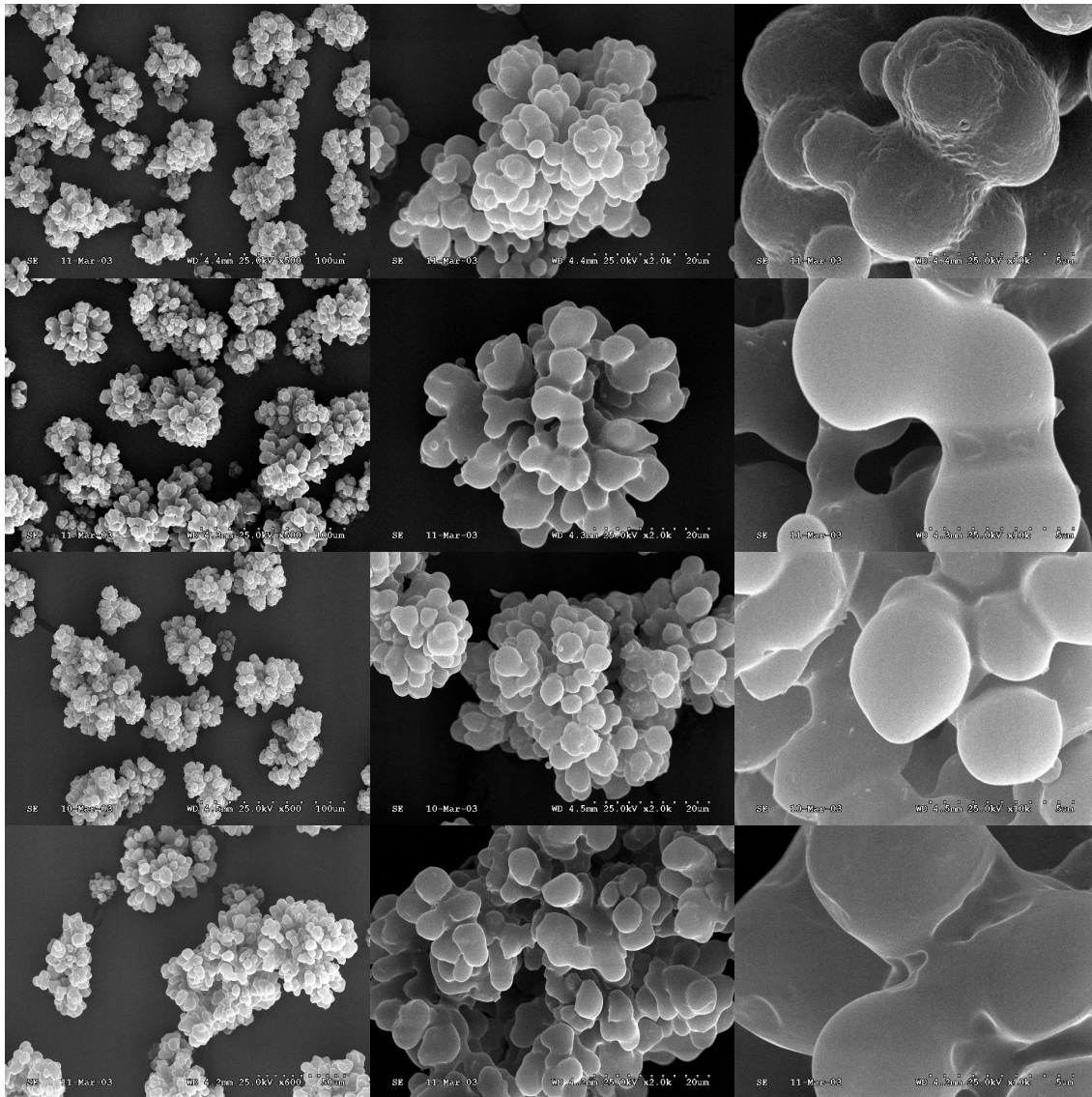


Abb. 3-72 SEM Aufnahmen der Druckreihe von Norbornen-CO-Copolymeren (Kap.3.7.5); von oben nach unten: 9, 20, 31 und 42 bar CO-Druck; von links nach rechts: 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

Der CO-Druck und damit die CO-Konzentration in der Lösung haben jedoch einen deutlich größeren Einfluss sowohl auf die Produktstruktur (Kap. 3.7.5), als auch auf die Molmassen (Kap. 3.7.3.2). In der Partikelstruktur

schlagen sich diese Unterschiede jedoch nicht nieder. Es zeigen sich zwar Unterschiede in den Ausschnittsvergrößerungen (Abb. 3-72), diese sind jedoch nicht gut fassbar; weder in Größe oder Form der Teilchen noch der Partikel kann man eine Tendenz innerhalb der Reihe ausmachen.

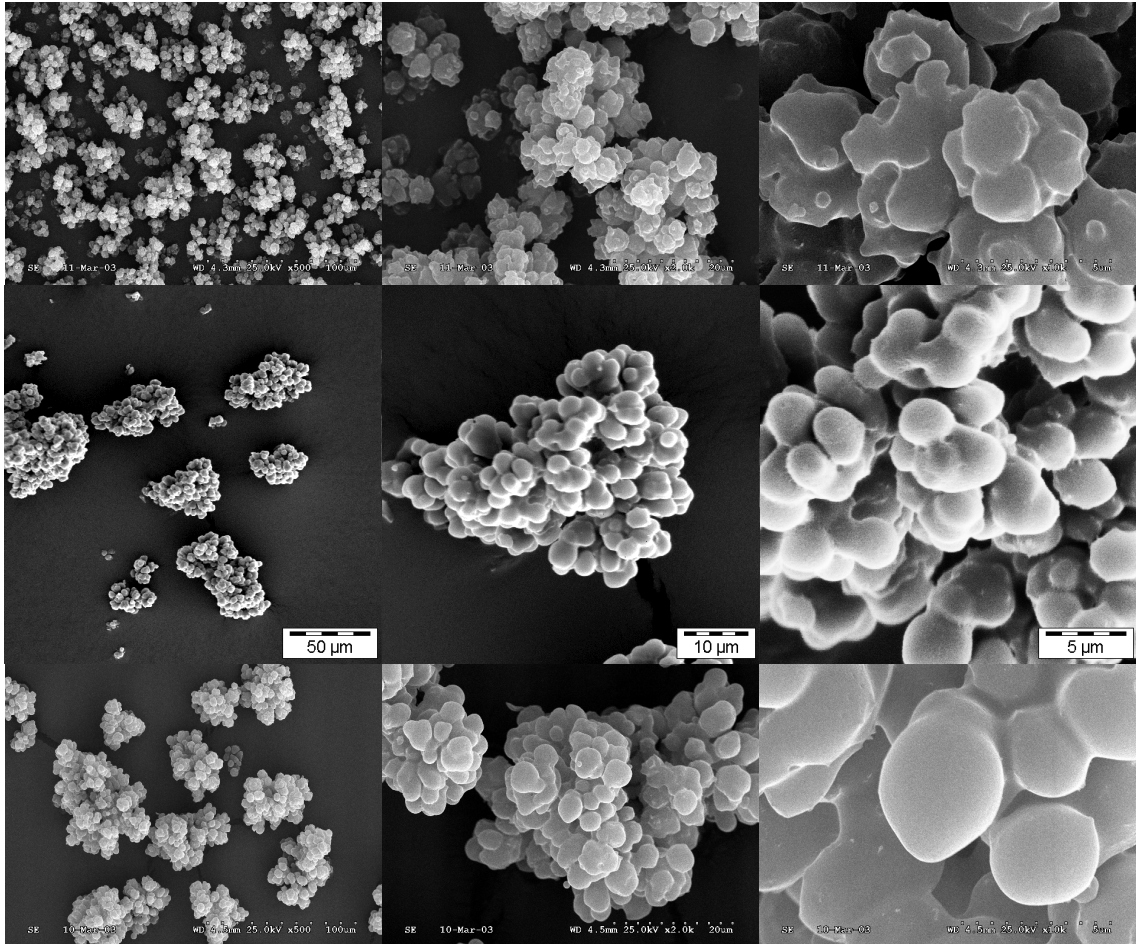


Abb. 3-73 SEM Aufnahmen der p-Benzochinonreihe von Norbornen-CO-Copolymeren (Kap.3.7.6); von oben nach unten: 5, 10, 20 mmol p-Benzochinon; von links nach rechts: 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung – mitte: 500, 2000 und 5000-fach.

3.8 Schlussfolgerung und Ausblick

Die kinetischen Untersuchungen am Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon ergaben Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der Bildung von Polyspiroketalen bei der Norbornen-CO-Copolymerisation. Zunächst kann damit die These von Sen et al. [63] zumindest für die Norbornen-CO-Copolymerisation widerlegt werden, nach der die Polyspiroketalbildung eine Gleichgewichtsreaktion ohne Einwirkung des Katalysators darstellt (Abb. 3-74). In diesem Fall dürften die Verhältnisse von γ -Lacton- zu Ketongruppen im Copolymer nicht wie gezeigt von den Reaktionsbedingungen wie CO-Druck und Reaktionstemperatur abhängen, sondern nur vom verwendeten Lösungsmittel und evtl. dem pH-Wert.

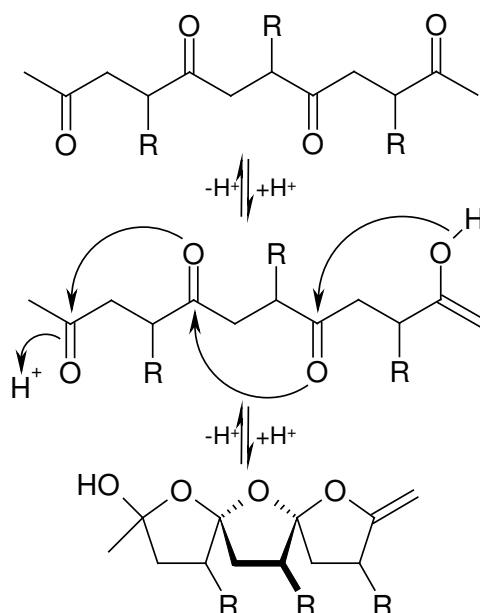


Abb. 3-74 Polyspiroketalbildung nach Sen et al. [63].

Auch ist die These nicht haltbar, dass die Bildung der γ -Lacton-Gruppen durch säurekatalysierte Hydrolyse endständiger Methylester in Gegenwart von Wasser geschieht [70] (Abb. 3-75). Bei allen Norbornen-CO-Copolymerisationen wurde mit getrockneten Lösungsmitteln gearbeitet und das Kristallwasser der p-Toluolsulfonsäure macht einen zu geringen Anteil aus, da H_2O bei der Esterspaltung equimolar verbraucht wird.

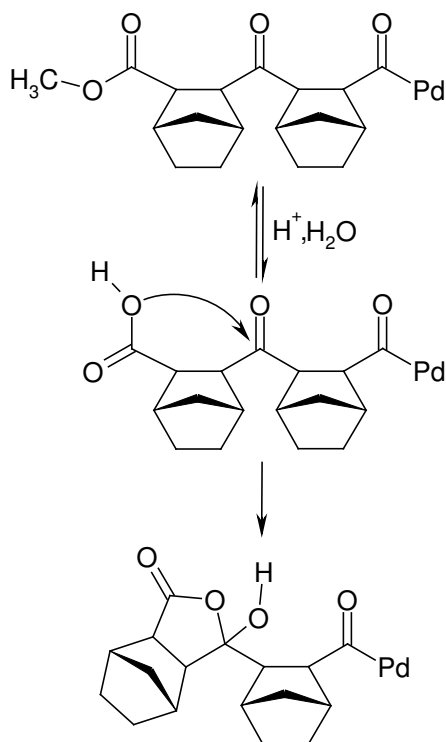


Abb. 3-75 säurekatalysierte Ester-Hydrolyse in Anwesenheit von Wasser nach Belov et al. [70].

Vielmehr scheint eine Reaktionsfolge (Abb. 3-76) ähnlich den vorgeschlagenen Mechanismen von Drent et al. für die Polyspiroketalbildung bei Propen-CO-Copolymeren (Abb. 3-7) [11] und der von Chiusoli et al. diskutierten Bildung von endständigen γ -Lactonen mit exocyclischen Doppelbindungen bei der Norbornen-CO-Copolymerisation (Abb. 3-11) [67] wahrscheinlich. In der abgebildeten Reaktionsfolge (Abb. 3-76) geschieht der Kettenstart durch eine Norbornen-Insertion in eine Pd-Hydrid-Spezies. In der Folge findet ein Kettenwachstum durch alternierende CO- und Norbornen-Insertionen zu einem Polyketon statt (Kettenwachstumszyklus I), bis nach einer Keto-Enol-Tautomerie die entstandene OH-Gruppe die nächste, am Pd-koordinierende Ketogruppe angreift und sich die erste Ketalstruktur bildet. In der Folge entsteht durch abwechselnde CO- und Norbornen-Insertionen ein Polyspiroketal (Kettensachstumszyklus II). Im Zyklus II koordiniert dabei vor jedem Insertionsschritt eine OH-Gruppe das Pd-Zentrum. Der Kettenabbruch führt dann zu einer γ -Lacton-Endgruppe. Im Gegensatz zum Vorschlag von Chiusoli entstehen die Spiroketal-Strukturen also wahrscheinlich nicht beim Kettenabbruch (Abb. 3-11), sondern beim Kettenwachstumszyklus II (Abb. 3-76).

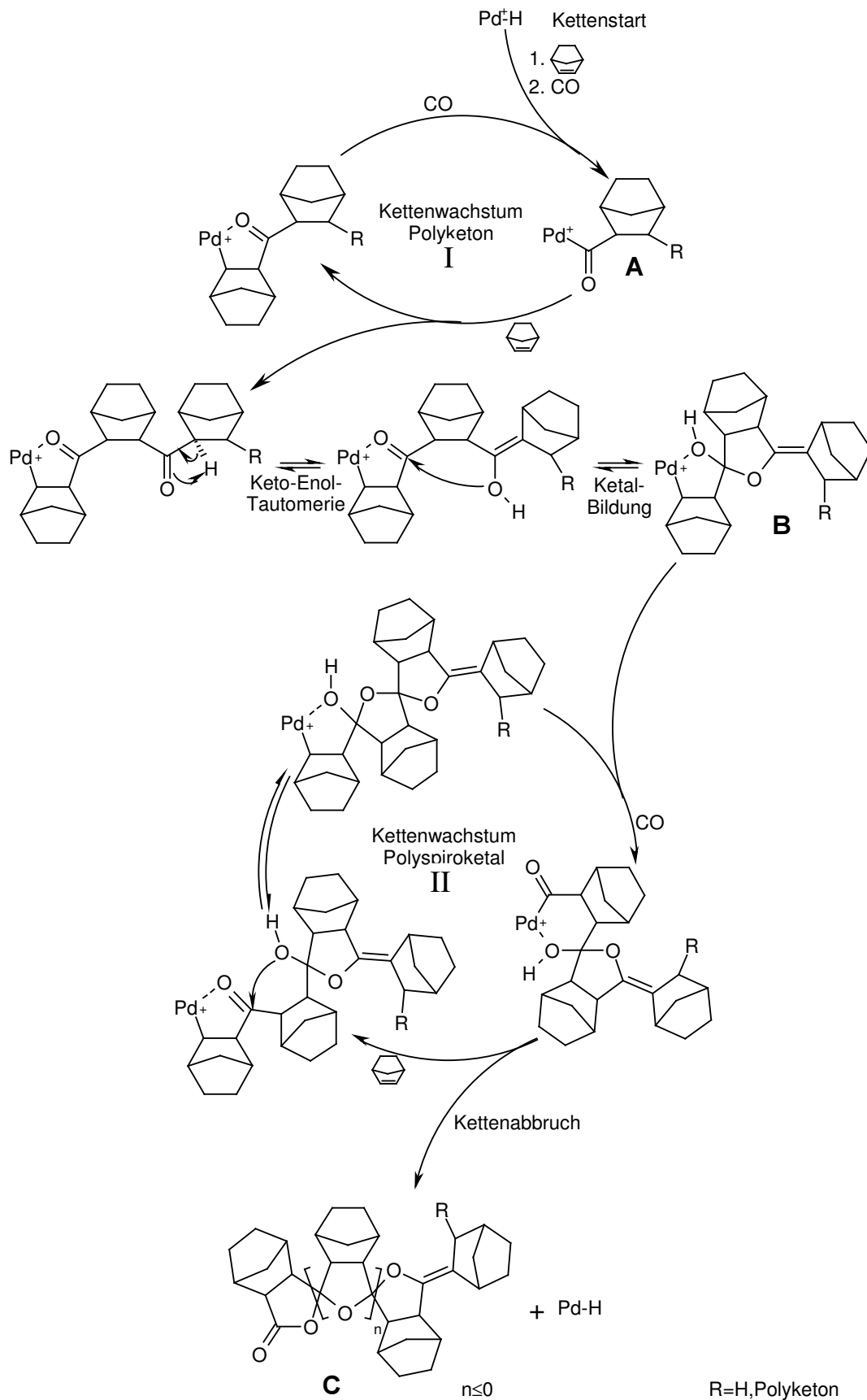


Abb. 3-76 Mechanismus zur Bildung von Polyspiroketalstrukturen mit jeweils endständigen γ -Lacton- und olefinischen Gruppen; mit $R = H$ oder ein Polyketonpolymer.

Dies kann auch den hohen Anteil der Polyspiroketale in den Produktgemischen erklären. Auf Grundlage dieses Mechanismus (Abb. 3-76) sind auch Polyketon- und Spiroketal-Blockcopolymerer erklärbar. Die nach diesem Reaktionsschema (Abb. 3-76) entstehenden Endgruppen des Copolymeren sind entweder ein Ketonorbornyl (A, R=H), ein über eine Doppelbindung verknüpftes Norbornyl (B, R=H) oder ein γ -Lacton (C, R=H oder Polyketon).

Da bei der Oxidation des Pd-Hydrids durch p-Benzochinon eine Pd-methoxy Spezies entsteht (Abb. 3-4) und diese einen Kettenstart initiieren kann (Abb. 3-2), ist es allerdings überraschend, dass keine oder kaum Methylester-Endgruppen gefunden wurden. Dies würde bedeuten, dass die kettenstartende Pd-Spezies immer ein Pd-Hydrid ist und ausschließlich γ -Lactone (Abb. 3-76) und keine Methylester als Endgruppen entstehen. Dass die Kettenstartende Spezies immer ein Pd-Hydrid ist, ist jedoch unwahrscheinlich, da nachgewiesen werden konnte, dass die Ausbeute proportional zur Stoffmenge an eingesetztem p-Benzochinon ist (Kap. 3.7.6).

Eine weitere Erklärung wäre tatsächlich eine nachträgliche Hydrolyse der Methylester-Endgruppe zu einer γ -Lacton-Endgruppe (Abb. 3-75) wie von Belov et al. postuliert [70]. Da die Esterspaltung jedoch eine Gleichgewichtsreaktion ist, wäre es unwahrscheinlich, dass man überhaupt keine Methylester-Endgruppen im Produkt findet. Da nur sehr wenig Wasser in der Reaktionslösung vorlag, läge das Gleichgewicht der Ester-Hydrolyse wohl weit auf Seiten des Esters. Beweisen könnte man das Stattfinden einer solchen Ester-Hydrolyse z.B. durch Versuche mit ^{17}O -markiertem Methanol. Der markierte Sauerstoff müsste dann in den γ -Lacton-Endgruppen wiederzufinden sein.

Desweiteren sind zusätzliche Versuche mit dem Komplex 2,2'-Bipyridin-Pd(II)-triflat erforderlich, um mit diesem vereinfachten Katalysatorsystem den Katalysezyklus genauer zu untersuchen und die Produkteigenschaften hinsichtlich höherer Molmassen zu optimieren.

Ebenfalls interessant ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Norbornen-Insertion und Untersuchungen zum Einfluss der Norbornen-Konzentration auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Produkte.

Da eine Vielfalt von Pd-Komplexen Norbornen mit hohen Aktivitäten homopolymerisieren, wäre die Herstellung von Poly(Norbornen-co-CO)-block-Polynorbornen Block-Copolymeren z.B. mittels gepulster Zugabe von Kohlenmonoxid [46] interessant.

Um andere Produkteigenschaften zu erhalten, sind ebenfalls Terpolymerisationen mit anderen Termonomeren und mittels anderer Katalysatorsysteme vorstellbar.

3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den vorliegenden Kapiteln wurden verschiedene Katalysatorsysteme mit Ni, Pd und Zr als Zentralatom und verschiedenen Liganden und Cokatalysatoren in der Ethen-CO- und Norboren-CO-Copolymerisation untersucht. Die Terpolymerisation dieser Monomere gelang nicht.

Beim Screening (Kap. 3.2.1 bis Kap. 3.4.3) wurden die entstehenden Copolymere untersucht. Ethen-CO-Copolymere konnten abgesehen von den Zirkonocenen mit allen untersuchten Katalysatorsystemen hergestellt und zweifelsfrei charakterisiert werden. Die Produkte zeigen dabei keine oder kaum Unterschiede im IR-Spektrum.

Die Norboren-CO-Copolymerisation gelang nur mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure ohne und mit dem Oxidationsreagenz p-Benzochinon und dem Katalysatorsystem 2,2'-Bipyridin-Pd-(II)-acetat / p-Toluolsulfonsäure mit Nitrotoluol oder p-Benzochinon als Oxidationsreagenz. Deshalb wurde das vielversprechende Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon ausgewählt, um damit in einem Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr eine Methode zu entwickeln (Kap. 3.5), um die Reaktion durch Injektion in-situ zu starten und damit ihre Kinetik verfolgen zu können.

Die erhaltenen Copolymere wurden mittels IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Copolymere durch alternierende Norboren- und CO-Insertionen entstehen. Es liegt jedoch anders als bei den Ethen-CO-Copolymeren kein rein alternierendes Polyketon vor. Neben den Ketongruppen konnten im Festkörper-NMR auch Spiroketalstrukturen nachgewiesen werden (Kap. 3.4, Kap. 3.4.3, Kap. 3.5). Durch quantitative Auswertung der Festkörper-NMR-Spektren konnte ein Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und dem Zusatz von p-Benzochinon einerseits und der Produktzusammensetzung andererseits hergestellt werden (Kap. 3.6). So erhöht sich z.B. durch Zusatz des Oxidationsreagenzes der Anteil an Spiroketalstrukturen im Copolymer, während sich umgekehrt dieser Anteil durch Verwendung von Chloroform anstatt Methanol als Lösungsmittel erniedrigt. Zusätzlich zeigten die Festkörper-NMR-Spektren, dass Methylester als Endgruppen bei der Copolymerisation von Norboren und CO in Methanol, anders als oft in der Literatur vermutet, nur zu einem sehr geringen Anteil vorkommen (Kap. 3.4). Statt dessen konnte gezeigt werden, dass γ -Lacton- und olefinische Endgruppen dominieren.

Auf der Grundlage der entwickelten Methode zum in-situ Start der Reaktion erst nach der Sättigung mit dem Monomergas wurden die Temperatur- (Kap. 3.7.4) und Druckabhängigkeit (Kap. 3.7.5) der Reaktionskinetik, der Ausbeute und der Produktzusammensetzung intensiv untersucht. Dazu wurden die Ausbeuten und Reaktionsprofile bestimmt und die entstehenden Produkte charakterisiert. Dabei konnten die Aktivierungsenergie (52 kJ/mol) und die Reaktionsordnung von CO (1. Ordnung) in der CO-Insertion bestimmt werden. Die ermittelte Aktivierungsenergie ist vergleichbar mit berechneten Barrieren von 49 kJ/mol für die CO-Insertion in der Ethen-CO-Copolymerisation [58], [59]. Weiterhin wurde der Einfluss des Oxidationsreagenzes p-Benzochinon in diesem Katalysatorsystem eruiert (Kap. 3.7.6). Dabei konnte gezeigt werden, dass das Oxidationsreagenz kontinuierlich während der Reaktion verbraucht wird und dass die Anzahl der aktiven Zentren auch von der verwendeten Konzentration des Oxidationsmittels abhängt.

Durch die quantitative Auswertung der IR-Spektren (Kap. 3.7.8) der Copolymere konnte die Abhängigkeit der Produktstruktur von den Reaktionsbedingungen bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass der CO-Druck einen wesentlich größeren Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat als Reaktionstemperatur und p-Benzochinon-Konzentration. Mit fallendem Druck und steigender Polymerisationstemperatur steigt dabei der Polyketonanteil. Ebenfalls wurden die Molmassen der Copolymere mittels Dampfdruckosmometrie (Kap. 3.7.3.2) bestimmt und mit den Reaktionsbedingungen korreliert.

Durch SEM-Aufnahmen wurden die Struktur und Größe der entstehenden Partikel untersucht (Kap. 3.3 und Kap. 3.7.9). Dabei konnte gezeigt werden, dass die Norbornen-CO-Copolymere Partikel mit erstaunlich regelmäßigen, traubenförmigen Strukturen erzeugen, deren Form wiederum von den Reaktionsbedingungen beeinflusst wird.

Das Katalysatorsystem selbst wurde durch Variation der Säurekomponente optimiert (Kap. 3.7.7). Durch die Synthese des Komplexes 2,2'-Bipyridin-Pd-(II)-triflat konnte das Katalysatorsystem entscheidend von einem Vier-Komponenten-System zu einem Zwei-Komponenten-System vereinfacht werden (Kap. 3.7.7). Gleichzeitig konnte damit gezeigt werden, dass die aktive Spezies durch Koordination des Liganden 2,2'-Bipyridin am Palladium und Verdrängung der Acetatliganden durch die verwendete Brønsted-Säure entsteht. Bei allen Versuchen mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen wurde auch dessen Einfluss auf die Produktzusammensetzung durch quantitative Auswertung der IR-Spektren erfasst.

4 Reaktionsmechanismus der Norbornen-Homopolymerisation unter Ringerhaltung

4.1 Einleitung

4.1.1 Verschiedene Verknüpfungsarten bei der Polymerisation von Norbornen

Drei verschiedene Polymerisationsarten des Norbornen sind in der Literatur beschrieben (Abb. 4-1). Die Ringöffnungs-Metathesepolymerisation wurde dabei am intensivsten untersucht [79]. Sie liefert ungesättigte und deshalb gegenüber hohen Temperaturen empfindliche Polymere, die löslich sind [8]. Die kationische oder radikalische Polymerisation von Norbornen führt unabhängig vom Katalysator unter Erhaltung der bicyclischen Struktur nur zu gesättigten Oligomeren, mit Molmassen zwischen 500 und 700 g/mol [80], und wurde nur spärlich untersucht [81], [82]. Die vinylische Polymerisation wurde recht intensiv untersucht [83], [20], [84]-[89]. Sie führt über eine Öffnung der Doppelbindung zu gesättigten Polymeren, die extrem temperaturstabil sind [7].

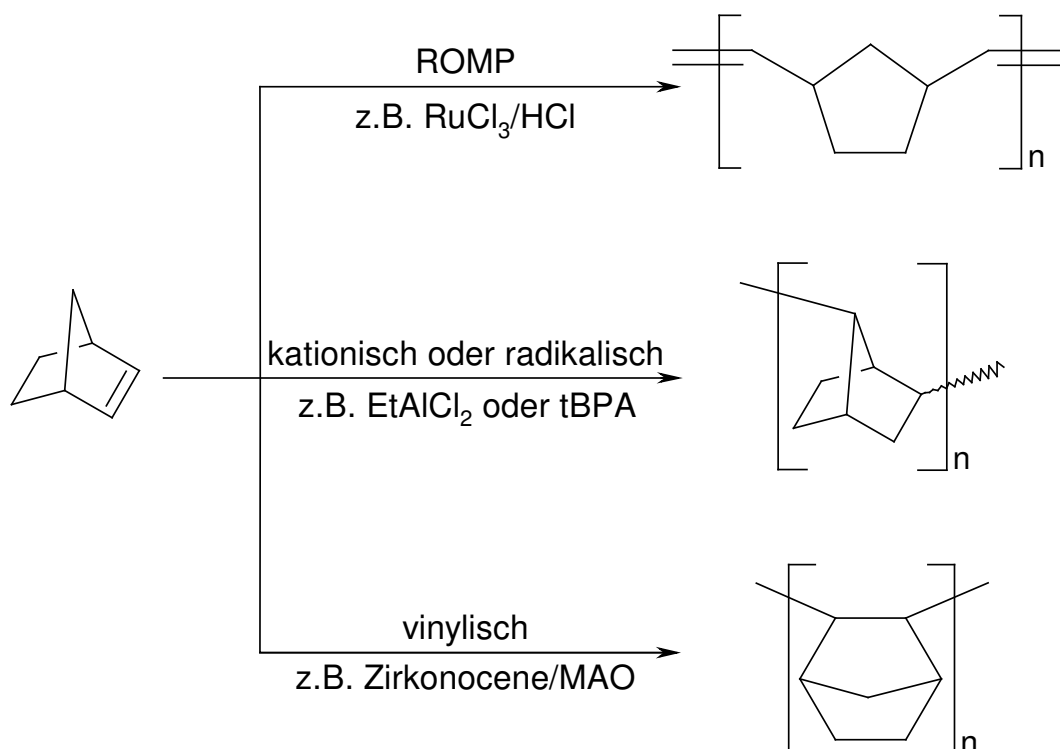


Abb. 4-1 Die drei literaturbekannten Polymerisationsarten des Norbornens mit Beispielen für die benutzten Katalysatoren: [79], [80], [20]; tBPA: Peressigsäure-tert-butyl-ester.

Die drei unterschiedlichen Polymerisationsarten resultieren in unterschiedlichen Verknüpfungen der repetitiven Einheit. Während bei der Ringöffnungs-Metathesepolymerisation die Einheiten durch Doppelbindungen verbunden sind, treten bei der vinyllischen Polymerisation 2,2'-Verknüpfungen auf (vergl. Abb. 4-2). Bei der radikalischen und kationischen Polymerisation sind die repetitiven Einheiten durch 2,7'-anti-Verknüpfungen verbunden.

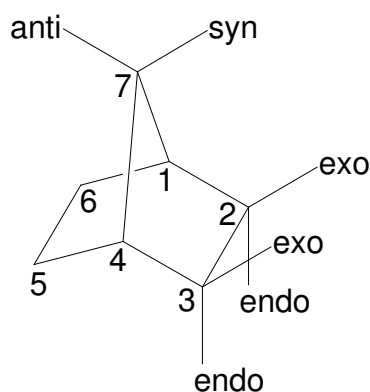


Abb. 4-2 Nummerierung und stereochemische Orientierung in einem substituierten Norbornan [90].

4.1.2 Eigenschaften und Anwendungsgebiete von vinyllisch polymerisierten Polynorbornenen

Polynorbornene, die durch Öffnung der Doppelbindung und gleichzeitig unter Erhaltung der bicyclischen Ringstruktur hergestellt werden (vinyllische Polymerisation), haben besondere Eigenschaften. Gegenüber den durch ROMP hergestellten Polynorbornenen enthalten sie keine Doppelbindungen und sind thermisch stabil [8]. Die Zersetzungstemperaturen liegen außerordentlich hoch – im Vakuum wurden Temperaturen von über 600 °C gemessen [7]. Dadurch ist jedoch die thermoplastische Verarbeitung ausgeschlossen. Sie sind meist nicht in organischen Lösungsmitteln löslich [20] und chemisch beständig [91]. Sie zeigen darüber hinaus eine hohe Festigkeit, sind transparent und haben hervorragende dielektrische Eigenschaften [92]. Sie weisen einen hohen Brechungsindex und nur geringe Doppelbrechung auf [91]. Damit sind sie hervorragend geeignet als Photolacke für den tiefen UV-Bereich (Lithographie) und den in der mikroelektronischen Produktion verwendeten Hochtemperaturprozessen [93], als Isolator und als Beschichtung von Flüssigkristallanzeigen [94] und optischen Datenträgern [92], sowie als Membranen [91] z.B. zur Gasauftrennung [95], [96].

4.1.3 Mikrostruktur von vinylic polymerisierten Polynorbornenen

Aufgrund der Unlöslichkeit [20] der meisten vinylic polymerisierten Polynorbornene sind kaum ^{13}C -NMR-Spektren veröffentlicht worden. Die wenigen publizierten Spektren sind meist Festkörper-Spektren [97], [88] und dementsprechend ist der Informationsgehalt aufgrund der prinzipbedingt geringen Auflösung gering. Die Mikrostruktur der entstehenden Polymere ist deshalb schwierig zu bestimmen. In Analogie zu den Ethen-Norbornen-Copolymeren, bei denen ausschließlich cis-exo-Verknüpfungen (vergl. Abb. 4-2) gefunden wurden [16], [7], [15], wurde auch für die Polynorbornene diese Verknüpfungsart als einzige postuliert. Dies wurde jedoch nie eindeutig bewiesen.

Neben der Verknüpfungsart hängt die Mikrostruktur auch von der stereochemischen Anordnung in der Kette ab. Die möglichen Anordnungen in einem Dimer mit ausschließlich exo-Verknüpfungen werden in Abb. 4-3 wiedergegeben.

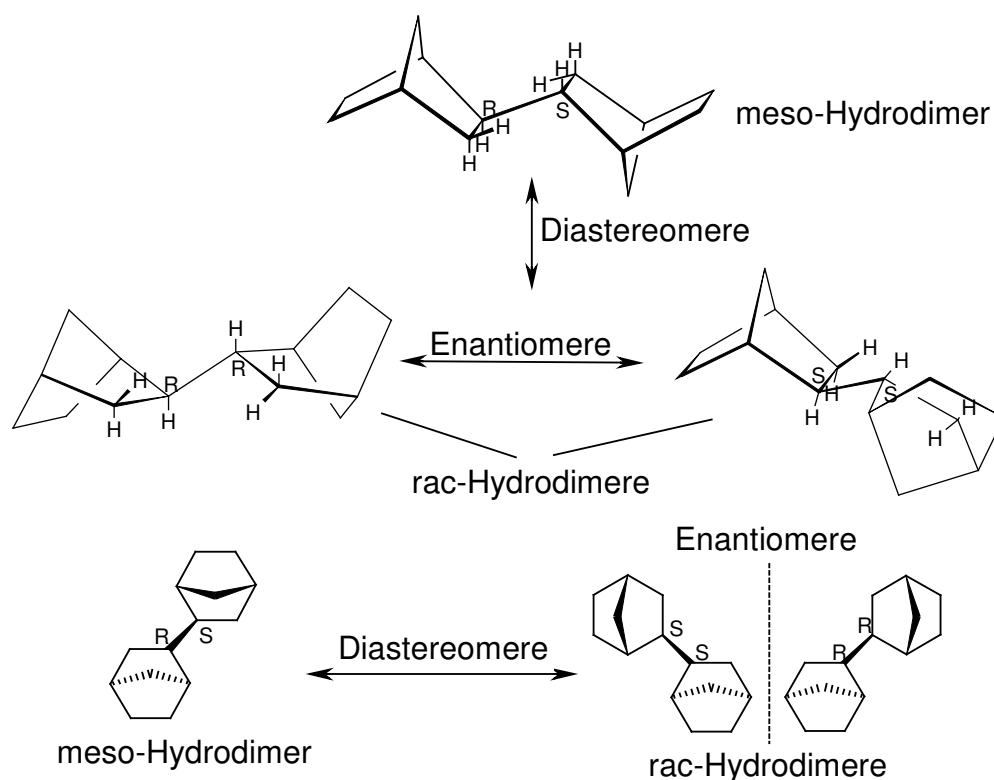


Abb. 4-3 Alle möglichen 2-exo,2'-exo-Binorbornyle (= Hydrodimere); die Konfiguration der verknüpfenden Kohlenstoffatome ist angegeben; oben: dreiminensionale Projektionsdarstellungen; unten Strichzeichnungen.

Die Dimeren unterscheiden sich in der Konfiguration der beiden verknüpfenden Kohlenstoffatome (2 und 2'). Weitet man nun die Verknüpfungen der Dimere zu einem regelmäßigen ditaktischen Polymeren aus, so kann man erythrodiisotaktische (analog dem Dimeren meso-verknüpft) und erythrodisyndiotaktische (rac-verknüpft) und natürlich ataktische Sequenzen unterscheiden (Tab. 4-1).

Taktizität	Konfiguration der verknüpfenden Kohlenstoffatome
erythrodiisotaktisch (meso)	*—(RS)—(RS)—(RS)—(RS)—(RS)—(RS)—*
erythrodisyndiotaktisch (rac)	*—(RS)—(SR)—(RS)—(SR)—(RS)—(SR)—*

Tab. 4-1 Taktizität der Polymeren und Konfiguration der verknüpfenden Kohlenstoffatome; in Klammern ist die Anordnung analog den Dimeren wiedergegeben.

Arndt et al. verglichen die Festkörper-NMR- und WAXS-Spektren von mit verschiedenen Katalysatorsystemen hergestellten Polynorborenen und ordneten sie in drei Typen (I-III) [86], [20]. Dabei wurde in Analogie zu den Ethen-Norboren-Copolymeren ausschließlich von einer cis-exo-Verknüpfung ausgegangen [20]. Aufgrund von mechanistischen Hypothesen, Übertragung von Ergebnissen aus Oligomerisierungsversuchen [19], [15] und Propenpolymerisationen mit den gleichen Zirkonocenen und Vergleich der Festkörper-Spektren der Polymere mit den Lösungs-Spektren der erhaltenen Di- und Trimeren, wurden den drei CPMAS-Typen Mikrostrukturen zugeordnet (Tab. 4-2) [20], [86]. Diese Vorschläge beruhen auf nachvollziehbaren Indizien und Hypothesen; eine genaue Analyse der unlöslichen Polymere liegt jedoch nicht vor. Weiterhin ergeben sich, wie in [20] erwähnt, Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Oligomerisierungen und den Hypothesen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus. So erzeugt das Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zwar überwiegend meso-Hydrodimere, aber hauptsächlich meso,rac-Hydrotrimere und die Polynorborene gehören zum gleichen CPMAS-Typ wie die des Katalysatorsystems $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, obwohl für dieses ein anderer Reaktionsmechanismus postuliert wird. Die in Tab. 4-2 getroffenen Zuordnungen sind somit nachvollziehbar, aber nicht zwingend.

Neben den Festkörper-NMR-Spektren können die IR-Spektren zur Identifizierung der Mikrostruktur und der Verknüpfung der Polynorborene herangezogen werden. Da die Interpretation der IR-Spektren rein durch Vergleiche mit allgemein bekannten Substanzen kaum möglich ist, braucht

man entweder passende Modells substanzen oder aber man benutzt theoretische Berechnungen.

CPMAS-Typ	Mikrostruktur	Katalysatorsystem
I	erythrodisyndiotaktisch mit hohem ataktischen Anteil	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
		$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
		$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
		$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$
		$\text{Ni}(\text{2-ethylhexanoat})_2/\text{MAO}$
II	erythrodiisotaktisch, kristallin	$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{MAO}$
		$\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
III	erythrodiisotaktisch oder erythroataktisch, vernetzt	$\text{meso-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
		$\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
		$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$
		$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$
		$\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{MAO}$

Tab. 4-2 Zuordnungen der Mikrostruktur von Polynorbornenen zu CPMAS-Typ und Katalysatorsystem nach [20] und [86].

Bondarenko et al. versuchten den Weg der theoretischen Berechnung der Vergleichsspektren zu beschreiten [98]. Sie polymerisierten Norbornen mit je einem Ni-, Pd- und Zr-Komplex und verglichen die IR-Spektren der erhaltenen Polymere mit berechneten Spektren. Die Übereinstimmung war unterschiedlich gut; vor allem die Intensitäten und Aufspaltungen, aber auch die Frequenzen, vor allem im Fingerprintbereich, zeigten teilweise starke Abweichungen. Da die Berechnungen mit Softwarepaketen durchgeführt wurden, die aus dem Jahre 1977 [99] und 1981 [100] stammen, wurden in der vorliegenden Arbeit die berechneten Spektren außer Acht gelassen und auf die Beschaffung und Übersetzung der russischen Quellen verzichtet. Außerdem wurden von Bondarenko et al. sowohl exo- als auch endo-Verknüpfungen und die Dihedralwinkel in der Kette diskutiert, aber die Konfiguration der verknüpfenden Kohlenstoffe nicht beachtet. Deshalb werden hier ebenfalls die Zuordnungen der Polymerstrukturen zu den experimentellen Spektren nicht herangezogen.

Leider wurden vor allem in den Veröffentlichungen von Arndt et al. keine IR-Spektren der Polynorbornene erwähnt, weshalb ein Vergleich mit den Spektren von Bondarenko et al. nicht möglich ist.

4.2 Norbornen-Homopolymerisationen mit verschiedenen Katalysatorsystemen

Zunächst nur zum Vergleich mit Norbornen-CO-Copolymeren wurden Norbornen-Homopolymere mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt. Die davon gemessenen ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR- und IR-Spektren lassen sich jedoch weder einem CPMAS-Typ nach Arndt noch einem IR-Typ nach Bondarenko zuordnen (Abb. 4-4). Auch sind die Linien für Festkörperspektren von Polymeren ungewöhnlich schmal.

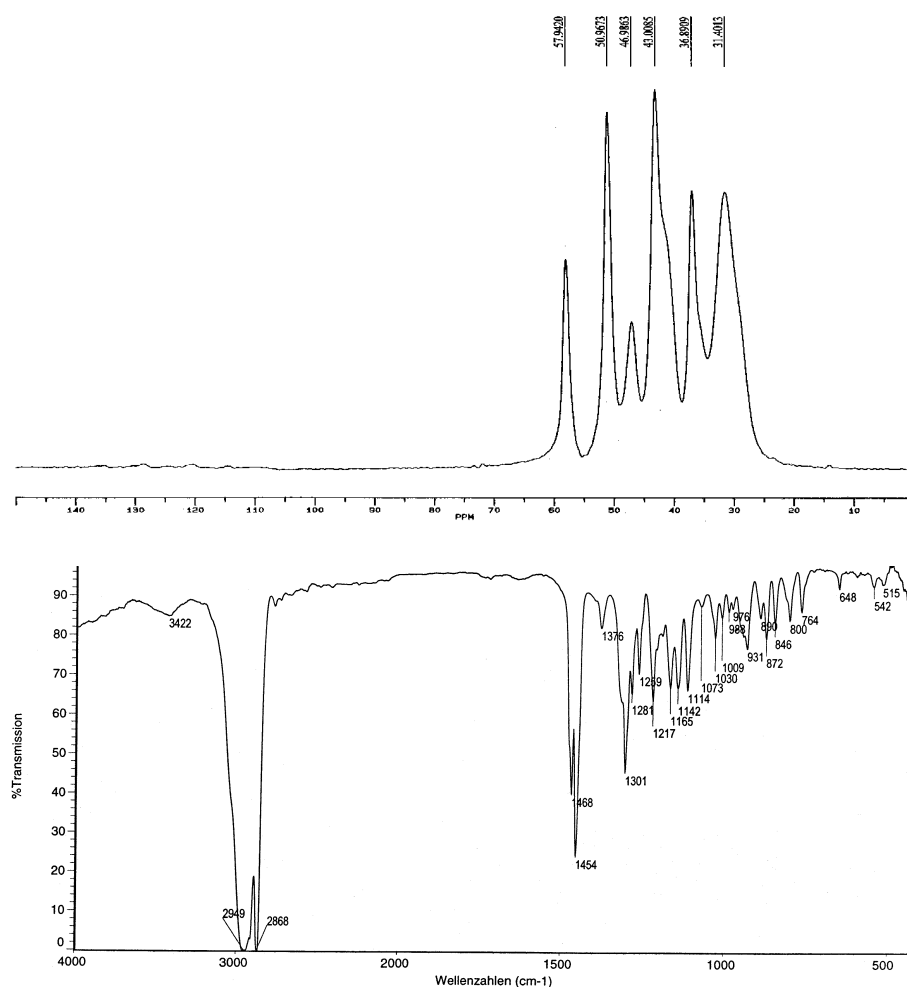


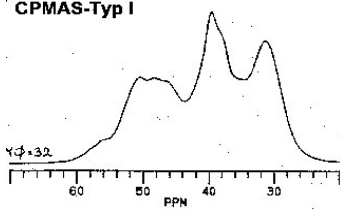
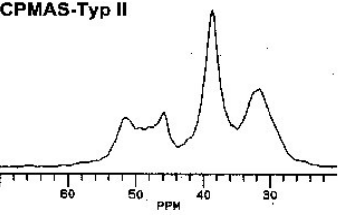
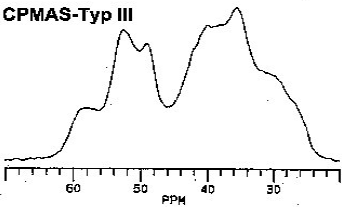
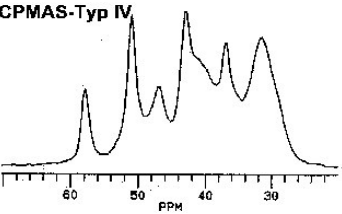
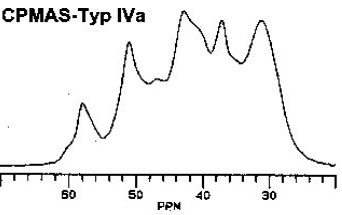
Abb. 4-4 ^{13}C -CPMAS-NMR- und IR-Spektrum eines mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Polynorbornens; Reaktionsbedingungen: $[\text{Zr}] = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2199$, $[\text{N}] = 0,62 \text{ mol/L}$, $T_p = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dies war Grund genug, die Mikrostruktur der vinylich polymerisierten Polynorbornene zu untersuchen. Dazu wurden zunächst die bisherigen Ergebnisse verifiziert, Polymerisationen mit verschiedenen anderen Katalysatorsystemen durchgeführt und bereits in der Arbeitsgruppe vorhandene

Polynorbornene spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass noch weitere Katalysatorsysteme Polymere mit diesem neuen Typus an Festkörper-NMR- und IR-Spektren erzeugen. Teilweise wurden diese Katalysatorsysteme bereits von D. Ruchatz in der Norbornen-Homopolymerisation eingesetzt, wobei der Fokus jedoch ein anderer war und die Ungewöhnlichkeit der Produkte zu diesem Zeitpunkt nicht bemerkt bzw. interpretiert werden konnte [23]. Der neue CPMAS-Typus wurde in Anlehnung an die Unterteilung von Arndt [86] „Typ IV“ genannt, während die IR-Spektren mit „Typ A“ kategorisiert wurden. Eine vollständige Auflistung und Einordnung der Katalysatorsysteme findet sich in Tab. 4-3. Dabei wurden die Katalysatorsysteme entsprechend der CPMAS-Spektren der erzeugten Polynorbornene in die Typen I bis IV und IVa eingeordnet. Der Typ IVa wurde hinzugenommen, da einige Katalysatorsysteme zwar Spektren ergaben, die dem Typ IV sehr ähnlichen waren, aber doch Unterschiede in den Linienbreiten und in neu hinzukommenden Schultern aufwiesen. Da diese Unterschiede auch von den IR-Spektren wiedergegeben werden, wurde ebenfalls ein weiterer IR-Typ A' herangezogen.

Bei der Analyse der IR-Spektren fiel auf, dass sich die Spektren von Polynorbornenen des CPMAS-Typ I und II kaum unterscheiden. Ferner ähneln die IR-Spektren stark dem von Bondarenko et al. mit einem Ni-Katalysator erhaltenen Spektren [98] und wurden daher mit dem IR-Typ „Ni“ kategorisiert. Das einzige gefundene Katalysatorsystem, das Polynorbornene des Typs III erzeugte, ergibt ein IR-Spektrum, das sehr dem Pd-Typ ähnelt und wurde daher entsprechend eingeordnet. Von den nur aus der Literatur übernommenen und nicht reproduzierten Einordnungen sind leider keine IR-Spektren bekannt, daher konnten diese nicht entsprechend kategorisiert werden.

Bei der näheren Betrachtung von Tab. 4-3 fällt auf, dass die Ergebnisse von Arndt et al. teilweise mit denselben oder aber ähnlichen Katalysatorsystemen reproduziert werden konnten. Allerdings ergeben sich auch Differenzen bei den erhaltenen CPMAS-Spektren. Während in [20] das dort abgebildete Spektrum des mit $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Polynorbornens dem Typ I zuzuordnen ist, wird in [86] mit dem gleichen Katalysatorsystem ein anderes Spektrum wiedergegeben, das dem Typ II entspricht. Nach eigenen Versuchen mit diesem Katalysatorsystem und übereinstimmend mit den nachträglich vorgenommenen Messungen der von D. Ruchatz [23] hergestellten Polynorbornene, erhält man jedoch Spektren des Typs IVa. Übereinstimmungen findet man jedoch beim Katalysatorsystem $\text{Ni(acac)}_2/\text{MAO}$ und den ansa-(Cp)(Flu) -Zirkonocenen.

CPMAS-Typ	Katalysatorsystem	Eigene Messungen	Literatur	IR-Typ
CPMAS-Typ I 	Ni(acac) ₂ / MAO	x	a	Ni
	(Cp) ₂ ZrCl ₂ / MAO		a	
	iPr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO	r	a	Ni
	iPr(tBu-Cp)(Ind)ZrCl ₂ / MAO	r		Ni
	iPr(tBu-Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO	r		Ni
	rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO		b	
	Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO		b,a	
	PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO	x		Ni
	Ni(2-ethylhexanoate) ₂ / MAO		a	
Ni(COD) ₂ / MAO			a	
CPMAS-Typ II 	ansa-Bisimido-Cr(VI)(Benzyl) ₂ *	x		Ni
	CpTiCl ₃ / MAO	r		Ni
	rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO		a	
CPMAS-Typ III 	MeCH(Cp) ₂ ZrCl ₂ / MAO	r		Pd
	Pd(acac) ₂ / MAO		a	
	rac-Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ / MAO		a	
	meso-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO		a	
	[Pd(CH ₃ CN) ₂]Cl ₂		a	
	[Pd(CH ₃ CN) ₄](BF ₄) ₂		a	
CPMAS-Typ IV  CPMAS-Typ IVa 	rac-iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO	x		A
	iPr(Cp)(Ind)ZrCl ₂ / MAO (100°C)	x, r		A
	iPr(Cp)(Ind)ZrCl ₂ / MAO (70°C)	x, r		A'
	iPr(3-Me-Cp)(Ind)ZrCl ₂ / MAO	r		A'
	rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ / MAO	x, r		A'

Tab. 4-3 Einordnung der Katalysatorsysteme in CPMAS- und IR-Typen; x: Polymer in dieser Arbeit hergestellt und vermessen; r: von Ruchatz hergestellt [23], aber erst in vorliegender Arbeit vermessen; a: [86]; b: [20]; acac: acetylacetonat; COD: 1,5 Cyclooctadien; * Al(t-Bu)₃/[B(C₆F₅)₄]CPh₃

Will man die Tabelle zusammenfassen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Abgesehen von den teilweise widersprüchlichen Aussagen in der Literatur, erzeugen auch völlig unterschiedliche Katalysatorsysteme die gleiche Mikrostruktur in der Norbornen-Homopolymerisation.

So erzeugen die verschiedenen Ni-Systeme die gleiche und noch unbekannt „Typ I“-Mikrostruktur wie die sterisch anspruchsvollen ansa-(Cp)(Flu)-Zirconocene und auch das unverbrückte (Cp)₂ZrCl₂. Eine Systematik ist darin nicht zu erkennen. Auch ist bekannt [101], dass das Katalysatorsystem iPr(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO syndiotaktisches, das Katalysatorsystem iPr(3-tBu-Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO aber isotaktisches Polypropylen erzeugt. Dieser bedeutende Unterschied im Mechanismus, scheint bei der Norbornen-Homopolymerisation jedoch keine Rolle zu spielen, beide erzeugen die gleiche Mikrostruktur. Die „Typ II“-Mikrostruktur ist wie die Mikrostruktur der anderen Typen ebenfalls noch unbekannt. Es gibt bei diesem Typ für eine Interpretation auch zu viele Widersprüche und zu wenig Informationen. Typ III enthält alle Pd-Systeme, aber auch mehrere relativ unterschiedliche Metallocene. Allein Typ IV/IVa lässt ansatzweise eine Systematik erkennen. Man findet in dieser Kategorie verbrückte rac-Bis(Ind)- und (Cp)(Ind)-Zirconocene. Dabei scheinen der Öffnungswinkel der Liganden und die Substitution einen deutlichen Einfluss zu haben. Während das Isopropyl-verbrückte rac-Bis(Ind)-Zirconocen Typ IV zuzuordnen ist, muss das Dimethylsilyl-verbrückte Analogon Typ IVa zugeordnet werden. Es wurde in der Literatur berichtet [102], [103], dass Silyl-verbrückte Metallocene einen kleineren Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Cyclopentadienyl-Ringe des Liganden aufweisen als Isopropyl-verbrückte. Dieser Unterschied scheint sich hier auf die Mikrostruktur auszuwirken. Interessant ist auch das Katalysatorsystem iPr(Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO. Während man bei 100 °C Polynorbornene des Typs IV erhält, erzeugt das gleiche System bei 70 °C Polymere des Typs IVa. Die Reaktionstemperatur hat bei diesem System also einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur. Anmerken sollte man auch, dass mit dem Einbringen eines Substituenten iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl₂, die Mikrostruktur abhängig ist von der Größe des Substituenten. Wählt man einen Methyl-Substituenten, wechselt die Mikrostruktur von Typ IV zu Typ IVa, während bei einem t-Butyl-Substituenten eine Mikrostruktur vom Typ I entsteht.

4.2.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die mit einer großen Anzahl verschiedener Katalysatorsysteme hergestellten Norbornen-Homopolymeren wurden nach den Festkörper-NMR-

und den IR-Spektren rein phänomenologisch kategorisiert. Auf dieser Grundlage wurden die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Spektren-Typen und den zugrundeliegenden Katalysatorsystemen diskutiert. Bisher wurden jedoch, außer den nach den bisherigen Erkenntnissen kritisch zu betrachtenden Postulaten in der Literatur, keine Anhaltspunkte für die Art der Mikrostruktur der jeweiligen Typen gefunden. Sicher ist lediglich, dass die Produkte gesättigt sind und eine Ringöffnungs-Metathesepolymerisation und die entsprechende Polymerstruktur auszuschließen sind. Da die Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht genug Informationen liefert, um die Mikrostruktur der Polynorbornene zu ermitteln, muss ein anderer Weg beschritten werden. Als einzig gangbarer Weg erscheint die Synthese von Oligomeren. Mit den in der Polymerisation eingesetzten Katalysatorsystemen müssen dazu in Anwesenheit von Wasserstoff Oligomerisierungen durchgeführt werden. Die Oligomere müssen dann mühsam isoliert und ihre Struktur bestimmt werden. Dieser Schritt muss ausgehend von Dimeren und Trimeren bis zu möglichst hochmolekularen Oligomeren wiederholt werden, um möglichst genaue Kenntnisse über die Struktur der Polymeren zu erlangen.

4.3 Norbornen-Oligomerisierungen

Wie einleitend erwähnt, wurden bereits Oligomerisierungen von Norbornen mit Metallocenen durchgeführt [19]. Dabei wurden die Katalysatorsysteme $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ eingesetzt und Di- und Trimere isoliert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurden ausschließlich 2-exo,2'-exo-Verknüpfungen (vergl. Abb. 4-2), sowie Katalysatorabhängige meso/rac-Verhältnisse gefunden. Diese Ergebnisse wurden im folgenden zunächst überprüft; bei der anschließenden Analyse höherer Oligomere ergaben sich erstaunliche Entdeckungen.

4.3.1 Norbornen-Oligomerisierungen mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Die Oligomerisierungen wurden in einem 250 ml Büchiautoklaven mit unterschiedlichen Wasserstoffdrücken durchgeführt. Abhängig vom Druck konnte das Maximum der Oligomerenverteilung in weiten Grenzen variiert werden.

Die Di- und Trimeren wurden aus der Reaktion bei 2,5 bar Wasserstoffdruck isoliert. Sie wurden durch Kondensation von den höheren Oligomeren abgetrennt und durch Destillation mit einer Spaltrohrkolonne

isoliert (Tab. 4-4). Es wurde ein großer Überschuss des meso-Hydrodimeren und des meso,meso-verknüpften Hydrotrimeren gefunden.

Die Struktur der Dimeren und Trimeren konnte erstmalig durch Röntgenstrukturbestimmung am Einkristall ermittelt werden (Abb. 4-5, Abb. 4-6). Dabei wurde durch Pulverdiffraktometrie sichergestellt, dass die untersuchten Einkristalle auch die Hauptkomponente und nicht eine zufällig kristallisierte Nebenkomponente der untersuchten Gemische darstellen. Dazu wurde das gemessene Pulverdiffraktogramm mit einem aus den Daten der Einkristalluntersuchung berechneten Diffraktogramm verglichen und in beiden Fällen Übereinstimmung festgestellt (Abb. 4-5, Abb. 4-6).

Dimer meso : rac	Trimer m,m : m,r : r,r
97 : 3	93,5 : 6,5 : 0

Tab. 4-4 Isomerenverteilung der isolierten Di- und Trimeren aus dem Versuch bei 2,5 bar Wasserstoffdruck mit dem Katalysatorsystem rac-iPr(Ind)₂ZrCl₂/MAO; m: meso, r: rac; (Versuchsbedingungen s. experimentellen Teil).

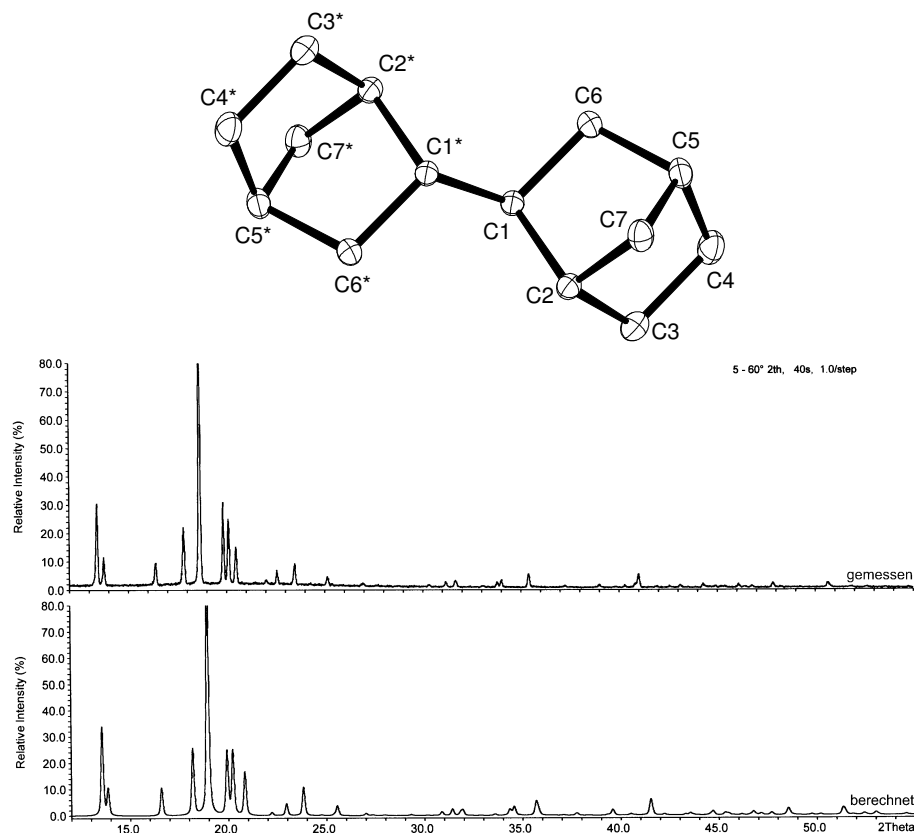


Abb. 4-5 Oben: Kristallstruktur des meso-Norbornen-Hydrodimeren (isoliert aus der Oligomerisierung bei 2,5 bar Wasserstoffdruck); unten: gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm.

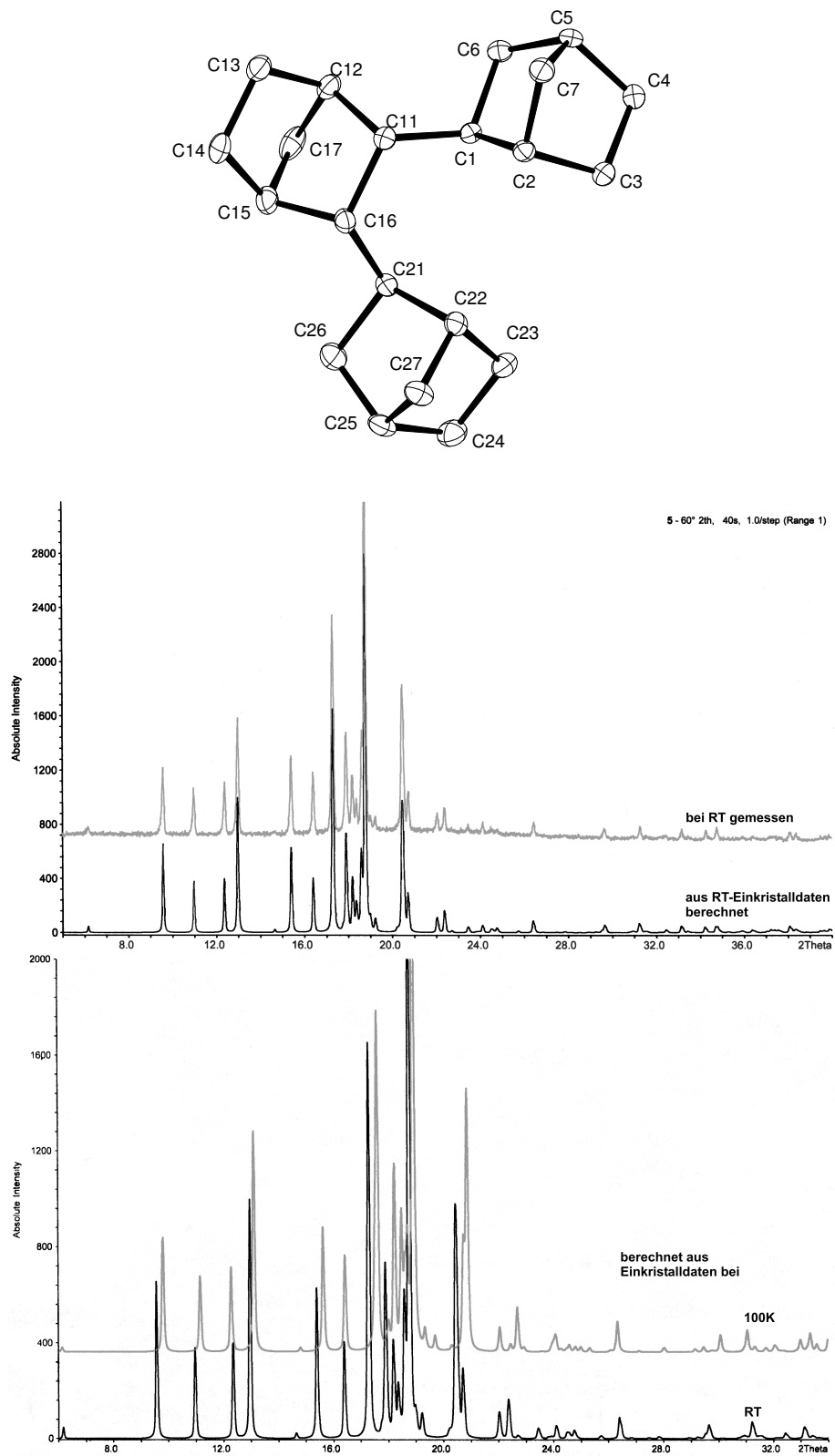


Abb. 4-6 Oben: Kristallstruktur des meso,meso-verknüpften Norbornen-Hydrotrimeren (isoliert aus der Oligomerisierung bei 2,5 bar Wasserstoffdruck); mitte: berechnetes und gemessenes Pulverdiffraktogramm bei RT; unten: aus den bei 100K und bei RT gemessenen Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramme.

Erwähnenswert ist, dass sich die Gitterkonstanten des Trimeren im Kristall abhängig von der Temperatur etwas verändert. Dies wurde entdeckt, da zunächst relativ deutliche Unterschiede zwischen dem bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramm und dem aus den bei 100 K gemessenen Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm festgestellt wurden. Eine erneute Berechnung des Diffraktogramms aus der Messung des Einkristalls bei Raumtemperatur erbrachte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm. In Abb. 4-6 unten werden die Unterschiede zwischen den beiden berechneten Diffraktogrammen (100K/RT) verdeutlicht.

Ferner liegt das Trimere im Einkristall unsymmetrisch in Form zweier Enantiomeren vor (s. Kap. 8.2.2.1), während man bei Raumtemperatur in Lösung eine symmetrische Struktur feststellt (11 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, s. Kap. 8.2.1.1). Dies muss man sich so vorstellen, dass die Atome C1, C11, C16, C21 (Abb. 4-6) nicht in einer Ebene liegen, sondern einen Torsionswinkel größer null mit für die beiden Enantiomere entgegengesetztem Vorzeichen bilden. In der Lösung schwingt bei Raumtemperatur das Molekül durch und man „sieht“ eine symmetrische Struktur. Dies zeigt sich auch in den gemessenen Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren (s. Kap. 8.2.1.1) in denen die Anzahl nicht isochroner Kohlenstoffatome (>13) eindeutig eine unsymmetrische Struktur wiedergibt.

Die Di- und Trimeren wurden unabhängig von den Röntgenstrukturen mittels 2D-NMR-Spektroskopie in Lösung eingehend untersucht und alle Kohlenstoffe und Protonen eindeutig zugeordnet (s. Kap. 8.2.1.1). Die Ergebnisse stehen in völligen Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse.

Bis hierher sind die ermittelten Strukturen völlig im Einklang mit den Berichten in der Literatur [19]. Es wurden bisher jedoch noch keine systematischen Untersuchungen von höheren Oligomeren veröffentlicht.

Tetramer	Pentamer
85 : 15	90 : 10

Tab. 4-5 Isomerenverteilung der isolierten Tetra- und Pentameren des Versuchs bei 1,25 bar Wasserstoffdruck mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; (Versuchsbedingungen s. experimentellen Teil).

Die höheren Oligomere (Versuch bei 1,25 bar Wasserstoffdruck) wurden durch präparative HPLC isoliert. Dabei konnten zusätzlich zu den Di- und Trimeren auch Tetra- und Pentamere (Tab. 4-5) isoliert werden. Von den

Proben wurden Kristallstrukturbestimmungen an Einkristallen durchgeführt. Bei dem Tetrameren gelang dies jedoch nicht, da unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel Fehlorderungen in den erhaltenen Kristallen auftraten. Einkristalle des Pentameren wiesen jedoch keinerlei Fehlorderungen auf und die Röntgenstruktur konnte eindeutig bestimmt werden (Abb. 4-7 oben). Auch in diesem Fall wurde durch Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm bestätigt, dass es sich um die Hauptkomponente handelt (Abb. 4-7 unten). Beide Oligomere wurden ebenfalls mittels 2D-NMR-Spektroskopie untersucht und auch hier gelang die vollständige Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Resonanzen. Dadurch konnte auch die Struktur des Tetrameren (Abb. 4-8) eindeutig ermittelt und die des Pentameren nochmals bestätigt werden.

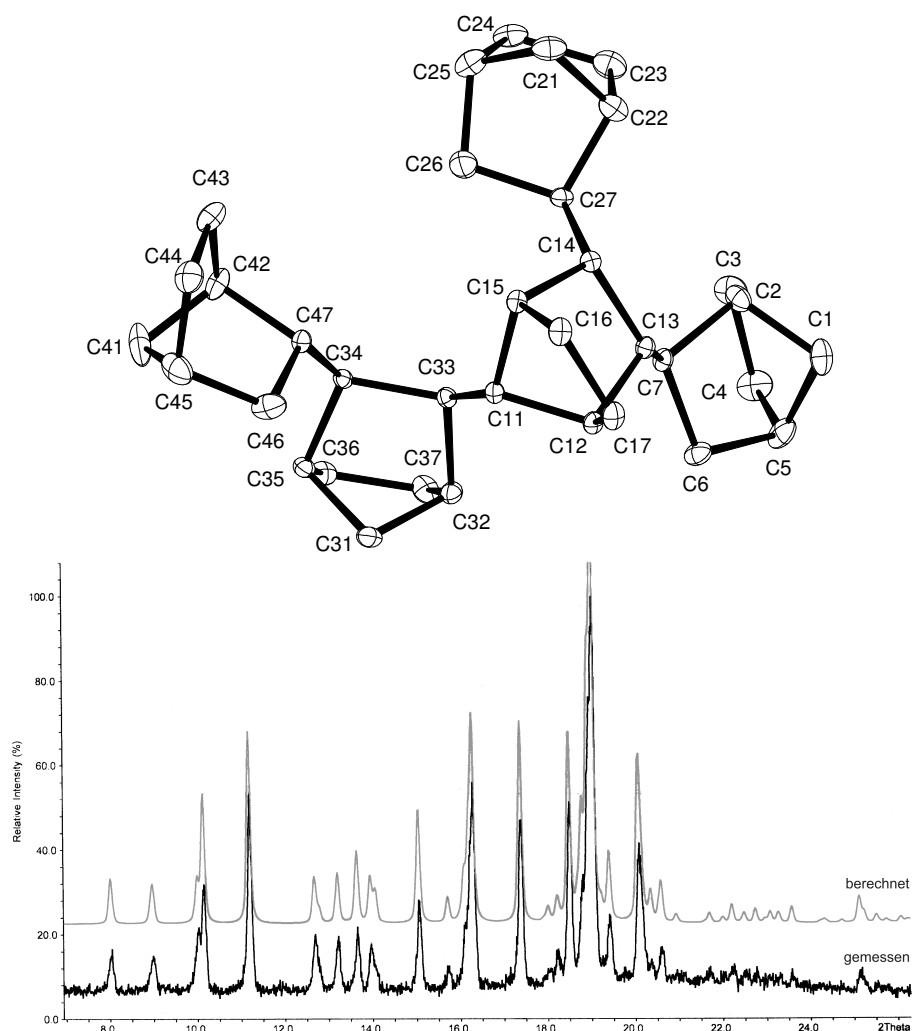


Abb. 4-7 Oben: Kristallstruktur des gefundenen Norbornen-Hydropentameren (isoliert aus der Oligomerisierung bei 1,25 bar Wasserstoffdruck); unten: gemessenes und berechnetes (Atomkoordinaten aus Einkristalldaten, Gitterkonstanten aus Pulvermessung, RT) Pulverdiffraktogramm.

Das Tetramer und das Pentamer weisen eine völlig unerwartete Struktur auf. Anders als die bisherigen Berichte in der Literatur findet man neben den erwarteten 2-exo,2'-exo-Verknüpfungen (zur Nummerierung s. Abb. 4-2) noch eine andere Verknüpfung im Pentameren zwischen C11 und C33 (Abb. 4-7). Eine gleiche Verknüpfung findet man auch im Tetrameren (Abb. 4-8). Es handelt sich dabei um eine 2-exo,7'-syn-Verknüpfung. Abgesehen davon werden ausschließlich meso-Verknüpfungen gefunden.

Ein Pentamer mit gleicher Struktur wurde bereits von Arndt erwähnt [86], ohne jedoch eine Erklärung zum Zustandekommen, zur Menge und Reinheit darzulegen oder den Befund näher zu untersuchen.

Da bei der radikalischen und kationischen Polymerisation von Norbornen ebenfalls 2,7-Verknüpfungen entstehen, könnte man vermuten, dass nach dem dritten insertierten Norbornenmolekül die Polymerisation über einen radikalischen oder kationischen Schritt verläuft (Abb. 4-1). Zwei Befunde widersprechen jedoch dieser Theorie. Erstens ist das vierte insertierte Monomer syn und nicht anti an das Brückenatom (C11 nach Abb. 4-7) gebunden, wie man es für die radikalische oder kationische Polymerisation erwarten würde und zweitens ist das nächste insertierte Monomer meso-verknüpft. Beide Befunde erfordern, dass das Metallocen bei allen Insertionsschritten beteiligt ist. Damit scheiden ein radikalischer oder kationischer Mechanismus aus.

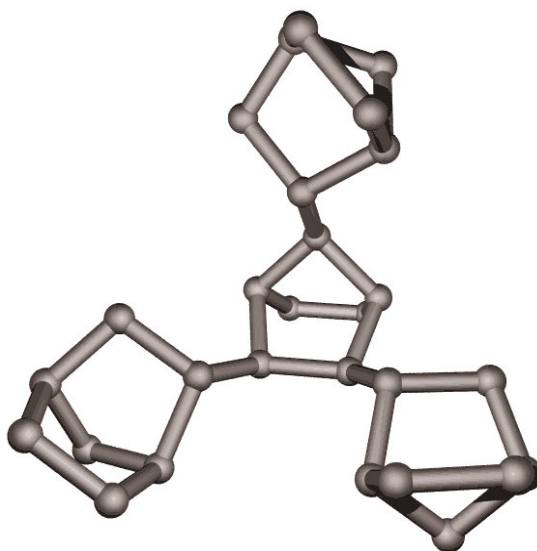


Abb. 4-8 Durch 2D-NMR ermittelte Struktur des Norbornen-Hydrotetrameren
(isoliert aus der Oligomerisierung bei 1,25 bar Wasserstoffdruck).

Erklärbar ist die gefundene 2-exo,7'-syn-Verknüpfung allerdings durch eine σ -Bindungs-Metathese nach der dritten Monomer-Insertion [104] (Abb. 4-9). Die Ausgangsspezies ist im Falle der Hydrooligomerisierung ein Zr-Hydrid **1**. Wie anhand des Di- und Trimeren gezeigt werden konnte, findet

die Insertion der ersten drei Monomere durch cis-2,3-exo-Verknüpfung statt und resultiert in einer Kette mit linearem Rückgrat **2**. Durch bloße Konformationsänderungen innerhalb der wachsenden Kette kann nun der syn-Wasserstoff an C7 (zur Nummerierung s. Abb. 4-2) des vorletzten insertierten Monomeren mit dem Zr-Atom in **3** derart wechselwirken, dass eine σ -Bindungs-Metathese folgt. Nun ist das Zr-Atom syn an das C7-Atom des vorletzten insertierten Monomeren gebunden. Die Kette kann von dieser Stelle aus weiterwachsen. Damit entsteht eine 2-exo,2'-exo-verknüpfte Mono-Norbornyl-Verzweigung in **4**. Weitere cis-2,3-exo-Insertionen führen nun zu dem beobachteten Tetramer **5** und Pentamer (Abb. 4-7). Weitere cis-2,3-exo-Insertionen können dann zu **6** führen, das wiederum nach einer Konformationsänderung eine weitere σ -Bindungs-Metathese eingehen kann.

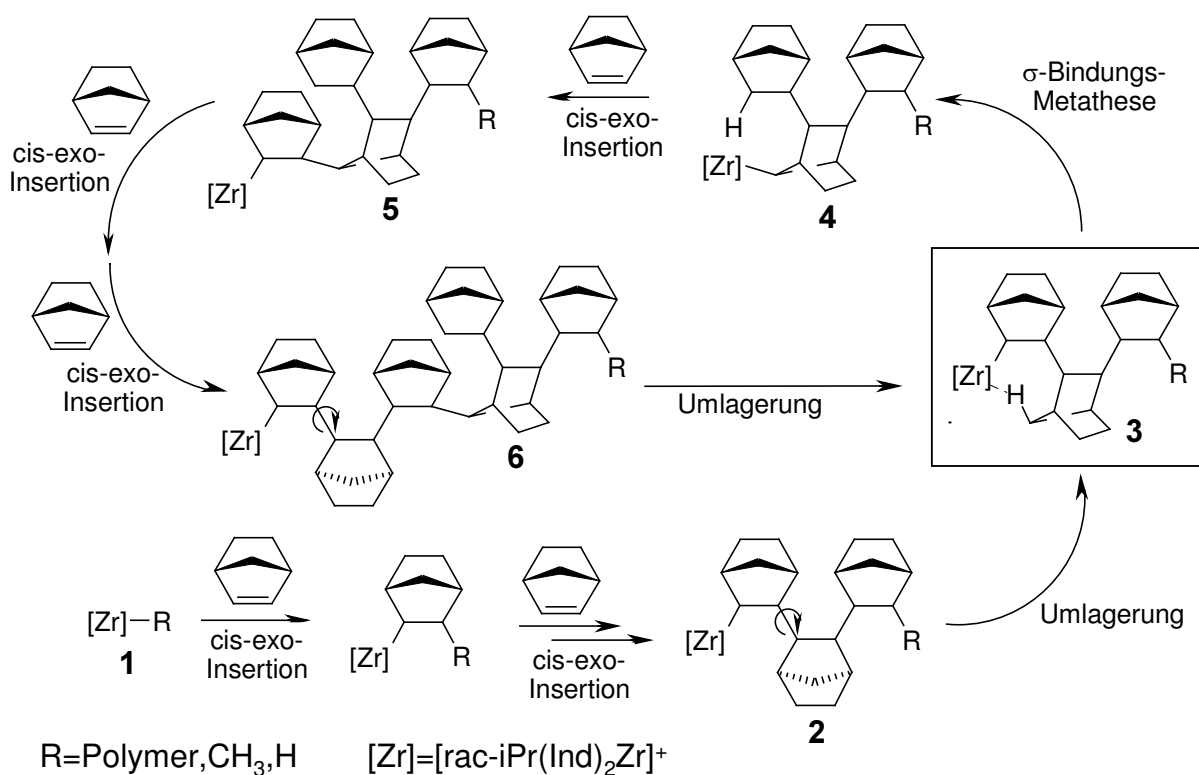


Abb. 4-9 Vorgeschlagener Mechanismus für die Norbornen-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mittels vinyliischer Insertion und σ -Bindungs-Metathese mit ausschließlich meso-Verknüpfungen.

Noch ist jedoch nicht bewiesen, ob der Metatheseschritt repetierend ist und nach wie vielen cis-2,3-exo-Insertionen er sich wiederholt. Geht man davon aus, dass auf drei cis-2,3-exo-Insertionen eine σ -Bindungs-Metathese folgt, so würden man ein Polynorbornen mit alternierenden 2-exo,7'-syn- und 2-exo,2'-exo-Verknüpfungen in der Hauptkette und 2-exo,2'-exo-verknüpften Mono-Norbornyl-Verzweigungen erhalten (Abb. 4-10 oben). Geht man jedoch

davon aus, dass nach jeder zweiten *cis*-2,3-*exo*-Insertion ein Metatheseschritt folgt, so würde dies in einem Polynorbornen mit 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfungen in der Hauptkette und 2-*exo*,2'-*exo*-verknüpften Mono-Norbornyl-Verzweigungen resultieren (Abb. 4-10 unten). Endgültige Klarheit darüber können nur die Synthese, Isolierung und Analyse von noch höheren Oligomeren ergeben. Dabei ist es vorstellbar, dass man bei der Analyse an die Grenzen des derzeit Machbaren stößt.

Bei der Entwicklung des obigen Reaktionsschemas (Abb. 4-9) wurden Literaturbefunde zu intermolekularen [105] und intramolekularen [106] σ -Bindungs-Metathesereaktionen berücksichtigt. Allerdings wurde eine σ -Bindungs-Metathese bisher nicht bei einer *ansa*-Zirkonocen-katalysierten Polymerisation beobachtet. Lediglich bei der Polymerisation von Ethen mit Ti-Halbsandwich-Katalysatoren wurde auf der Grundlage von DFT-Berechnungen ein σ -Bindungs-Metatheseschritt als möglicher aber nicht wahrscheinlicher Mechanismus für die Langkettenverzweigung diskutiert [107]. Damit sind das gefundene Tetramer und Pentamer mit der 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfung die ersten experimentellen Hinweise auf einen σ -Bindungs-Metathese-Schritt in einer Polymerisationsreaktion.

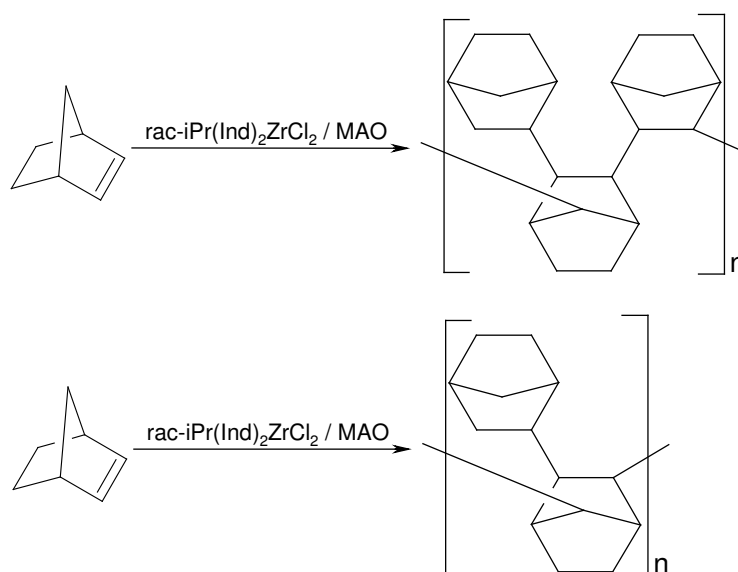


Abb. 4-10 Resultierende Polynorbornene, bei streng repetierender σ -Bindungs-Metathese nach drei (oben) oder zwei (unten) *cis*-2,3-Insertionen.

Zur Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus wurden von Holger Hermann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, DFT-Berechnungen [104] an den Schlüsselverbindungen vor und nach dem Metatheseschritt durchgeführt (**3** und **5** in Abb. 4-9) und der

Übergangszustand gefunden. Die DFT-Berechnungen wurden unter Benutzung des BPW91 Funktionals und eines Basissatzes von wenigstens double- ζ Qualität mit Polarisationsfunktionen durchgeführt. Für die DFT-Berechnungen wurden Komplexe modelliert, in denen Binorbornyl-Struktureinheiten an ein Methylen-verbrücktes Bis(Cyclopentadienyl)-Zirkon-Zentrum gebunden sind (**a** und **b** in Abb. 4-11). Dabei wurde von einem γ -agostischen Konformer ausgegangen, das bei der zweiten Monomer-Insertion entsteht. Dieses kann durch interne Rotation leicht in ein ε -Konformer **a** überführt werden, das in der richtigen Orientierung für eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion vorliegt. Die Reaktion verläuft über einen Übergangszustand $[\text{ab}]^\ddagger$ mit einem kurzen Zr-H Abstand von 1,92 Å und einer Barriere von ca. 12 kcal/mol zum Produkt **b**. Das Produkt **b** ist ca. 6 kcal/mol stabiler als der Reaktand **a**.

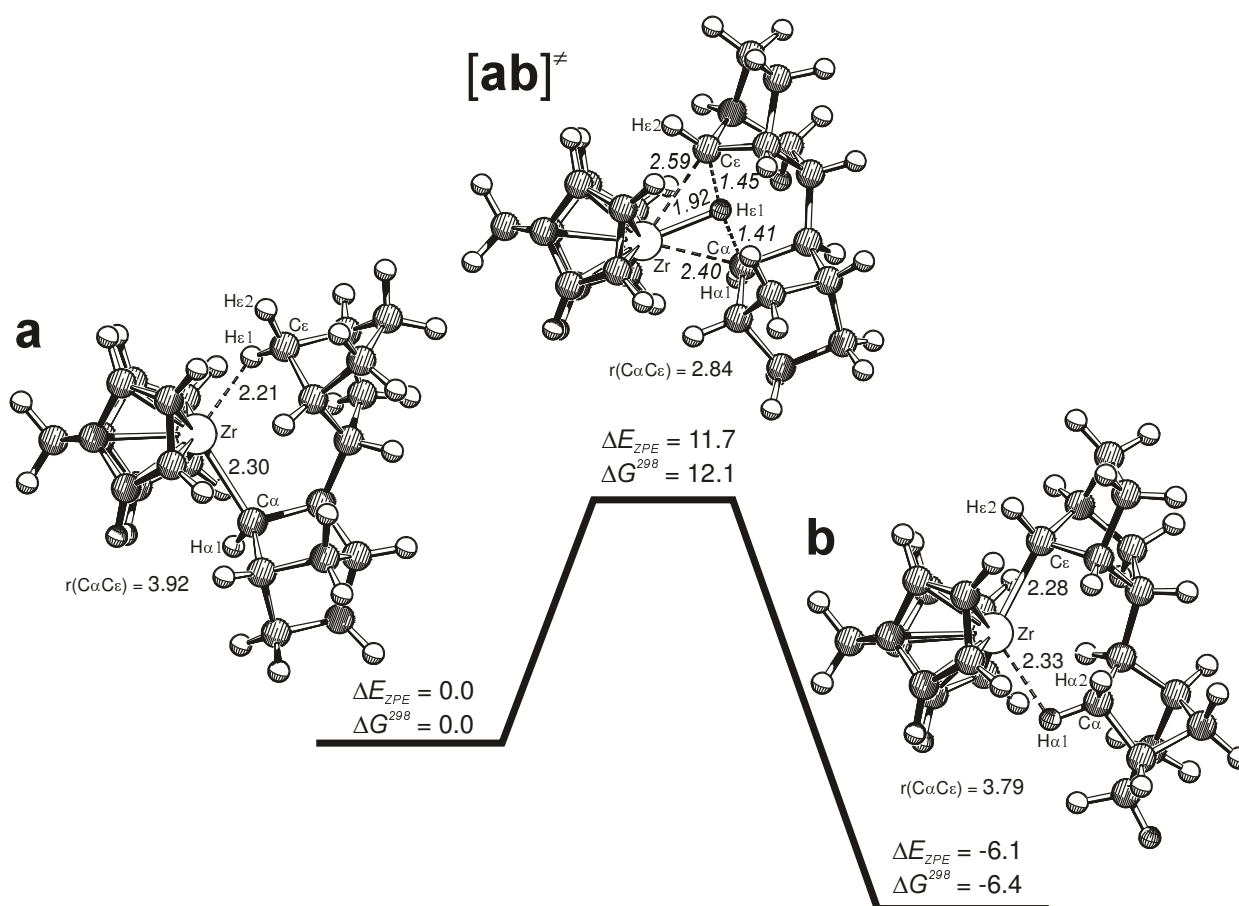


Abb. 4-11 Ergebnisse der DFT-Berechnungen zur σ -Bindungs-Metathese-Reaktion bei der Norbornen-Oligomerisierung; a: Reaktand; b: Produkt; $[\text{ab}]^\ddagger$: Übergangszustand; Energien in kcal/mol; Abstände in Å.

Die Barriere der Norbornen-Insertion während des Kettenwachstums liegt nach noch unveröffentlichten Ergebnissen bei ca. 5-10 kcal/mol [108]. Danach ist die σ -Bindungs-Metathese-Reaktion kinetisch und thermodynamisch

möglich und kann einen konkurrierenden Reaktionspfad zur cis-2,3-exo-Insertion in der Norbornen-Homopolymerisation darstellen.

Hinsichtlich der Wiederholung des Metatheseschrittes in der Polymerisation ist noch eine Besonderheit zu beachten. Im allgemeinen würde man eine Glockenkurve für die Verteilung der Oligomeren vermuten. Bei der Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ beschreibt die Kurve der Oligomeren-Verteilung allerdings eine Zick-Zack-Kurve (Abb. 4-12). Besonders deutlich wird dies bei der Reaktion bei 0,5 bar Wasserstoffdruck. Das absolute Maximum liegt beim Heptamer, die Verteilungskurve verläuft vom Dimer aber über zwei lokale Maxima und Minima dorthin. Das erste lokale Minimum liegt beim Tetramer, das zweite beim Hexamer. Dieser Verlauf wird auch von der Oligomeren-Verteilung der Reaktionen bei 2,5 bar Wasserstoffdruck bestätigt (Abb. 4-12). In beiden Fällen ist der Anteil des Trimeren im Oligomerengemisch höher als der Anteil des Tetrameren.

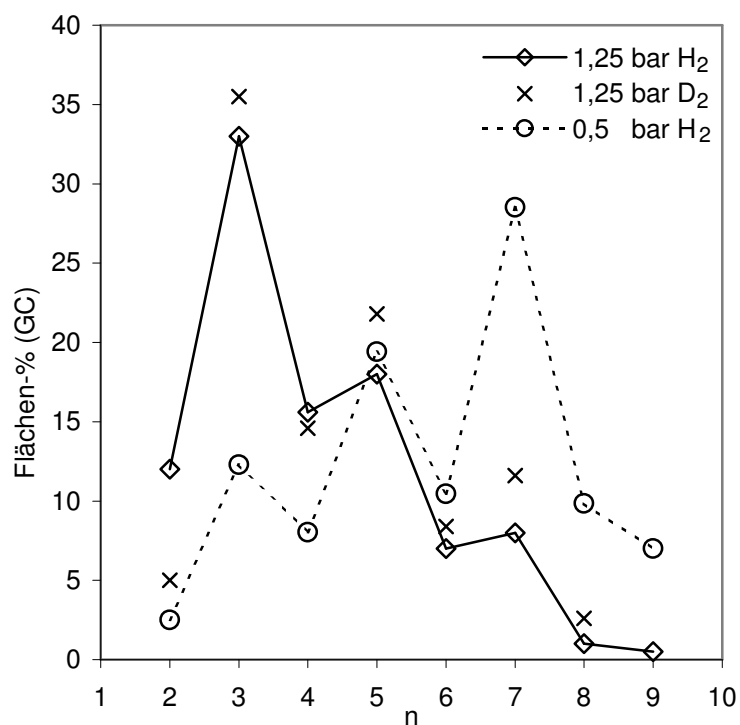


Abb. 4-12 Mengenverteilung der Oligomeren bei verschiedenen Wasserstoff- bzw. Deuteriumdrücken in der Norbornen-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Es wurde nachgewiesen, dass beim Tetramer erstmalig eine 2-exo,7'-syn-Verknüpfung und damit die σ -Bindungs-Metathese-Reaktion aufgetreten ist. Daher ist es naheliegend, dass ein Zusammenhang zwischen den lokalen Minima in der Oligomeren-Verteilung und der σ -Bindungs-Metathese-

Reaktion besteht. Ein solcher Zusammenhang erscheint auch logisch, wenn man berücksichtigt, dass beim Kettenwachstum vom Trimeren zum Tetrameren zwei Reaktionsschritte involviert sind. Dies sind die σ -Bindungs-Metathese-Reaktion und die anschließende cis-2,3-exo-Insertion zum Tetrameren mit einer 2-exo,7'-syn-Verknüpfung. Beim Kettenwachstum ohne σ -Bindungs-Metathese-Reaktion liegt dagegen nur ein Reaktionsschritt nämlich eine cis-2,3-exo-Insertion vor. Deshalb ist die Verweildauer des Trimeren am Zirkonocen länger als die Verweildauer des Tetrameren am Zirkonocen. Durch die längere Verweildauer steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs durch Wasserstoff. Dies ist wahrscheinlich der Grund, weshalb der Anteil des Trimeren in den Oligomergemischen immer größer als der Anteil des Tetrameren ist. Betrachtet man die weiteren lokalen Minima und Maxima (Abb. 4-12) der Oligomerenverteilung analog, so muss man annehmen, dass auch beim Kettenwachstum vom Pentameren zum Hexameren und vom Heptameren zum Oktameren eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion involviert ist.

Diese Ergebnisse deuten also darauf hin, dass sich der Metathese-Schritt nach zwei cis-2,3-exo-Insertionen wiederholen könnte.

4.3.2 Norbornen-Oligomerisierungen mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Die Oligomerisierungen mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurden bei Wasserstoffdrücken von 0,5 bar (70 °C) und 2,5 bar (40 °C) durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde beim Versuch bei 0,5 bar auf 70 °C erhöht, da die Aktivität bei 40 °C zu gering war. Tab. 4-1 gibt die Isomerenverteilung der Di- und Trimeren der beiden Versuche wieder. Es wird deutlich, dass das rac-Dimere und das rac,rac-verknüpfte Trimere im Überschuss erzeugt werden. Um das rac-Dimere anzureichern, wurde die Dimer-Fraktion durch Umkondensation von den höheren Oligomeren abgetrennt (aus der Reaktion bei 2,5 bar) und mittels präparativer GC die rac-Form mit einem Gehalt von >98 % isoliert. Erstaunlicherweise kondensierte das rac-Diastereomere in der auf -40 °C gekühlten Kondensationsfalle wesentlich schlechter als die meso-Form, so dass das Auffangen der Probe problematisch war. Die Anreicherung durch Destillation mit einer Spaltrohrkolonne gelang anders als beim meso-Dimer nicht.

$p(\text{H}_2)$ / bar	T_p / °C	Dimer meso : rac	Trimer m,m : m,r : r,r
2,5	40	31 : 69	2 : 12 : 86
0,5	70	28,5 : 71,5	11 : 27 : 62

Tab. 4-6 Isomerenverteilung der isolierten Di- und Trimeren aus den Oligomerisationen bei 0,5 bar und 2,5 bar Wasserstoffdruck mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; m: meso, r: rac.

Von den mit diesem Katalysatorsystem hergestellten Oligomeren konnten bis auf das Dimer keine Einkristalle zur Kristallstrukturbestimmung hergestellt werden. Der Einkristall des erhaltenen rac-Dimeren wurde durch Zonenschmelzen mit einem IR-Laser in einer Glaskapillaren gezüchtet. Die Experimente dazu wurden von R. Goddard am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt. Damit konnte dann die Struktur des rac-Norbornen-Hydrodimeren bestimmt werden (Abb. 4-13).

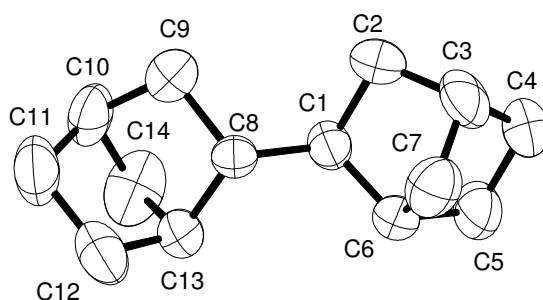


Abb. 4-13 Kristallstruktur des rac-Norbornen-Hydrodimeren (isoliert aus ONB6); da die Verbindung bei Raumtemperatur flüssig ist, musste der Einkristall in einer Glaskapillare durch Zonenschmelzen mit einem IR-Laser gezüchtet werden.

Die Strukturen der Trimeren und Tetrameren konnten nur durch 2D-NMR-Spektroskopie ermittelt werden; sie sind in Abb. 4-14 dreidimensional dargestellt. Neben den dargestellten Tetrameren wurde auch das gleiche 2-exo,7'-syn-verknüpfte Tetramere (Abb. 4-8) als Nebenkomponente gefunden (C7 in Tab. 4-7), das mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ im Überschuss erhalten wurde. Ferner entstanden zwei unbekannte Komponenten A und B (Tab. 4-7). A entsteht auch als Nebenkomponente mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wobei im ^{13}C -NMR-Spektrum 24 Signale gefunden werden. Da die Tetrameren aus 29 Kohlenstoffatomen bestehen und einige Resonanzen möglicherweise mit denen der anderen Verbindungen überlappen, handelt es sich bei Verbindung A höchstwahrscheinlich um eine unsymmetrische Verbindung. Von Verbindung

B findet man 28 Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum, womit es sich mit Sicherheit um ein unsymmetrisches Tetrameres handelt.

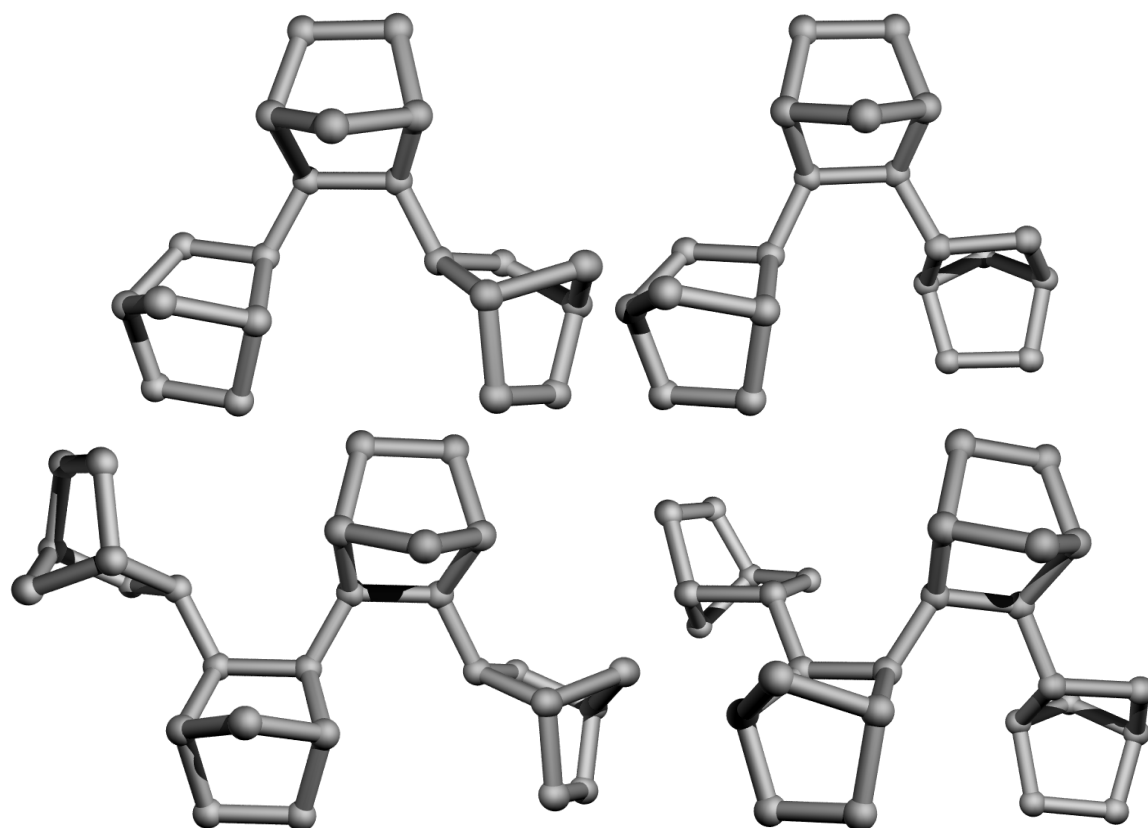


Abb. 4-14 Aus 2D-NMR-Spektren ermittelte Strukturen der mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Oligomere (Versuch bei 0,5 bar Wasserstoffdruck und 70 °C); Oben: Norbornen-Hydrotrimere; links *rac, rac*-, rechts *rac, meso*-verknüpft; unten: Norbornen-Hydotetramere; links *rac, rac, rac*-, rechts *rac, rac, meso*-verknüpft.

Tetramer <i>r, r, r</i> : <i>r, r, m</i> : C7 : A : B	Pentamer
55 : 20 : 10 : 9 : 6	11 Peaks im GC

Tab. 4-7 Isomerenverteilung der isolierten Tetra- (NMR) und Pentameren (GC); (Versuch bei 0,5 bar Wasserstoffdruck und 70 °C) (Versuchsbedingungen s. experimentellen Teil); m: meso, r: *rac*; C7: 2-*exo*,7'-*syn*-verknüpfter Tetramer (Abb. 4-8); A, B: unbekannte Verbindungen.

Aus den Isomerenverteilungen der isolierten Oligomeren-Fractionen (Tab. 4-6 und Tab. 4-7) wird deutlich, dass das Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ *rac*-Verknüpfung favorisiert. Es erzeugt jedoch mehr Fehler als das Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und es scheint neben der klar favorisierten *cis*-2,3-*exo*-Insertion auch eine σ -Bindungs-

Metathese-Reaktion, wenn auch wesentlich seltener, zu ermöglichen, wie das gefundene 2-exo,7'-syn-verknüpfte Isomer beweist. Ansonsten unterscheidet sich der Mechanismus des Kettenwachstums aber wahrscheinlich deutlich von dem des Katalysatorsystems $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Dies wird neben der Bevorzugung der *rac*-Verknüpfung auch in der Oligomeren-Verteilung deutlich (Abb. 4-15).

Anders als beim Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ verschiebt sich das Maximum der Verteilung über einen sehr weiten Druckbereich kaum (Abb. 4-15). Selbst bei einem mehr als zehnfach niedrigerem Wasserstoffdruck bleibt das Maximum beim Trimeren, lediglich der Anteil der höheren Oligomeren steigt und der Anteil der Dimeren sinkt. Ein weiterer Hinweis in diese Richtung ist die deutlich geringere Aktivität in der Norbornen-Oligomerisierung und auch -Polymerisation mit diesem Katalysatorsystem. Ursache dafür könnte der sterische Anspruch des Ligandengerüsts sein. Dies kann jedoch nur durch weitere theoretische Berechnungen mit dem vollen Liganden anstatt nur einem Bis(Cyclopentadienyl) Modell geklärt werden.

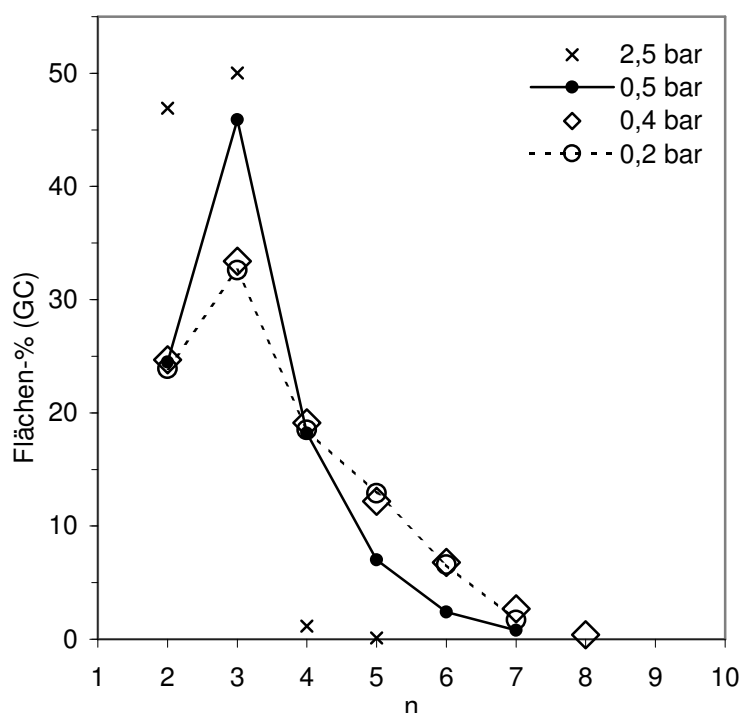


Abb. 4-15 Mengenverteilung der Oligomeren bei verschiedenen Wasserstoffdrücken in der Norbornen-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Nach den bisherigen Ergebnisse bevorzugt das Katalysatorsystem $\text{PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl}_2/\text{MAO}$ *cis*-2,3-*exo*-Insertionen und zwar zu *rac*-Verknüpfungen. Der Reaktionsmechanismus scheint sich von dem des

Katalysatorsystems $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zu unterscheiden, was sich abgesehen von den unterschiedlichen Produkten in dem kaum verschiebbaren Maximum der Mengenverteilung der Oligomeren ausdrückt.

4.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Mikrostruktur der Norbornen-Homopolymere der CPMAS-Typen I und IV konnte ermittelt werden.

Bei den Polymeren des Typs I handelt es sich nach den untersuchten Oligomeren des Katalysatorsystems $\text{PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl}_2 / \text{MAO}$ um lineare, 2-exo,2'-exo- und überwiegend aber nicht ausschließlich rac-verknüpfte also erythrodisyndiotaktische Polynorbornene.

Die Polymeren des Typs IV sind komplexer aufgebaut. In den mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Tetra- und Pentameren wurde überraschend und durch Kristallstrukturbestimmung und 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig eine neue Art der Verknüpfung nachgewiesen. Es handelt sich dabei um eine 2-exo,7'-syn-Verknüpfung (C11, C33 in Abb. 4-7). Aus der Oligomeren-Verteilung ergeben sich Hinweise darauf, dass diese neue Verknüpfungsart repetierend nach jeweils zwei Norbornen-Insertionen in den höheren Oligomeren und damit vermutlich auch in den Polymeren vorkommt.

4.4 Norbornen-Oligomerisierung in Deuterium-Atmosphäre mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Der vorgeschlagene Mechanismus zur Norbornen-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ kann durch experimentelle Befunde bewiesen werden. Dazu sind die Produkte von Oligomerisierungen mit Deuterium anstatt Wasserstoff zu untersuchen (Abb. 4-16). Wird nämlich die Oligomerisierung mit Deuterium durchgeführt, kann man unterscheiden, ob der Kettenabbruch vor oder nach einer σ -Bindungs-Metathese-Reaktion stattfindet. Wird die Oligomerisierung vor der σ -Bindungs-Metathese **8** abgebrochen, so findet man am C3 (zur Nummerierung s. Abb. 4-2) des letzten insertierten Monomeren **9** ein Deuterium Atom. Findet der Kettenabbruch jedoch nach der σ -Bindungs-Metathese **10** statt, erhält man ein Norbornen-Hydrotrimer **11** in dem das Deuterium am C7 des zweiten insertierten Monomeren zu finden ist. Durch diese Befunde könnte gezeigt werden, dass tatsächlich eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion involviert ist.

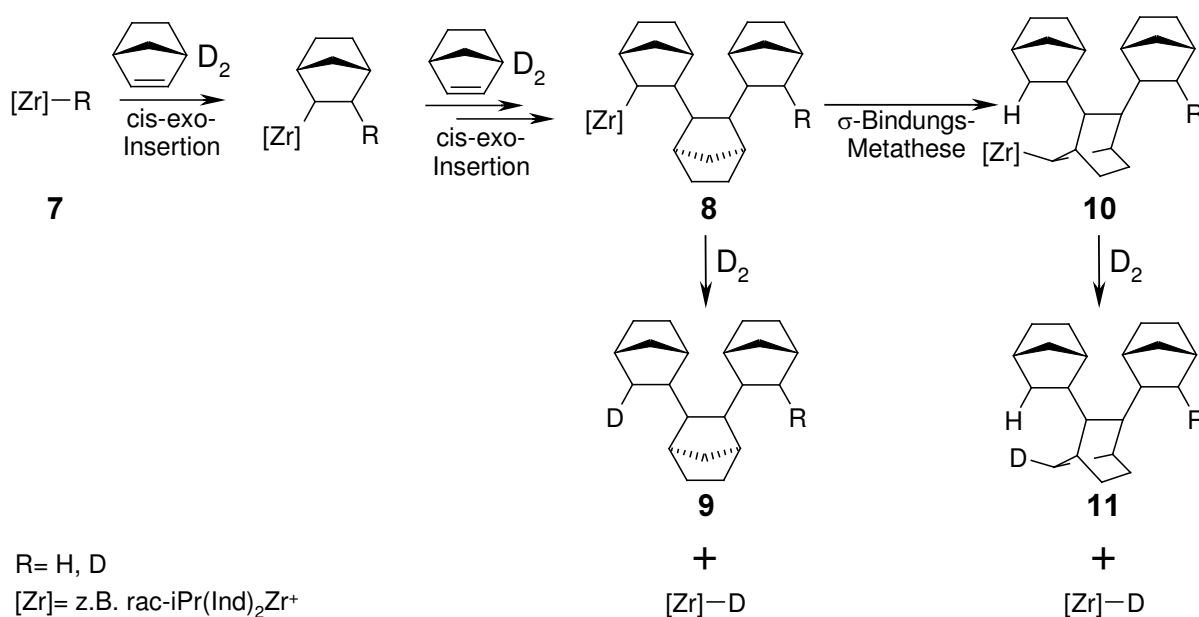


Abb. 4-16 Reaktionsschema zum Nachweis der σ -Bindungs-Metathese-Reaktion in der Norbornen-Polymerisation mit Katalysatorsystemen des CPMAS-Typs IV.

Das Experiment in Deuterium-Atmosphäre wurde durchgeführt (1,0 bar D_2) und die entstehenden Oligomeren-Fractionen durch präparative GPC getrennt. Abb. 4-17 zeigt im Vergleich die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der in Wasserstoff- (oben) und Deuterium-Atmosphäre (mitte) hergestellten meso,meso-verknüpften Norbornen-Hydrotrimeren.

Norbornen-Homopolymerisation und Oligomerisierung

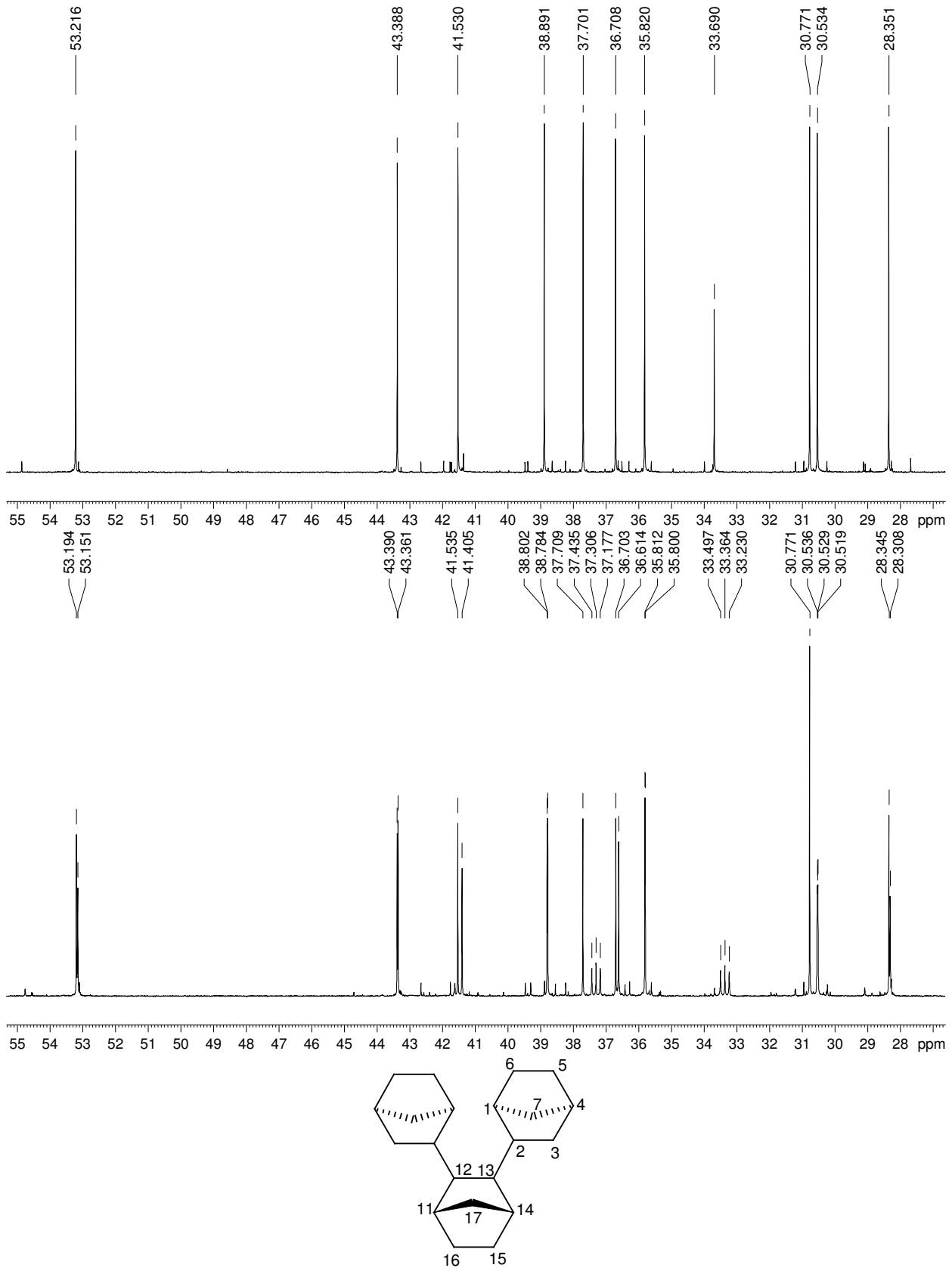


Abb. 4-17 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des mit Wasserstoff (oben) und Deuterium (mitte) hergestellten spiegelsymmetrischen, meso,meso-verknüpften Norbornen-Hydrotrimeren; unten: Struktur und unsystematische Nummerierung der C-Atome

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Resonanz des Brückenkohlenstoffatoms C17 (zur Nummerierung s. Abb. 4-17 unten) des zweiten insertierten Monomeren bei 33,69 ppm (oben) im Spektrum der deuterierten Verbindung (mitte) fast vollständig verschwindet und stattdessen ein Triplet bei 33,57 ppm erscheint. Dies zeigt eindeutig, dass eins der Wasserstoffatome an C17 beinahe vollständig durch Deuterium ersetzt wurde. Das bedeutet, dass beim Abbruch der Kettenreaktion der Katalysator fast immer am Brückenatom C17 gebunden gewesen sein muss (**10** in Abb. 4-16). Dies kann nur durch eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion (**8** \rightarrow **10** in Abb. 4-16) zwischen C3 und C17 zustande kommen (zur Nummerierung s. Abb. 4-17 unten). Dass der vorgeschlagene Mechanismus so abläuft, verdeutlicht auch ein weiterer Hinweis im ^{13}C -NMR-Spektrum des deuterierten Trimeren; man findet nämlich nur ein weiteres Triplet (37,32 ppm) und zusätzlich eine nicht aufgespaltene Resonanz des C3-Atoms im ^1H -entkoppletten Spektrum der Verbindung. Dies bedeutet zunächst, dass mindestens ein C3-Kohlenstoff vorliegt, der keine Bindung zu einem Deuterium-Atom aufweist. Die Lage des Triplets lässt wiederum den Schluss zu, dass es sich um die Resonanz eines C3-Kohlenstoffes handelt. Es liegt also eine Verbindung vor, die je ein C3-Atom enthält, das kein und genau ein Deuterium bindet. Damit läge eine unsymmetrische Verbindung vor. Dies zeigt sich teilweise in den mehr oder weniger großen Aufspaltungen der Resonanzen anderer Kohlenstoffatom. So sind neben den Atomen C1, C5, C12, C13 besonders stark C2 und C4 aufgespalten, die den C3-Atom am nächsten sind. Das Trimere ist demnach höchstwahrscheinlich die unsymmetrische Verbindung **11** (Abb. 4-16) mit $\text{R}=\text{D}$ (q.e.d.).

Damit kann als bewiesen gelten, dass eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion in der Norbornen-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ involviert ist.

Da fast ausschließlich Verbindung **11** und kaum **9** gefunden wird, muss durch die Metathese-Reaktion (**8** \rightarrow **10**) fast quantitativ das Metatheseprodukt **10** entstehen (Abb. 4-16). Dem entsprechend entsteht auch das 2-exo,7'-syn-verknüpfte Tetra- und Pentamere in großem Überschuss (Tab. 4-5). Die Mengenverteilung liegt also weit auf der Seite des Metatheseproduktes **10**.

Norbornen-Homopolymerisation und Oligomerisierung

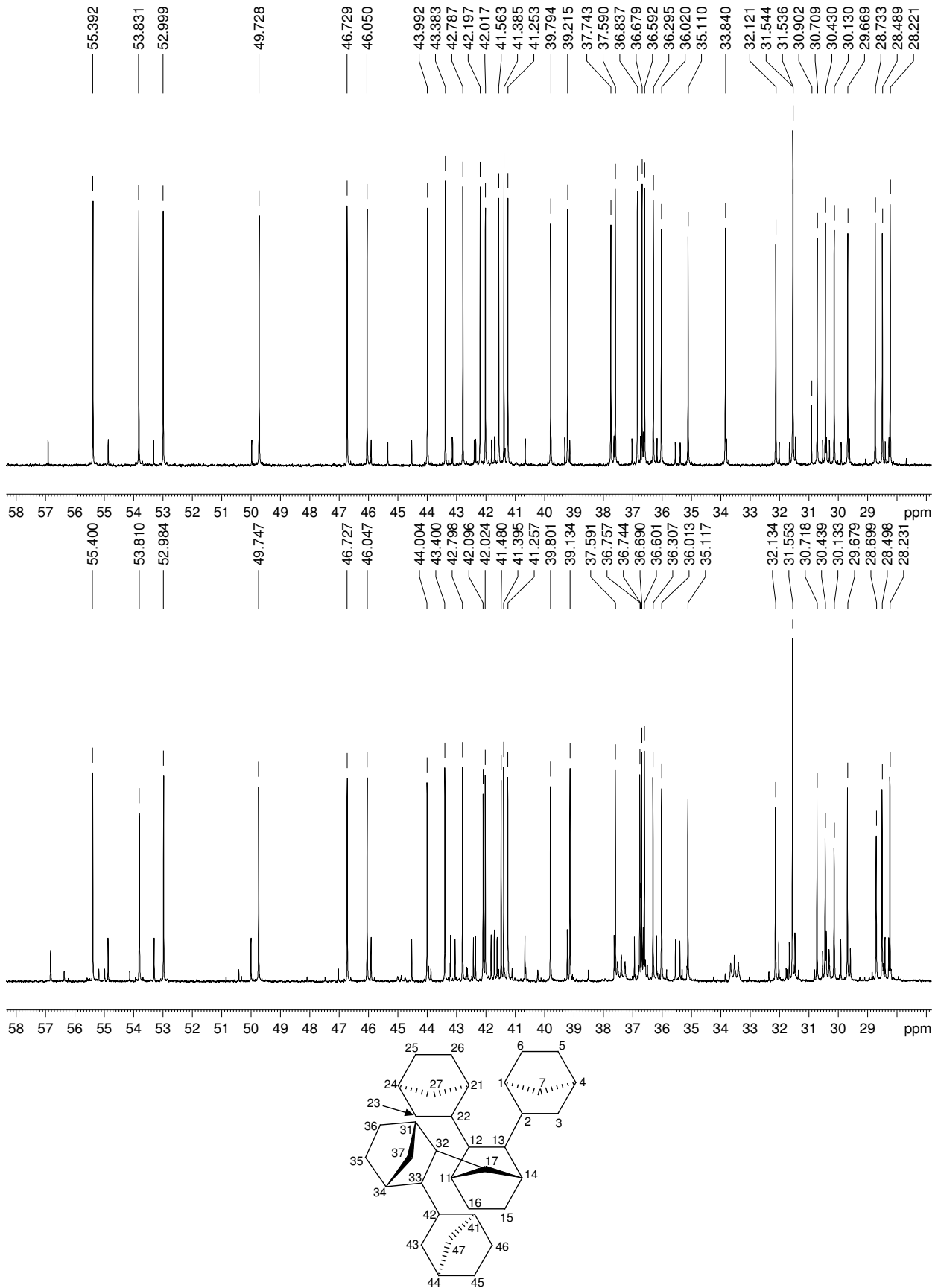


Abb. 4-18 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des mit Wasserstoff (oben) und Deuterium (mitte) hergestellten Norbornen-Hydropentameren; unten: Struktur und unsystematische Nummerierung der C-Atome

Abb. 4-18 zeigt im Vergleich die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der in Wasserstoff- (oben) und Deuterium-Atmosphäre (mitte) hergestellten Norbornen-Hydropentameren (1,0 bar H_2/D_2). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Resonanz des Brückenkohlenstoffatoms C37 (zur Nummerierung s. Abb. 4-18 unten) des vierten insertierten Monomeren bei 33,84 ppm (oben) im Spektrum der deuterierten Verbindung (mitte) fast vollständig verschwindet und stattdessen ein Triplet bei 33,53 ppm erscheint. Dies zeigt eindeutig, dass eins der Wasserstoffatome an C37 beinahe vollständig durch Deuterium ersetzt wurde. Das bedeutet, dass beim Abbruch der Kettenreaktion der Katalysator fast immer am Brückenatom C37 gebunden gewesen sein muss (analog **10** in Abb. 4-16). Dies kann nur durch eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion (**8** \rightarrow **10** in Abb. 4-16) zwischen C43 und C37 zustande kommen (zur Nummerierung s. Abb. 4-18 unten). Wie auch beim deuterierten Trimeren; findet man ein weiteres Triplet (37,39 ppm) im deuterierten Pentameren, das man, obwohl es überlagert ist, eindeutig C23 zuordnen kann. Die Resonanzfrequenz des Atoms C43 liegt unverändert bei 37,59 ppm und wurde nicht deuteriert. Zusätzlich findet man die nicht aufgespaltene Resonanz des C3-Atoms bei 39,80 ppm. Die Resonanzfrequenzen aller anderen Kohlenstoffatome sind bis auf einige direkte Nachbarn (C22, C24, C31) der Atome mit Deuterium-Substituenten gleich. Nach diesen Ergebnissen liegt die in Abb. 4-19 abgebildete Verbindung vor.

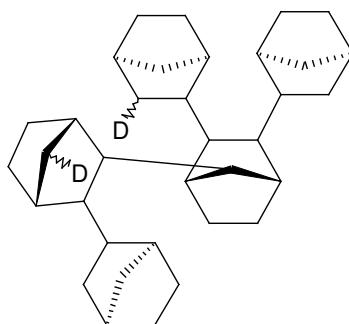


Abb. 4-19 Durch Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Deuterium-Atmosphäre hergestelltes und isoliertes Norbornen-Hydropentameres

Damit kann als bewiesen gelten, dass die σ -Bindungs-Metathese-Reaktion in der Norbornen-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ zum ersten mal nach drei und dann nochmals nach weiteren zwei Norbornen-Insertionen stattfindet (q.e.d.). Dies ist ebenfalls ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich der σ -Bindungs-Metathese-Schritt in den höheren Oligomeren und schließlich auch im Polymer jeweils nach zwei cis-2,3-exo-Insertionen wiederholt

4.5 Diskussion und Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass die σ -Bindungs-Metathese ein regelmäßig repetierender Schritt in der Polymerisation von Norbornen mit dem System $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ und den anderen Katalysatorsystemen des CPMAS-Typs IV ist. Die Untersuchung des deuterierten Pentameren legt nahe, dass sich der σ -Bindungs-Metathese-Schritt nach zwei *cis-2,3-exo*-Insertionen wiederholt. Dies kann endgültig jedoch nur durch die Isolierung und Analyse der höheren Oligomere bewiesen werden.

Mit den bisher erlangten Erkenntnissen über die Stereo- und Regiochemie der Norbornen-Homopolymerisation können laufende und zukünftige DFT-Berechnungen zur metallocen-katalysierten Polymerisation qualitativ und quantitativ verifiziert werden. Auf der Grundlage solcher Ergebnisse könnte auch die theoretische Modellierung und damit das Verständnis der Ethen-Norbornen-Copolymerisation bis hin zur Berechnung der Triadenverteilung verbessert werden.

Durch die Synthese, Isolierung und Analyse von Oligomeren mit Katalysatorsystemen die Polynorbornene des Typs II und III erzeugen, könnte auch die Mikrostruktur dieser Polymere bestimmt werden. Damit könnte man einen Gesamtüberblick über die Mikrostruktur der vinylich hergestellten Polynorbornene erhalten. Dies würde das Verständnis des Polymerisationsverhaltens von Norbornen grundlegend verbessern.

4.6 Zusammenfassung

In dem vorliegenden Kapitel wurde die Mikrostruktur von Norbornen-Homopolymeren untersucht. Dazu wurden zunächst die Literaturbefunde zusammengefasst und bewertet (Kap. 4.1). Anschließend wurden diese mit den eigenen Ergebnissen und Messungen verglichen und die entstandenen Polymere und die dazu eingesetzten Katalysatoren rein phänomenologisch nach den ^{13}C -Festkörper-NMR- und IR-Spektren der Produkte kategorisiert (CPMAS- und IR-Typen, Kap. 4.2). Dabei stellte sich heraus, dass ein neues, gesättigtes Polynorbornenen mit einer nicht zuvor berichteten und bisher unbekanntem Mikrostruktur gefunden wurde (CPMAS-Typ IV).

Die Mikrostruktur der Polynorbornene wurde durch Oligomerisierungen in Gegenwart von Wasserstoff mit je einem Katalysatorsystem des CPMAS-Typs I und IV untersucht (Kap. 4.3). Dazu wurden die Di-, Tri-, Tetra- und Pentamere aus den Produktgemischen getrennt und teilweise die in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Diastereomere isoliert und eingehend analysiert. In den mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Tetra- und Pentameren wurde überraschend und durch Kristallstrukturbestimmung und 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig belegt eine neue Art der Verknüpfung nachgewiesen. Es handelt sich dabei um eine 2-exo,7'-syn-Verknüpfung (C11, C33 in Abb. 4-20). Aus der Oligomeren-Verteilung ergeben sich Hinweise darauf, dass diese neue Verknüpfungsart repetierend in den höheren Oligomeren und damit vermutlich auch in den Polymeren vorkommt.

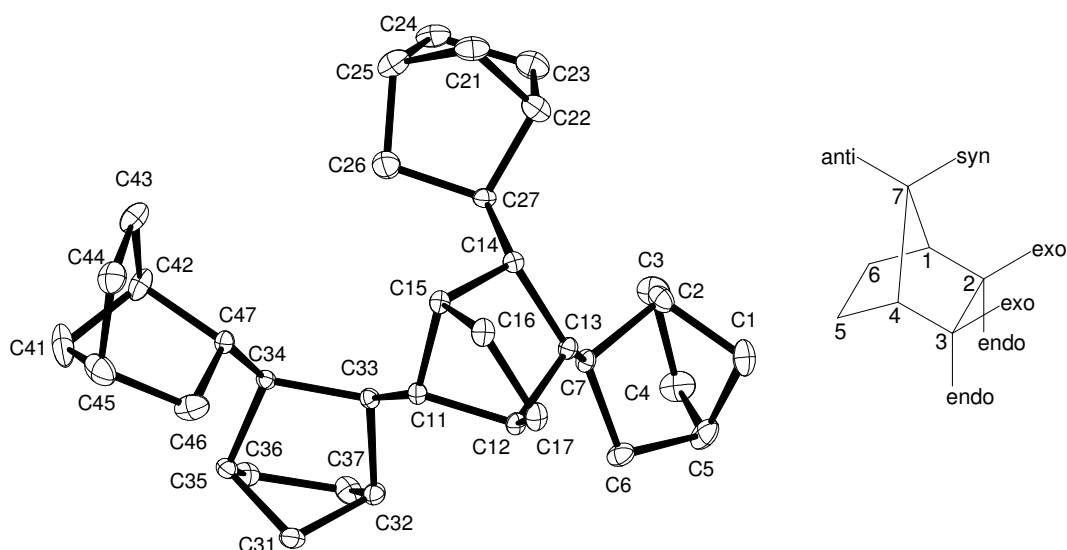


Abb. 4-20 Links: Kristallstruktur des mit $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten und isolierten Norbornen-Hydropentameren; rechts: Nummerierung und stereochemische Orientierung in einem substituierten Norbornan [90].

Zusätzlich wurde eine Theorie zum Mechanismus, der zu dieser neuen Verknüpfungsart führt, aufgestellt. In einem Reaktionsschema konnte plausibel gezeigt werden, dass die in den Tetra- und Pentameren gefundene 2-exo,7'-syn-Verknüpfung durch eine σ -Bindungs-Metathese nach der Insertion des dritten Monomeren zustande kommen kann (Abb. 4-9). Diese Theorie wurde durch DFT-Berechnungen an einem Modell-System überprüft und für kinetisch wie auch thermodynamisch möglich befunden. Damit konnte zum ersten mal gezeigt werden, dass eine σ -Bindungs-Metathese ein entscheidender und repetierender Schritt in einer Polymerisationsreaktion sein kann.

Der Beweis dafür konnte durch Oligomerisierungen in Deuterium-Atmosphäre und anschließender Isolierung und Analyse der Produkte geführt werden (Kap. 4.4). Es wurde ausschließlich ein unsymmetrisch mit Deuterium substituiertes Norbornen-Trimeres (Abb. 4-21 links) gefunden, dass nur durch eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion nach der dritten cis-2,3-exo-Insertion von Norbornen entstanden sein kann. Da nur Spuren anderer Isomere gefunden werden konnten, muss das Metathese-Produkt fast quantitativ entstehen und die Metathese-Reaktion im Vergleich zum Kettenabbruch und -wachstum sehr schnell sein. Das Deuterium-Substitutions-Muster des Pentameren (Abb. 4-21 rechts) liefert einen deutlichen Hinweis darauf, dass sich der σ -Bindungs-Metathese-Schritt in den höheren Oligomeren und schließlich auch im Polymer jeweils nach zwei cis-2,3-exo-Insertionen wiederholt.

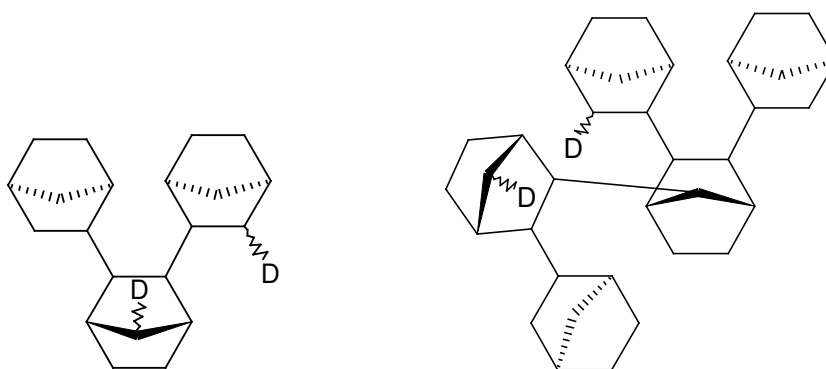


Abb. 4-21 Mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Deuterium-Atmosphäre hergestellte und isolierte Oligomere; meso,meso-verknüpftes Norbornen-Trimeres (links) und 2-exo,7'-syn-verknüpftes Pentamer (rechts).

Unter der durch experimentelle Befunde gestützten Annahme, dass es sich bei der 2-exo,7'-syn-Verknüpfung um eine im Polymer regelmäßig repetierende Verknüpfung handelt, bestehen Polynorbornene des CPMAS-Typs IV aus einer Hauptkette mit 2-exo,7'-syn-Verknüpfungen (Abb. 4-22), die 2-exo,2'-exo-verknüpfte Mono-Norbornyl-Verzweigungen trägt.

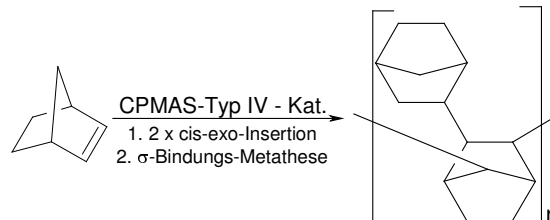


Abb. 4-22 Resultierendes Polynorbornen bei regelmäßig repetierender σ -Bindungs-Metathese nach zwei cis-2,3-Insertionen.

Die Mikrostruktur der Polynorbornene des Typs I konnte ebenfalls geklärt werden. Nach den untersuchten Oligomeren des Katalysatorsystems $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ handelt es sich dabei um lineare, 2-exo,2'-exo- und überwiegend aber nicht ausschließlich rac-verknüpfte also erythro-disyndiotaktische Polynorbornene.

5 Ausblick

Die hier erarbeiteten Erkenntnisse beantworten die Fragen, die zu Beginn dieser Arbeit gestellt wurden. Sie werfen jedoch neue Fragen auf, deren Beantwortung lohnenswert erscheint.

So ist z.B. die Landkarte der Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur und der entstehenden Polymermikrostruktur zwar erweitert worden, es fehlt jedoch weiterhin ein Katalysator, der *rac*-verknüpfte Norbornen-Dreierblöcke in Ethen-Norbornen-Copolymeren erzeugt. Mit dem *ansa*-Zirkonocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ wurde zwar ein weiteres System gefunden, das *rac*-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke erzeugt, es bildet jedoch auch bei sehr hohen Norbornen / Ethen –Verhältnissen keine Dreierblöcke.

Es wurde auch erstmals die Stereochemie der Norbornen-Zweierblöcke in den Ethen-Norbornen-Copolymeren quantitativ erfasst. Damit sollte es in naher Zukunft möglich sein, die Ergebnisse von DFT-Berechnungen zur Norbornen-Blockbildung in der Copolymerisation zu überprüfen. Da jedoch nach ersten Ergebnissen anders als bei analogen Berechnungen zur Propenpolymerisation nicht die Energieniveaus selbst vergleichbar sind, sondern wahrscheinlich die Barrieren relativ zu möglicherweise vorgelagerten π -Komplexen berücksichtigt werden müssen, sind diese Berechnungen noch nicht abgeschlossen. Es zeichnet sich jedoch bereits jetzt ab, dass dabei möglicherweise sehr interessante Aussagen zum Mechanismus der Ethen-Norbornen-Copolymerisation und der Norbornen-Homopolymerisation gemacht werden können. Durch analoge DFT-Berechnungen wäre es möglich, anhand der Ergebnisse auch die Copolymerisationsparameter zu berechnen. Da jedoch eine große Anzahl von Übergangszuständen zu berücksichtigen ist und diese sogar unterschiedliche Atomzahlen aufweisen, reicht auch in diesem Fall ein Vergleich der Energieniveaus der Übergangszustände allein nicht aus, sondern es müssen wahrscheinlich wiederum die Insertionsbarrieren berechnet werden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse könnte möglicherweise sogar die Gültigkeit der Markov-Statistik 1. oder 2. Ordnung für die statistischen Copolymere überprüfen würde. Da dies zusammengenommen keine triviale Aufgabe darstellt, gilt es abzuwarten, ob es im komplizierten Fall der Ethen-Norbornen-Copolymerisation mit den gegenwärtig verfügbaren Möglichkeiten überhaupt möglich ist, die anstehenden Probleme zu bewältigen.

Im Falle der Norbornen-CO-Copolymerisation gilt es die Möglichkeiten dieses Werkstoffes weiter auszuloten. Dies kann durch die Erhöhung der mittleren Molmasse geschehen, oder aber durch Terpolymerisation mit einem kleinen und beweglichen Monomeren. Eine hinsichtlich des Olefineinbaus statistische Terpolymerisation würde wahrscheinlich die Entstehung der sehr starren Polyspiroketal-Strukturen verhindern und damit zu thermoplastisch verarbeitbaren Werkstoffen führen.

Ein andere Ansatzpunkt wäre die Kontrolle der Copolymer-Zusammensetzung durch die richtige Wahl der Reaktionsparameter bzw. des Katalysatorsystems. Gelingt es, den Polyketon-Anteil drastisch zu erhöhen, so könnte dies ebenfalls zu industriell verwertbaren Werkstoffen führen.

Polynorbornene – hergestellt durch Öffnung der Doppelbindung – sind zwar schon lange bekannt aber offensichtlich noch nicht vollständig verstanden. Das konnte im Rahmen dieser Arbeit demonstriert werden. Wünschenswert wäre es beispielsweise endgültig zu beweisen, ob die Polynorbornene des NMR-Typs IV streng repetierend Mono-Norbornyl-Verzweigungen enthalten. Dies ist nur durch die Analyse noch höherer Oligomere möglich. Jedoch werden die Ansprüche an die Trennleistung der Säulen mit steigendem Oligomerisierungsgrad höher und die Trennung damit schwieriger. Weiterhin summieren sich die Stereofehler mit jedem weiteren eingebauten Monomer, so dass die Zahl der Isomere mit jeder höheren Oligomeren-Fraktion stetig wächst und damit die Analyse der Fraktionen mittels spektroskopischer oder röntgenographischer Methoden erschwert.

Die gleichen Untersuchungen anhand von Oligomerisierungen können auch für die Katalysatorsysteme der NMR-Typen II und III durchgeführt werden. Diese wurden zwar schon verschiedentlich in der Literatur erwähnt, die Stereochemie der Polynorbornene jedoch nie völlig geklärt. Im Besonderen wäre dies für die mit einigen Ni- und Pd-Systemen erhältlichen löslichen Polynorbornene mit teilweise sehr hohen Molmassen interessant.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst mit dem Einsatz von Norbornen als Monomer in der Übergangsmetall-katalysierten Homo- und Copolymerisation mit Ethen und CO. Es stand vor allem die Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur und der Mikrostruktur der Polymeren im Vordergrund. Dabei wurden drei Aspekte rund um Norbornen als Monomer fokussiert. Zum Ersten war dies die Ethen-Norbornen-Copolymerisation, die bereits industrielle Bedeutung besitzt. Zum Zweiten wurde die Norbornen-CO-Copolymerisation untersucht, die zu Werkstoffen mit neuen Eigenschaften führen kann. Als dritter Punkt wurde die Mikrostruktur von Norbornen-Homopolymeren untersucht – dies führte zu akademisch überaus interessanten Einsichten in den Mechanismus der Reaktion.

Die Ethen-Norbornen-Copolymerisation führt zu thermoplastisch verarbeitbaren Werkstoffen mit sehr guten optischen und chemischen Eigenschaften, die bereits industriell unter dem Markennamen Topas® vertrieben werden. Verschiedene ansa-Zirkonocen / MAO Katalysatorsysteme (Abb. 6-1) wurden in der Ethen-Norbornen-Copolymerisation untersucht und die Reaktionskinetik, die Produkteigenschaften und vor allem die Mikrostruktur der entstehenden Copolymere verglichen. Dabei zeigte sich, dass das neue C_1 -symmetrische Metallocen $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ eine ähnliche Copolymer-Mikrostruktur erzeugt wie das bereits bekannte und C_2 -symmetrische Metallocen $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$.

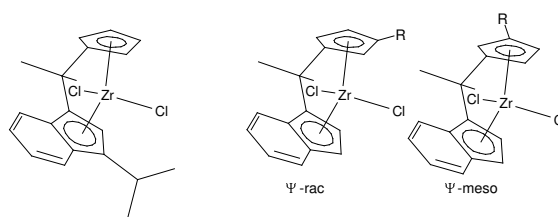


Abb. 6-1 Darstellung der ansa-Zirkonocene $iPr(Cp)(3-iPr-Ind)ZrCl_2$ (links) und beide Ψ -Diastereomeren von $iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl_2$ (rechts).

Bei der Katalyse mit den Zirkonocenen des Typs $iPr(3-R-Cp)(Ind)ZrCl_2$ wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss des Verhältnisses der beiden Ψ -Diastereomeren im Katalysatorgemisch gelegt. Durch Copolymerisationen mit stark angereicherten Gemischen konnten deutliche Unterschiede in der Kinetik und den Mikrostrukturen der Copolymere aufgezeigt werden. Während

die Ψ -rac-Isomere z.B. ausschließlich meso-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke erzeugen, entstehen mit Ψ -meso $iPr(3-iPr-Cp)(Ind)ZrCl_2$ sowohl meso- als auch rac-verknüpfte Norbornen-Zweierblöcke im Copolymer. Ferner konnte gezeigt werden, dass die bei der Synthese anfallenden Gemische der beiden Ψ -Diastereomeren für die industrielle Anwendung nicht aufwändig getrennt werden müssen, sofern das Ψ -rac Isomere einen Anteil von 50 % oder mehr im Gemisch ausmacht, da sich in diesem Falle die Mikrostruktur kaum verändert und der Aktivitätsverlust akzeptabel bleibt.

Mit diesen Ergebnissen konnte ebenfalls die Übersicht über die Wechselwirkung zwischen der Katalysatorstruktur und der Mikrostruktur der entstehenden Ethen-Norbornen-Copolymeren erweitert werden.

Zum ersten Mal wurde die Stereochemie in den Ethen-Norbornen-Copolymeren, die mit einer repräsentativen Auswahl an Metallocen / MAO Katalysatorsystemen hergestellt wurden, quantitativ erfasst. Dies wurde erreicht, indem das Verhältnis von racemisch und meso verknüpften Norbornenzweierblöcken in den Copolymeren durch die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt wurde. Zur Zeit werden DFT-Berechnungen an den Zirkonocen-Komplexen durchgeführt, die zu racemischen und meso verknüpften Norbornenzweierblöcken führen. Die aus den ^{13}C -NMR-Spektren gewonnenen Daten eröffnen dann die Möglichkeit, die Ergebnisse der DFT-Berechnungen qualitativ und quantitativ zu überprüfen.

Für die Norbornen-CO-Copolymerisation wurden zunächst verschiedene in der Ethen-CO-Copolymerisation aktive Katalysatorsysteme getestet und dann das vielversprechende Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon intensiv untersucht. Dazu wurde eine Methode entwickelt, um in einem Autoklaven mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr die Reaktion in-situ durch Injektion der geeigneten Komponenten zu starten. Damit konnte die Reaktionskinetik anhand des CO-Verbrauchs bestimmt werden. Auf dieser Grundlage wurde das Katalysatorsystem bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration) untersucht. Dadurch konnten die Reaktionsordnung von CO (1. Ordnung) und die Aktivierungsenergie der CO-Insertion (52 kJ/mol) in der Norbornen-CO-Copolymerisation bestimmt werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass das als Oxidationsreagenz eingesetzte p-Benzochinon kontinuierlich während der Reaktion verbraucht wird und die Aktivität nach vollständigem Verbrauch abrupt abfällt.

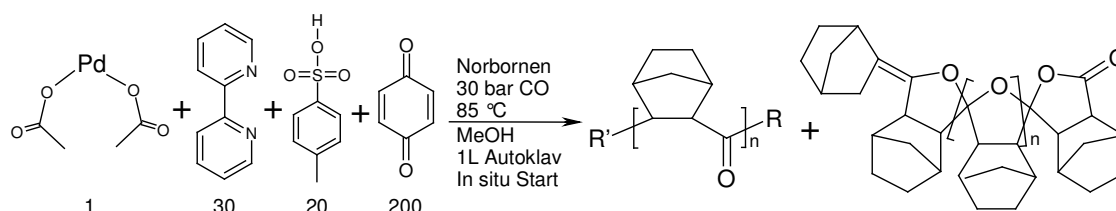


Abb. 6-2 Reaktionsschema für die Norbornen-CO-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(II)-acetat / 2,2'-Bipyridin / p-Toluolsulfonsäure / p-Benzochinon.

Die entstehenden Copolymere wurden spektroskopisch untersucht und die mittleren Molmassen bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass anders als bei der Ethen-CO-Copolymerisation nicht nur Polyketone sondern Copolymere mit überwiegend Polyspiroketal-Strukturen entstehen (Abb. 6-2) und anders als in der Literatur oft vermutet die Methylester-Gruppe als Endgruppe keine Rolle spielt. Dadurch konnten Rückschlüsse auf den Polymerisationsmechanismus gezogen werden. Ebenfalls konnte die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und Lösungsmittel) bestimmt werden. Durch SEM-Aufnahmen konnte die erstaunlich regelmäßige und von den Reaktionsbedingungen abhängige Form der entstehenden Partikel (Abb. 6-3) aufgezeigt werden.

Abschließend konnte das Katalysatorsystem optimiert und von einem Vier- zu einem Zwei-Komponenten-System vereinfacht werden.

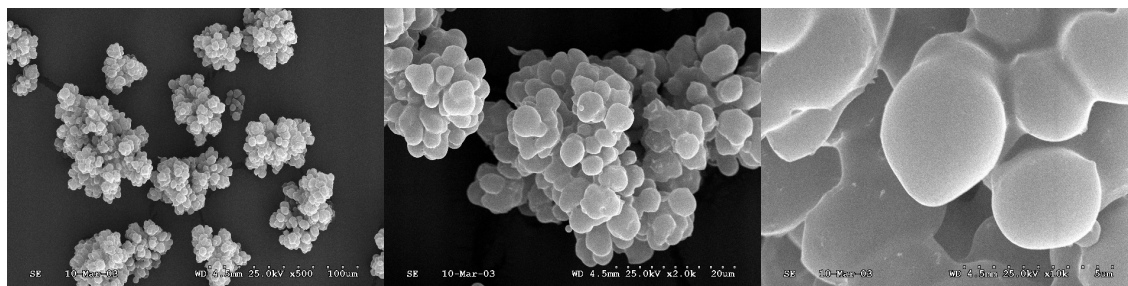


Abb. 6-3 representative SEM-Aufnahmen eines Norbornen-CO-Copolymeren (Versuch 13, Ausbeute A); Ausschnittsvergrößerungen von links nach rechts, 500, 2000 und 10000-fache Vergrößerung.

Die Norbornen-Homopolymere einer Auswahl von Katalysatorsystemen wurden durch Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Die eingesetzten Katalysatorsysteme polymerisieren Norbornen allein durch Öffnung der Doppelbindung und es entstehen unter Erhaltung der Ringstruktur gesättigte Polymere. Die Katalysatorsysteme wurden zunächst rein phänomenologisch nach den erhaltenen Spektren kategorisiert (NMR-Typen I-IV und IR-Typen Pd, Ni und A) und die zusammengestellte Tabelle durch literaturbekannte Systeme ergänzt. Dabei wurde festgestellt, dass ein neues,

gesättigtes Polynorbornen mit einer nicht zuvor berichteten und bisher unbekanntem Mikrostruktur erhalten wurde (Typ IV / A). Um die Mikrostruktur der Polynorbornene zu ermitteln, wurden Oligomerisierungen in Gegenwart von Wasserstoff mit je einem Katalysatorsystem des NMR-Typs I und IV durchgeführt und die erhaltenen Oligomere durch Destillation und präparative HPLC, GPC und GC isoliert.

In den mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten Tetra- und Pentameren wurde eine neue Art der Verknüpfung nachgewiesen. Es handelt sich dabei um eine 2-exo,7'-syn-Verknüpfung (C11, C33 in Abb. 6-4). Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die gefundene 2-exo,7'-syn-Verknüpfung durch eine σ -Bindungs-Metathese zustande kommt (Abb. 6-5). Diese Hypothese wurde zunächst durch die Durchführung von DFT-Berechnungen von H. Hermann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung bestätigt und für kinetisch und thermodynamisch möglich befunden. Der Beweis konnte durch Oligomerisierungen in Deuterium-Atmosphäre geführt werden. Es wurde ausschließlich ein unsymmetrisch mit Deuterium substituiertes Norbornen-Trimeres gefunden, das nur durch eine σ -Bindungs-Metathese-Reaktion entstanden sein kann (Abb. 6-5 rechts).

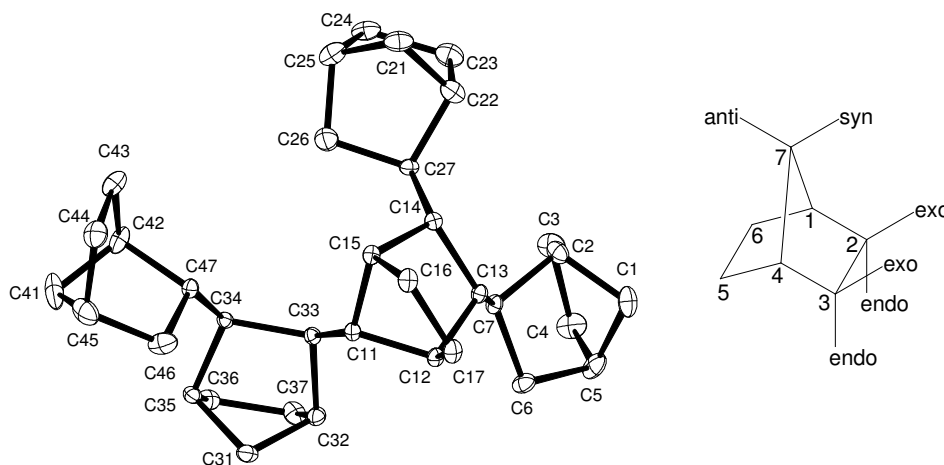


Abb. 6-4 Links: Kristallstruktur des mit $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellten und isolierten Norbornen-Hydropentameren; rechts: Nummerierung und stereochemische Orientierung in einem substituierten Norbornan [90].

Da Anhaltspunkte dafür bestehen, dass der Metathese-Schritt repetierend ist, weisen die entstehenden Polymere wahrscheinlich regelmäßige Mononorbornyl-Verzweigungen auf (Abb. 6-5 unten). Die Untersuchung des in Deuterium-Atmosphäre erhaltenen Pentameren ergab, dass ein zweiter σ -Bindungs-Metathese-Schritt nach der Insertion des fünften Monomeren

stattgefunden hat. Dies liefert einen sehr deutlichen Hinweis darauf, dass sich der σ -Bindungs-Metathese-Schritt in den höheren Oligomeren und schließlich auch im Polymeren jeweils nach zwei cis-2,3-exo-Insertionen wiederholt (Abb. 6-5 unten).

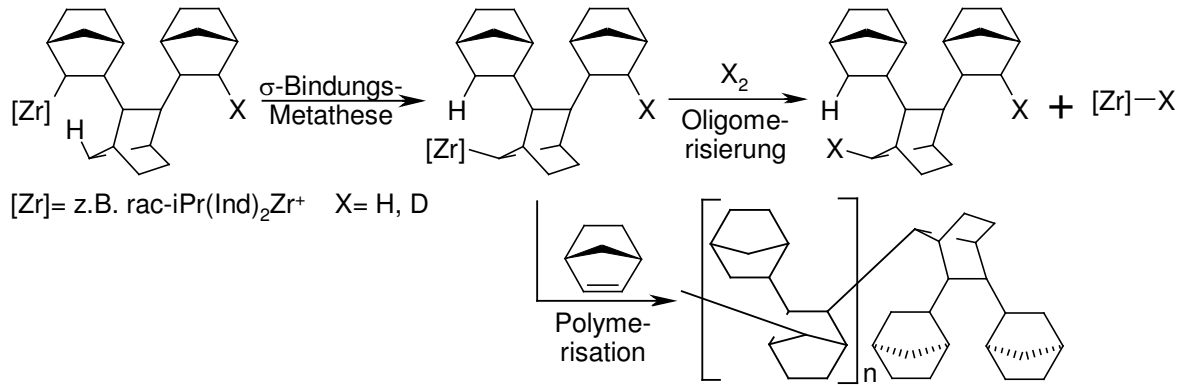


Abb. 6-5 Reaktionsschema der σ -Bindungs-Metathese-Reaktion in der Polymerisation bzw. Oligomerisierung von Norbornen in Gegenwart von Wasserstoff oder Deuterium mit Katalysatorsystemen des Typs IV.

Die Mikrostruktur der Polynorbornene des Typs I konnte ebenfalls geklärt werden. Nach den untersuchten Oligomeren des Katalysatorsystems $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ handelt es sich dabei um lineare, 2-exo,2'-exo- und überwiegend rac-verknüpfte, also erythrodisyndiotaktische Polynorbornene.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Sämtliche Versuche mit Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Verwendung von Argon als Schutzgas unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das Schutzgas wurde aus der Zentralversorgung entnommen. Alle Umfüllvorgänge wurden inert, mittels der Hebertechnik oder in der Glovebox durchgeführt.

7.2 Gase (außer Monomere)

Wasserstoff (H₂)

Wasserstoff (99,99990 %, Messer-Griesheim) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt.

Deuterium (D₂)

Deuterium (99,5 %-d, 99,99 %, Messer-Griesheim) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt.

7.3 Lösungsmittel

Toluol

Das verwendete Toluol wurde in der Versuchsanlage über Na[Al(Et)₄] und anschließend über Natrium in einer Umlaufapparatur getrocknet und destilliert. Deuteriertes Toluol wurde über Na[Al(Et)₄] getrocknet und destilliert.

Methanol abs.

Für die CO-Co- und Terpolymerisationen wurde das technische Methanol über Molsieb getrocknet und anschließend über Mg unter Rückfluss gekocht und destilliert.

Pentan

Pentan wurde im Technikum des Instituts über NaAlEt₄ getrocknet und destilliert.

7.4 Cokatalysatoren

MAO

Methylalumoxan (MAO) 10 gew.-%ige Lösung in Toluol; es wurden verschiedene Chargen verwendet, deren Aluminiumkonzentrationen bekannt waren (Witco/Crompton)

p-Toluolsulfonsäure-monohydrat (p-TsOH)

98,5+ % (Aldrich) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt

Trifluormethansulfonsäure (CF₃SO₃H)

99 % (Acros) wurde umkondensiert und im Kühlschrank gelagert.

Trifluoressigsäure (CF₃COOH)

99 % (Aldrich) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt.

p-Benzochinon (BzCh)

99% (Aldrich) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt

7.5 Monomere

Norbornen

ca. 85 gew.-% -ige toluolische Norbornenlösung, aus GC und Dichtebestimmung ($d = 0,87 \text{ g/mL}$) ergibt sich eine Konzentration von 7,6 mol/L; über ausgeheiztem Aluminiumoxid getrocknet

Ethen

wurden vor der Verwendung zunächst über einen Trockenturm mit Molekularsieb 3 und anschließend über einen Trockenturm mit Na[Al(Et)₄] geleitet. Bei den Technikumsversuchen wurde das Ethen ohne Nachreinigung eingesetzt. (Ethen 99,5 %, Messer-Griesheim)

CO

Kohlenmonoxid (99,0 %, Messer-Griesheim) wurde ohne Nachreinigung eingesetzt.

7.6 Liganden

2,2'-Bipyridin (Bipy)

99,5 % (Aldrich) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt

1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan

99 % (Aldrich) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt

7.7 Katalysatoren

Alle metallorganischen Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre gehandhabt.

7.7.1 Metallocene

Die verwendeten Zirkon-Komplexe wurden zur Verfügung gestellt und vor dem Einsatz in der Polymerisation mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Die Katalysatoren können nach Synthesevorschriften aus der Literatur hergestellt werden. Anreicherungen von (Ψ -) Diastereomeren können durch Umkristallisation aus Toluol erreicht werden.

7.7.2 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-acetat

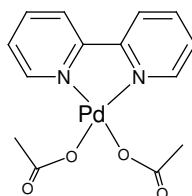


Abb. 7-1 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-acetat

678 mg (3,02 mmol) Pd-(II)-acetat (Aldrich) wurden in einem 50 ml Kolben vorgelegt und 30 ml CH_2Cl_2 (über CaH_2 getr.) zugegeben und das Pd-(II)-acetat im Ultraschallbad suspendiert. 472,8 mg (3,03 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in 5 ml getr. CH_2Cl_2 gelöst zum Pd-(II)-acetat gegeben und gerührt. Der sich bildende braun/gelbe Nd. (Abb. 7-1) wird nach 1 h 45 min rühren abfiltriert, mit Pentan nachgewaschen und am HV bei 55°C getrocknet.

Ausbeute: 1,05 g (92% der theoretischen Ausbeute)

MS (ESIpos): $m/e = 321 = \text{M}-59 (\text{OAc})$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2) $\delta = 8.37\text{-}8.19$ (m, 6H, Bipyridin), 7.63 (m, 2H, Bipyridin), 1.95 (s, 6H, CO-CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2) $\delta = 178.50$ (CO-O), 157.31 (C2), 150.99 (C6), 142.22 (C4), 128.29 (C3), 124.45 (C5)

7.7.3 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-triflat

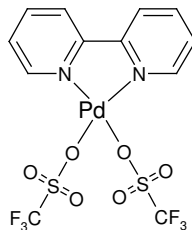


Abb. 7-2 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-triflat

1,054 g (2,77 mmol) 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-acetat wurden in 20 ml abs. Methanol gelöst. 0,48 ml (0,83 g; 5,5 mmol) Trifluorsulfonsäure (CF₃SO₃H, Aldrich) wurden vorsichtig unter rühren (stark exotherm) in 20 ml abs. Methanol pipettiert. Die Sulfonsäure-Lsg. wurde zur Lösung von 2,2'-Bypiridin-Pd-(II)-acetat getropft. Es fällt zunächst ein voluminöser gelber Nd. aus, der sich aber nach vollständiger Zugabe der Trifluorsulfonsäure und längerem rühren wieder löst. Beim rühren fällt ein grauer Nd. aus. Die Lösung wird mit einer spanischen Fritte übergehebert und fast vollständig im Vakuum eingengt. Anschließend werden 15 ml Pentan (getr. über [NaAlEt₄]) zugegeben und gerührt. Ein Teil des Pentans wurde im Vakuum abgezogen, worauf ein gelber Nd. ausfällt. Der Nd. (Abb. 7-2) wird abfiltriert und an der Ölpumpe bei RT getrocknet.

Ausbeute: 1,01 g (64% der theoretischen Ausbeute)

MS(ESIpos): m/e = 411 = M-149 (CF₃SO₃⁻)

MS(EI): 410 (M⁺) (Pd₁), 261 (Pd₁), 156 (Bipyridin)

¹H-NMR (CD₃NO₂) δ = 8.41-8.26 (m, 6H, Bipyridin), 7.82 (m, 2H, Bipyridin)

¹³C-NMR (CD₃NO₂) δ = 158.66 (C2), 151.3 (C6), 144.64 (C4), 129.17 (C3), 125.62 (C5), 119.9 (q, |¹J(C,F)| 317,7 Hz)

¹⁹F-NMR (CD₃NO₂) δ = -77,8

7.7.4 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan-Pd(II)-acetat

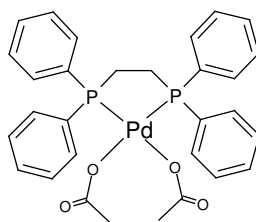


Abb. 7-3 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan-Pd(II)-acetat

Synthese angelehnt an [45]. 226,5 mg (1,01 mmol) Pd-(II)-acetat und 398,5 mg (1,00 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-ethan wurden in einem 250 ml Kolben in 10 ml CH₂Cl₂ (getr. über CaH₂) 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde eingeeengt und mit 40 ml Pentan (getr. über [NaAlEt₄]) gefällt. Der Nd. (Abb. 7-3) wurde filtriert und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,417 g (67 % der theoretischen Ausbeute)

MS(ESIpos): m/e = 563 = M-59 (OAc⁻)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,89-7,19 (m, 20H, Phenyl), 2,18 (d, 4H, P-CH₂-CH₂-P), 1,46 (s, 6H, COOCH₃)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ = 58,75

7.7.5 Ni(II)-Katalysator

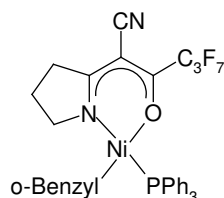


Abb. 7-4

Die verwendete Ni(II)-Katalysator-Vorstufe (Abb. 7-4) wurde vom Arbeitskreis von Prof. W. Kläui an der Heinrich-Heine-Universität zu Düsseldorf synthetisiert [72] und zur Verfügung gestellt.

7.7.6 ansa-BisimidoCr(VI)(Benzyl)₂

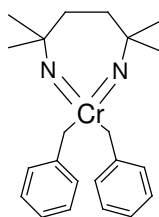


Abb. 7-5 [(NCMe₂CH₂CH₂CMe₂N)Cr(CH₂Ph)₂]

Der als Katalysator-Vorstufe verwendete Cr(VI)-Komplex [(NCMe₂CH₂CH₂CMe₂N)Cr(CH₂Ph)₂] (Abb. 7-4) wurde am Arbeitskreis von Prof. U. Siemeling an der Universität Kassel synthetisiert [109] und zur Verfügung gestellt.

7.8 Polymerisationen

7.8.1 Polymerisationsapparatur im Labor

Die Polymerisationen wurden in einem 250 ml Glasautoklaven der Firma Büchi AG, CH Uster durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 7-7 dargestellt.

Der Glasautoklav war doppelwandig ausgeführt und konnte mit Hilfe eines Thermostaten temperiert werden. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgte mit einem Widerstands-Thermometer (PT 100). Die Temperatur wurde digital angezeigt und konnte gleichzeitig auf einem Zweikanalschreiber registriert werden. Sekuriert wurde die Apparatur mit einer Drehschieberölpumpe.

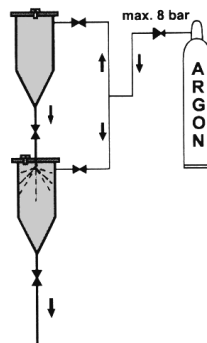


Abb. 7-6 Aufbau des Katalysator-Einspritzsystems

Die Polymerisationen wurden an zwei Apparaturen durchgeführt, weshalb die Druckmessung und der Monomerverbrauch auf unterschiedliche Weise erfolgte. Eine Apparatur verfügte über einen elektronischen Druckaufnehmer mit digitaler Anzeige, drei Massendurchflussmesser der Firma Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Holland, Typ 5850 TR mit denen der Monomergasverbrauch in drei Messbereichen (0-100 ml/min, 0-1000 ml/min, 0-5000 ml/min) gemessen werden konnte und einen Integrator zur Feststellung des Gesamtmonomerverbrauchs. Wie die Temperatur, so konnte auch der Durchfluss zeitgleich auf dem Zweikanalschreiber registriert werden. Die zweite Apparatur war mit einem mechanischen Manometer ausgestattet, verfügte über zwei Massendurchflussmesser des gleichen Typs (Messbereiche: 0-100 ml/min, 0-1000 ml/min) und war ebenfalls mit einem Zweikanalschreiber ausgestattet. Der Gesamtmonomerverbrauch wurde dabei durch Ausschneiden und Wiegen der Schreiberausdrucke ermittelt. Die Polymerisationsanlage war mit einem Einspritzsystem (Abb. 7-6) [110] [111] versehen, das einen in situ Start der Polymerisation ermöglichte.

Reaktor mit Durchflußmessung

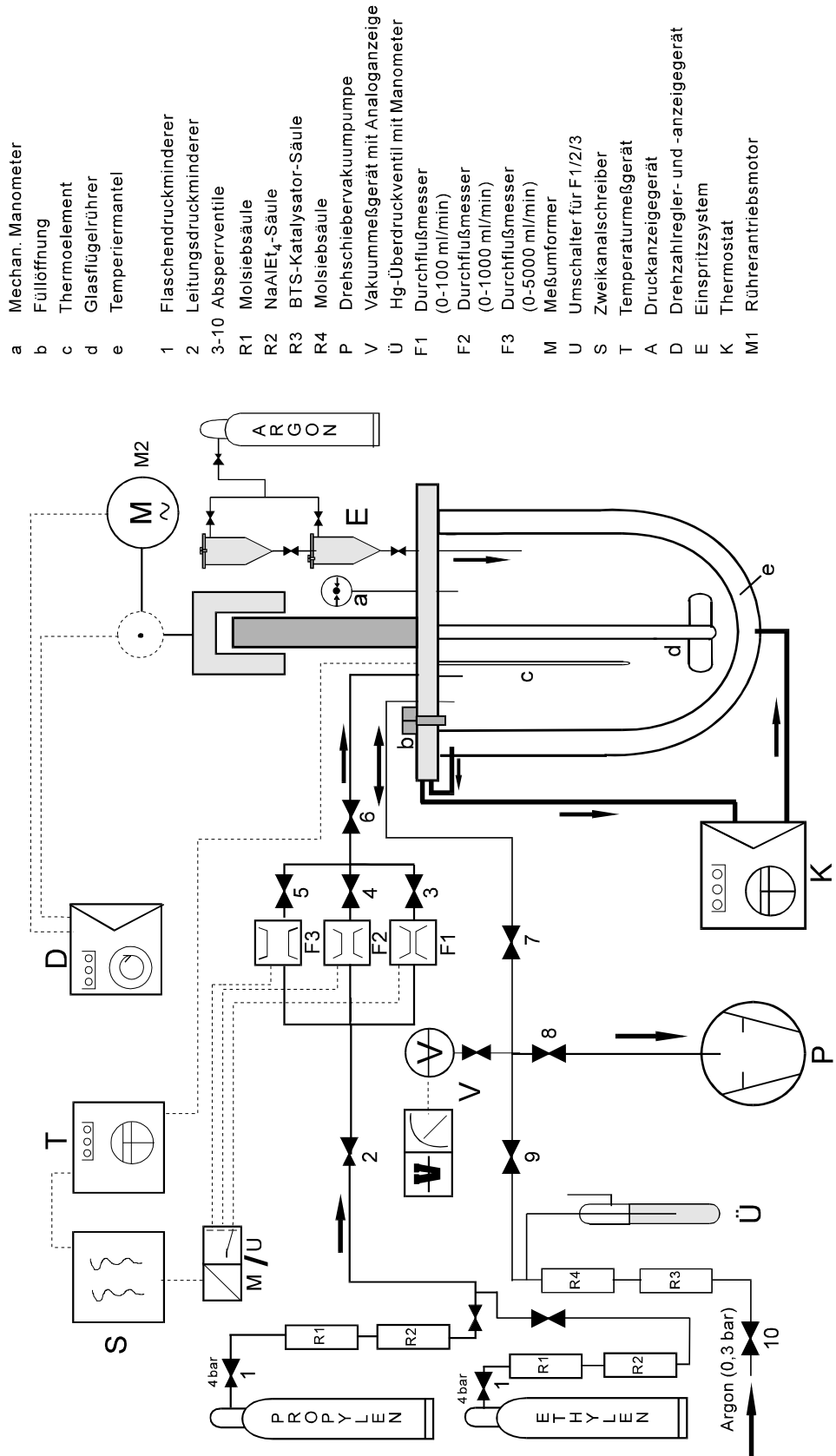


Abb. 7-7 Fließschema der Polymerisationsapparatur

7.8.2 Durchführung der Homo- und Copolymerisationen im Labor

7.8.2.1 Durchführung der Homopolymerisationen von Ethen im Laborautoklaven

Sämtliche Polymerisationen werden in der oben beschriebenen Polymerisationsapparatur durchgeführt. Vor jeder Polymerisation wurden der ca. 80 °C heiße Reaktor und das ausgeheizte Einspritzsystem mehrmals sekuriert und argoniert. Nachdem die Innentemperatur noch 10 °C über der gewünschten Polymerisationstemperatur liegt, wird der Reaktor thermostatisiert.

Anschließend werden die Lösungen in den Reaktor überführt. Das Lösungsvolumen beträgt insgesamt 125 ml. 115 ml der Lösung werden im Reaktor vorgelegt, die Rührerdrehzahl auf 1200 Umin⁻¹ eingestellt und mit Ethen gesättigt. Das Einspritzsystem wird in der unteren Kammer mit 5 ml Katalysatorlösung und in der oberen Kammer mit 5 ml Toluol (Nachspülen der unteren Kammer) befüllt. Der Überdruck in den Kammern wird 2 bar höher gewählt als der Druck im Reaktor.

Die Polymerisation wird durch Einspritzen der Katalysatorlösung und des Lösungsmittels aus den beiden Kammern gestartet und der Monomerdurchfluß sowie die Temperatur auf einem Schreiber registriert.

Der Abbruch erfolgt durch einbringen von Methanol in den Reaktor und Überführung des Reaktorinhaltes in ein Becherglas mit ca. 400 ml Methanol und ca. 10 ml konz. Salzsäure. Das Polymer wird mindestens 24 Stunden gerührt, abfiltriert und in ca. 400 ml Methanol suspeniert. Nach weiteren 24 h wird das Polymer abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Katalysatoren wurden in Toluol gelöst und der Cokatalysator MAO als 10 gew.-% -ige toluolische Lösung zugegeben. Das [Al]/[Zr]-Verhältnis betrug 200.

7.8.2.2 Durchführung der Copolymerisationen im Laborautoklaven

Die Copolymerisationen mit Norbornen wurden in der in Kap. 7.8.1 beschriebenen Polymerisationsapparatur durchgeführt. Das Norbornen wurde im Reaktor zusammen mit dem Lösungsmittel und dem Cokatalysator MAO vorgelegt. Die toluolische Norbornenlösung wurde vorher in Trockentürmen über Kompalox (Hoechst AG) getrocknet. Das Kompalox wurde vorher 12 h

bei 300 °C im Vakuum getrocknet. Im weiteren Verlauf wurde wie bei den Homopolymerisationen vorgegangen.

7.8.3 Polymerisationsapparaturen im Technikum

Polymerisationen bei höheren Drücken wurden aus Sicherheitsgründen in explosionsgeschützten Boxen im Drucktechnikum des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung durchgeführt.

7.8.3.1 1L / 0,5L Autoklav mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr

Die Apparatur wurde von D. Ruchatz und K. Hauschild [23] in einer explosionsgeschützten Box des Drucktechnikums aufgebaut. Die Monomergas- und hochdruck Argonversorgung wurde aus Sicherheitsgründen in einer zweiten benachbarten Box aufgestellt. Sie wurde für die Copolymerisation mit CO modifiziert.

Die Apparatur gleicht im Prinzip der Laborapparatur in Kapitel 7.8.1, weshalb hier nur die Unterschiede aufgeführt werden. Als Polymerisationsgefäß wurden 1L (Nr. 0618, Typ III) und 0,5L (Nr. 26057) Stahlautoklaven ohne Sichtfenster der Firma Büchi mit einem Maximaldruck von 60 bar verwendet. Als Rührer wurden zwei Stahlflügelrührer (für 1L und 0,5 L Autoklav) bei 1200 U/min verwendet. Der Druckaufnehmer hatte einen Meßbereich von 0-160 bar. Als Anzeigegerät wurde das Modell AD-30-020 der Firma Jumo verwendet. Die Massendurchflussmesser wurden im Gegensatz zu [23] nicht beheizt und eine Integratorkarte zur Bestimmung des Monomergasverbrauchs angeschlossen. Die Datenaufnahme von Durchfluss und Temperatur erfolgte über einen Zweikanalschreiber.

Das Einspritzsystem bestand wegen der höheren Drücke nicht aus Kammern, sondern aus Edelstahlrohren, die durch Ventile verbunden waren. Die maximale Füllmenge der beiden Röhren betrug 4 ml. Der Überdruck wurde über eine Argonbombe und ein Nadelventil eingestellt. Der Überdruck wurde auf etwas mehr als das doppelte des Reaktordruckes eingestellt.

Zwischen Monomergasbombe und Reaktorgefäß wurde eine 5L-Bombe als Puffergefäß eingebaut. Dies diente zum einen der Sicherheit, um ein zurücksteigen der Reaktionslösung zu verhindern und zum anderen um die Druckspitzen beim Injekt der Katalysatorlösung abzufangen, die sonst für mehrere Minuten die Registrierung des Durchflusses verhinderten.

Zum herunterkühlen der Reaktionslösung nach der Polymerisation wurde ein Kryostat mit 10L Inhalt benutzt, mit dem vor ablassen des Überdrucks die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht wurde.

7.8.3.2 50ml, 250ml und 500ml Batchautoklaven

Es wurden V2A-Stahlautoklaven aus eigener Fertigung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung verwendet. Den schematischen Aufbau zeigt Abb. 7-8. Sie waren mit zwei Nadelventilen, einem Temperaturfühler und einem Manometer ausgerüstet. Die Reaktionslösung befand sich in einem Glaseinsatz. Durch eine Temperaturgesteuerte elektrische Heizung konnte nach der Beschickung die Heizungstemperatur geregelt werden. Mit dem Temperaturfühler konnte die Innentemperatur abgelesen und bei Überschreiten einer einstellbaren Maximaltemperatur die Heizung ausgeschaltet werden. Aus Sicherheitsgründen wurden Dehnungsschrauben verwendet.

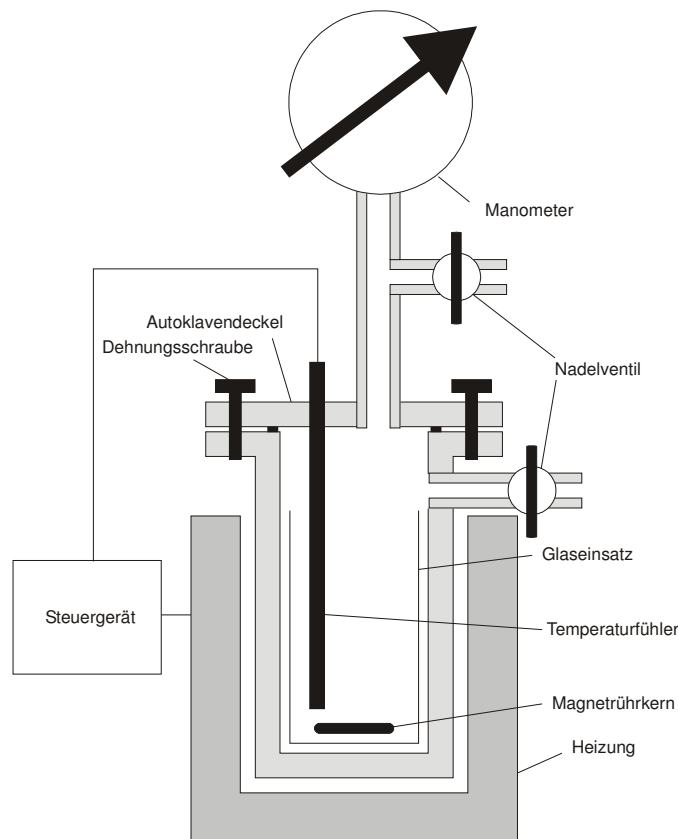


Abb. 7-8 Schematischer Aufbau der verwendeten Batchautoklaven; Maximaldruck 150 bar, Maximaltemperatur 250 °C; V2A-Stahl; Manometermessbereich 0-200 bar

7.8.4 Durchführung der Homo-, Co- und Ter-Polymerisationen im Technikum

7.8.4.1 Copolymerisationen mit kontinuierlicher Monomergaszufuhr

Die Copolymerisationen im 1L bzw. 0,5L halbkontinuierlichen Autoklaven (Norbornen wurde nicht nachgeliefert) wurden im wesentlichen wie die Copolymerisationen im Laborautoklaven durchgeführt. Allerdings mussten aufgrund der unterschiedlichen Apparatur und den anderen Katalysatorsystemen Modifikationen vorgenommen werden.

Typischer Ablauf: Die Reaktionslösung mit Norbornen und evtl. mit Oxidationshilfsmittel, Cokatalysator und Katalysatorvorstufe wurde im Lösungsmittel (meist Methanol) unmittelbar vor dem Befüllen des Reaktors angesetzt. Die Reaktionslösung wird mittels Hebenschlauch in den sekurierten und ausgeheizten Autoklaven im Argongegenstrom gehebert. Die Einfüllöffnung wurde schnell verschlossen, da der Thermostat bereits den Reaktormantel durchfloss (T_p teilweise größer als Sdp. des Lösungsmittels). Die Rührung wurde aktiviert und die Reaktionslösung auf die gewünschte Reaktionstemperatur thermostatisiert. Währenddessen wurde die Katalysatorvorstufe evtl. mit dem Cokatalysator vermischt und ca. 10 min vorreagiert. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Monomergaszufuhr zum Reaktor hin geöffnet und die Lösung gesättigt. Während der Sättigung wurde die Katalysator- und Nachspüllösung in das Einspritzsystem überführt. Nach Erreichen der Sättigung wurde die Katalysatorlösung mit Argonüberdruck injiziert und der Reaktionsverlauf beobachtet. Die Reaktion wurde durch schnelles Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und anschließendem ablassen des CO-Überdruckes bei verminderter Rührerdrehzahl abgebrochen. Entstehende Niederschläge wurden abfiltriert, die Reaktionslösung bei -35 °C nachgefällt und die Feststoffe im Vakuumtrockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet.

7.8.4.2 Co- und Terpolymerisationen im Batchautoklaven

Der Autoklav wurde erwärmt und mehrfach sekuriert. Die Deckelschrauben wurden angelöst und im Argongegenstrom durch beide Nadelventile der Deckel abgenommen. Zur Verringerung der Fläche wurde der Reaktorkörper mit einem durchbohrten Stopfen belegt und durch die Bohrung die Reaktionslösung im Argongegenstrom übergehebert. Anschließend wurde

der Stopfen abgenommen und der Reaktordeckel ebenfalls im Argongegenstrom aufgesetzt, die Schrauben festgezogen und der Autoklav kurz mit Argon gespült. Im Technikum wurden aus den Ringleitungen die Monomergase mit dem gewünschten Druck durch vorsichtiges öffnen der Nadelventile aufgepresst. Im Falle der Copolymerisation mit Norbornen wurde nur CO aufgepresst. Wurde eine Ethen-CO-Copolymerisation durchgeführt, so wurden beide Gase in je nach Versuch unterschiedlicher Reihenfolge aufgegeben. Im Falle einer Ethen-Norbornen-CO-Terpolymerisation wurde zuerst Ethen und anschließend CO aufgepresst.

7.8.5 Norbornen-Homopolymerisationen

Alle Norbornen-Homopolymerisationen wurden in temperierten 150 ml Schlenkgefäßen am Argon-Vorbeileiter durchgeführt. Als Cokatalysator wurde falls nicht anders angegeben MAO benutzt. Die Reaktionslösungen wurden zum Abbruch in Methanol/HCl eingebracht und über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und nochmals über Nacht in Methanol gerührt. Nach dem abfiltrieren wurden die Polymere in Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet (gewöhnlich 2-3 Nächte).

Bei den Polymerisationen mit Metallocenen wurden Norbornen, Toluol und MAO vorgelegt, temperiert und erst dann die Katalysatorlösung ([Al]:[Zr] = 200) pipettiert.

Die Reaktionen mit dem Katalysatorsystem ansa-Bisimido-Cr(VI)(Benzyl)₂ = [(NCMe₂CH₂CH₂CMe₂N)Cr(CH₂Ph)₂] / Al(t-Bu)₃ / [B(C₆F₅)₄]CPh₃ wurden analog den Polymerisationen mit Metallocenen durchgeführt, die zupipettierte Lösung mit dem Cr(VI)-Komplex enthielt jedoch weder MAO noch Al(t-Bu)₃.

Die Reaktion mit dem Katalysatorsystem Ni(acetylacetonat)₂/MAO wurde ebenfalls unter Argon in einem nicht temperierten Schlenkgefäß bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 7-1 angegeben. Das angegebene Al/Zr-Verhältnis bezieht sich auf die gesamte Reaktionslösung.

Es wurden nicht von allen erhaltenen Polymeren Festkörper-NMR-Spektren erstellt (Tab. 7-1, Spalte ¹³C-NMR). Die IR-Spektren der mit dem gleichen Katalysatorsystem hergestellten Polynorbornen sind jedoch bis auf geringe Intensitätsunterschiede, die auch von der Basislinienkorrektur herrühren können identisch.

Experimenteller Teil

Nr.	Kat.	¹³ C-NMR	IR	[Zr]/ 10 ⁻⁵ mol/L	[Al]/ [Zr]	[N]/ mol/L	V _{Lsg.} / ml	T _P / °C	t _p / h	Ausbeute / g	Aktivität / kg h ⁻¹ mol ⁻¹
PNB1	A	x	x	3,7	2199	0,62	89,4	40	16,5	0,19	2,9
PNB2	A	x	x	3,7	2202	0,72	78,0	40	24,5	0,37	4,4
PNB3	A	x	x	3,7	2207	0,62	104,4	40	17,0	0,22	3,3
PNB4	A		x	3,7	2207	0,62	104,4	40	17,0	0,21	3,1
PNB5	A	x	x	3,7	2207	0,62	104,4	40	40,5	0,35	2,2
PNB6	A		x	4,3	2207	1,69	89,9	40	17,0	0,38	5,7
PNB7	A		x	4,3	2207	1,69	89,9	40	17,0	0,36	5,4
PNB8	A		x	8,7	2207	1,69	89,8	40	17,0	0,71	5,4
PNB9	A		x	3,7	2203	0,62	104,4	70	1,0	0,14	35,9
PNB10	A		x	7,5	2203	0,62	104,3	70	1,0	0,28	36,0
PNB11	A		x	4,3	2203	1,69	89,9	70	1,0	0,22	57,2
PNB12	A		x	8,7	2203	1,69	89,8	70	1,0	0,45	58,1
PNB13	A	x	x	8,7	2203	1,69	89,8	70	17,0	1,69	12,8
PNB14	B		x	3,6	2310	0,62	104,4	40	16,5	0,02	0,3
PNB15	B		x	3,6	2310	0,62	104,4	40	16,5	0,01	0,1
PNB16	B		x	7,2	2310	0,62	104,3	40	16,5	0,06	0,5
PNB17	B		x	4,2	2310	1,69	89,9	40	16,5	0,04	0,7
PNB18	B	x	x	8,3	2310	1,69	89,8	40	137,0	0,36	0,4
PNB19	B		x	3,6	2310	0,62	104,4	70	1,0	0,02	5,3
PNB20	B		x	7,2	2310	0,62	104,3	70	17,0	0,26	2,0
PNB21	B	x	x	4,2	2310	1,69	89,9	70	17,0	0,19	2,9
PNB22	B	x	x	8,3	2310	1,69	89,8	70	17,0	0,45	3,5
PNB23	C	x	x	11,1	1046	4,22	90,0	100	0,8	16,42	1976
PNB24	C			1,0	4434	7,31	98,8	60	5,4	0,07	12,6
PNB25	C			1,0	3214	6,08	100,0	70	3,0	-	-
PNB26	C			1,0	3248	6,08	100,1	70	3,0	0,03	11,0
PNB27	C		x	2,0	3248	6,07	100,1	70	3,0	0,50	83,2
PNB28	C		x	4,0	3248	6,07	100,2	70	3,0	7,16	596,0
PNB29	C		x	1,0	3248	6,08	100,1	60	2,5	0,47	187,7
PNB30	C		x	2,0	3248	6,07	100,1	60	2,5	1,92	382,9
PNB31	C		x	4,0	3248	6,07	100,2	60	2,5	4,19	419,0
PNB32	D		x	3,7	2208	0,62	103,8	40	19,0	0,07	1,0
PNB33	D		x	4,4	2208	1,70	89,3	40	19,0	0,22	2,9
PNB34	D	x	x	15,7	2208	1,54	99,0	40	19,0	0,93	3,2
PNB35	D	x	x	17,0	702	1,67	91,2	70	2,0	0,72	23,0
PNB36	D		x	4,0	8229	1,57	97,1	70	2,0	0,26	33,8
PNB37	E	x	x	50,0	100	0,88	43,2	RT	1,0	0,96	48,7
PNB38	F	x	x	23,0	45	0,97	39,0	50	2,0	0,02	2,4

Tab. 7-1 Reaktionsbedingungen der Norbornen-Homopolymerisationen mit ansa-Zirkonocenen; A: rac-iPr(Ind)₂ZrCl₂; B: rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂; C: iPr(Cp)(Ind)ZrCl₂; D: PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl₂; E: Ni(acetylacetonat)₂/MAO nicht temperiert; F: [(NCMe₂CH₂CH₂CMe₂N)Cr(CH₂Ph)₂]/Al(t-Bu)₃/[B(C₆F₅)₄]CPh₃ = 1/45/1,1

7.9 Korrekturfaktoren für Massendurchflussmesser

Die Massendurchflussmesser der Firma Brooks waren für den Einsatz in unseren Laboratorien auf Ethen geeicht. Deshalb musste bei Verwendung anderer Gase der Durchfluss mit einem Faktor korrigiert werden. Die Faktoren wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt (Tab. 7-2).

$$DF = k \cdot DF_{\text{abgelesen}}$$

Gas	Korrekturfaktoren (Eichung Ethylen)
Ethylen	1,000
Propylen	0,753
CO	1,608

Tab. 7-2 Korrekturfaktoren für auf Ethylen geeichte Massendurchflussmesser

7.10 Norbornen-Oligomerisierungen

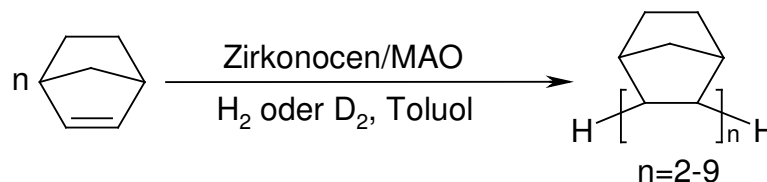


Abb. 7-9 Reaktionsschema der Norbornen-Oligomerisierung in Wasserstoffatmosphäre

Die Oligomerisierungen des Norbornens in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgten angelehnt an einer Veröffentlichung von Arndt [19].

Die Norbornen-Oligomerisierungen wurden ausschließlich im Büchi-Laborkautoven (s. Kap. 7.8.1) und analog zu den Copolymerisationen (s. Kap. 7.8.2.2) durchgeführt. Es wurde jedoch H_2/D_2 anstatt Ethen vor der Injektion der Katalysatorlösung gesättigt und der H_2/D_2 -Verbrauch während der Reaktion nicht mittels Durchflussmessern registriert. Allein an der Erhöhung der Lösungstemperatur nach dem Injekt konnte das einsetzen und Fortschreiten der Reaktion registriert werden.

Der Oligomerisierungsgrad konnte durch den Wasserstoffdruck in weiten Grenzen gesteuert werden.

Die Reaktion wurde durch ablassen des Wasserstoffdruckes und Zugabe von Methanol bis zur Entfärbung der Reaktionslösung abgebrochen. Anschließend wurde die Reaktionslösung in ein Schlenkgefäß übergehebert und evtl. entstandener Nd. über eine Filterfritte abfiltriert. Die toluolische Lösung wurde in 200 ml dest. Wasser eingebracht und sehr kräftig gerührt. 35 ml konz. HCl wurden in 200 ml dest. Wasser verdünnt und vorsichtig in die weiterhin stark gerührte Lösung eingebracht und 30 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit NaCO₃-Lsg. in dest. Wasser durch ausschütteln neutralisiert und anschließend nochmals mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde die toluolische Lösung im Rotationsverdampfer bei 15 mbar / 40 °C eingengt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 7-3 wiedergegeben.

Nr.	Kat.	T _P / °C	p(H ₂) / bar	[Zr]/ 10 ⁻⁵ mol/L	[Al]/ [Zr]	V _{Lsg.} / ml	[N]/ mol/L	t _P / h
ONB1	A	40	1,25	21,0	2170	145,5	5,2	3,0
ONB2	A	40	2,50	20,7	2197	145,5	2,6	3,0
ONB3	A	-8	2,45	21,1	2143	145,0	2,6	4,0
ONB4	A	40	0,50	21,0	2171	145,5	5,2	3,5
ONB5*	A	40	1,00	21,0	2171	145,5	5,2	1,3
ONB6	B	40	2,50	20,5	2214	145,5	2,6	4,0
ONB7	B	40	1,25	20,1	2186	149,0	2,7	4,5
ONB8	B	70	0,50	20,6	2207	145,5	2,6	5,0
ONB9	B	70	0,20	20,6	2207	145,5	5,2	4,3
ONB10*	B	70	0,40	20,6	2207	145,5	5,2	4,0
ONB11	C	40	1,00	20,6	2208	145,5	5,2	1,7
ONB12*	C	40	1,00	20,6	2208	145,5	5,2	2,0

Tab. 7-3 Reaktionsbedingungen der Norbornen-Oligomerisierungen unter Wasserstoffatmosphäre;
 Kat. A: rac-iPr(Ind)₂ZrCl₂, B: PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl₂, C: iPr(Cp)₂ZrCl₂; * 99,5 % Deuterium anstatt Wasserstoff

Die eingengten Lösungen wurde mittels GC auf die Oligomerenverteilung untersucht. Bei ausgewählten Proben wurden GC/MS-Kopplungen durchgeführt. Einige Oligomergemische wurden mittels Umkondensation und Spaltrohrdestillation (n=2-3, Diastereomerentrennung), präparative HPLC (n=3-5, Trennung der Fraktionen) oder präparative GC (n=2, Diastereomerentrennung) einzelne Fraktionen und sogar Diastereomere getrennt. Die kristallographischen Daten und Lösungs- sowie Festkörper-

NMR-Spektren wie auch die dazugehörigen Zuordnungen finden sich im Anhang (Kap. 8.2) oder im Haupttext.

Versuch	2	3	4	5	6	7	8	9	Rest
ONB1	12,0	33,0	15,6	18,0	7,0	8,0	1,0	0,5	4,9
ONB2	49,7	42,8	5,0	1,3					1,3
ONB3	39,2	57,2	2,2	0,3					1,1
ONB4	2,5	12,3	8,0	19,4	10,5	28,5	9,8	7,0	1,9
ONB5	5,0	35,5	14,6	21,8	8,4	11,6	2,6		0,5
ONB6	46,9	50,0	1,2	0,1					1,8
ONB7	22,5	71,1	3,2						3,2
ONB8	24,5	45,9	18,2	7,0	2,4	0,8			1,2
ONB9	23,9	32,6	18,5	12,9	6,6	1,7			3,8
ONB10	24,7	33,4	19,1	12,2	6,8	2,7	0,4		0,7
ONB11	5,2	24,5	18,6	27,4	12,5	10,5			1,3
ONB12	2,4	37,8	19,7	20,5	9,4	9,0			1,2

Tab. 7-4 Oligomerenverteilung der Norbornenoligomerisierungen nach GC (ungenau bei $n > 6$); n : ; Rkt.-Bed. s. Tab. 7-3; Rest: nicht zugeordnete Signale

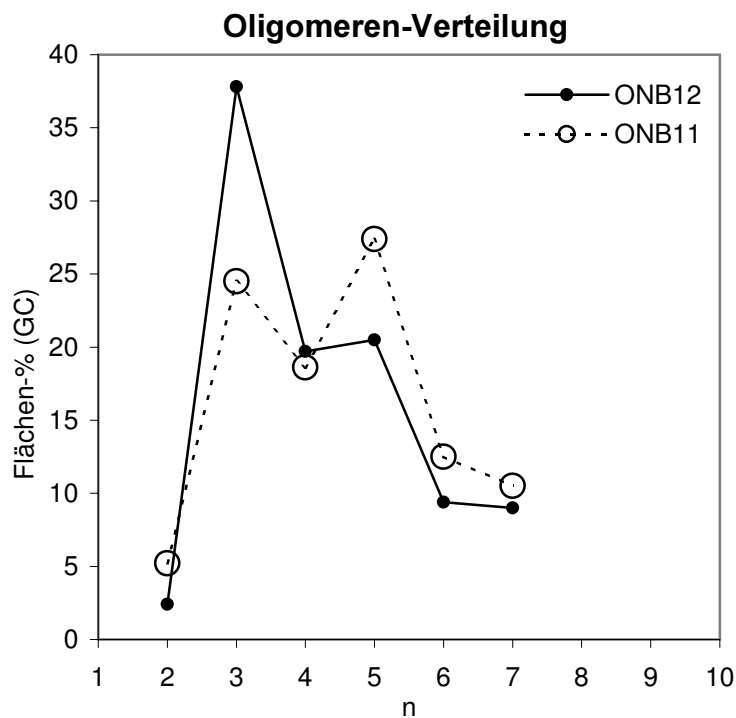


Abb. 7-10 Mengenverteilung der Oligomeren bei verschiedenen Wasserstoffdrücken in der Norbornen-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)_2ZrCl_2/MAO$; 1,0 bar ONB11 H_2 , ONB12 D_2

Mit dem Katalysatorsystem $iPr(Cp)_2ZrCl_2/MAO$ wurden nur zwei Oligomerisierungen bei einem Wasserstoffdruck von 1,0 bar durchgeführt. Die Oligomeren-Verteilung (Abb. 7-10) durchläuft wie die des Katalysatorsystems $rac-iPr(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ lokale Minima. Die Oligomer-Fractionen wurden nicht getrennt.

7.11 Verwendete Gleichungen

7.11.1 Berechnung des Molvolumens des Monomergases

$$V_{mol} = \frac{R \cdot T + p \cdot (b - \frac{a}{R \cdot T})}{p}$$

mit

V_{mol} : Molvolumen Monomer in L/mol

R : Allgemeine Gaskonstante = $0,083143 \text{ L} \cdot \text{bar} / \text{K} \cdot \text{mol}$

T : Temperatur in Kelvin ($T = \theta + 273,15$)

p : Druck in bar

Van-der-Waals-Koeffizienten für Ethen: [112]

$$a = 4,612 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} / \text{mol}^2$$

$$b = 0,05821 \text{ L} / \text{mol}$$

Van-der-Waals-Koeffizienten für Propen: [112]

$$a = 8,438 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} / \text{mol}^2$$

$$b = 0,08242 \text{ L} / \text{mol}$$

Van-der-Waals-Koeffizienten für CO: [112]

$$a = 1,472 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} / \text{mol}^2$$

$$b = 0,03948 \text{ L} / \text{mol}$$

Die Massendurchflussmesser zeigen das Molvolumen des durchflossenen Monomergases bei 20 °C und 1 bar an. Für die Berechnung des verbrauchten Monomergases muss demzufolge dieser sogenannte Normliter verwendet werden (24,24 L/mol). Für die Bestimmung der Ethenkonzentration muss jedoch das Molvolumen bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen verwendet werden.

7.11.2 Berechnung der Monomerstoffmenge

$$n_{\text{Ethen}} = \frac{V_{DF}}{V_{\text{mol},1\text{bar},20^\circ\text{C}}}$$

mit

$$V_{\text{mol},1\text{bar},20^\circ\text{C}} = 24,24 \text{ l/mol}$$

V_{DF} : Monomergasmenge aus Integration des Durchflusses in L

n_{Ethen} : Monomerstoffmenge in mol

7.11.3 Berechnung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit

$$v_p = \frac{DF_{\text{max.}}}{V_L \cdot V_{\text{mol},1\text{bar},20^\circ\text{C}} \cdot 60000}$$

mit

v_p : maximale Polymerisationsgeschwindigkeit in mol/Ls

$DF_{\text{max.}}$: maximaler Durchfluß in mL/min

$V_{\text{mol},1\text{bar},20^\circ\text{C}}$: Molvolumen von Ethen bei 1 bar und 20°C in $L/mol = 24,24465 \text{ L/mol}$

V_L : Lösungsvolumen im Reaktor in L

Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wird aus dem maximalen Monomerverbrauch bestimmt. Dazu wird das Maximum der Durchflusskurve ermittelt. Dies ist notwendig, da der gemessene Ethen-Fluss in den meisten Fällen kurz nach Beginn der Reaktion am höchsten ist und im weiteren Verlauf etwas geringer wird.

7.11.4 Berechnung der Sättigungskonzentration von Ethen

$$c_s = \frac{n \cdot \frac{V_G}{V_{\text{mol}}} \cdot \frac{P_{\text{Monomer}}}{P_{\text{Monomer}} + P_{\text{Argon}}}}{V_L}$$

mit

c_s : Sättigungskonzentration in mol/L

n : den Durchflußmesser durchflossene Stoffmenge Ethen bis zur Sättigung in mol

V_G : Volumen der Gasphase über der Lösung in L entspricht dem Reaktorvolumen abzüglich dem Volumen der Lösung

V_{mol} : Molvolumen des Ethen bei eingestelltem Druck und Temperatur in L/mol

- p : Partialdruck in *bar*
 der Partialdruck des Argons entspricht dem Atmosphärendruck und wurde mit 1 bar geschätzt
- V_L : Lösungsvolumen im Reaktor in *L*

7.11.5 Berechnung der Norbornen-Einbaurrate bei Ethen-Norbornen-Copolymeren aus dem Glaspunkt der Copolymerere

D. Ruchatz [23] stellte eine Gleichung zur Bestimmung der Norbornen-Einbaurrate aus dem Glaspunkt des Copolymeren auf:

$$\text{mol - \% Norbornen} = \frac{T_G}{4,1} + 14,3$$

T_G : Glaspunkt

7.11.6 Berechnung der Norbornen-Einbaurrate bei Ethen-Norbornen-Copolymeren aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum

D. Ruchatz [23] stellte folgende Gleichung für die Bestimmung der Norbornen-Einbaurrate aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum auf:

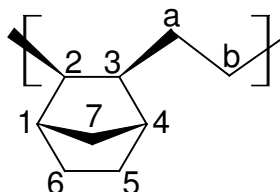


Abb. 7-11 Ausschnitt aus einem Ethen-Norbornen-Copolymer; dargestellt ist eine cis-2,3-exo verknüpfte Norbornen-Ethen-Sequenz mit der Nummerierung der Kohlenstoffatome

$$A = \quad \quad \quad \text{N}(\text{C1-C4}) \quad \quad \quad = \text{I}[37 \text{ bis } 56 \text{ ppm}]$$

$$B = \quad \quad \quad \text{N}(\text{C7}) \quad \quad \quad = \text{I}[33,0 \text{ bis } 36,7 \text{ ppm}]$$

$$C = \quad \quad \quad \text{E, N}(\text{C5,C6}) \quad \quad \quad = \text{I}[27,0 \text{ bis } 32,9 \text{ ppm}]$$

$$\text{mol - \% Norbornen} = \frac{\frac{1}{5}(A + B)}{\frac{1}{2}\left[C - \frac{2}{5}(A + B)\right] + \frac{1}{5}(A + B)}$$

Abb. 7-12 zeigt exemplarisch das Spektrum eines Ethen-Norbornen-Copolymeren.

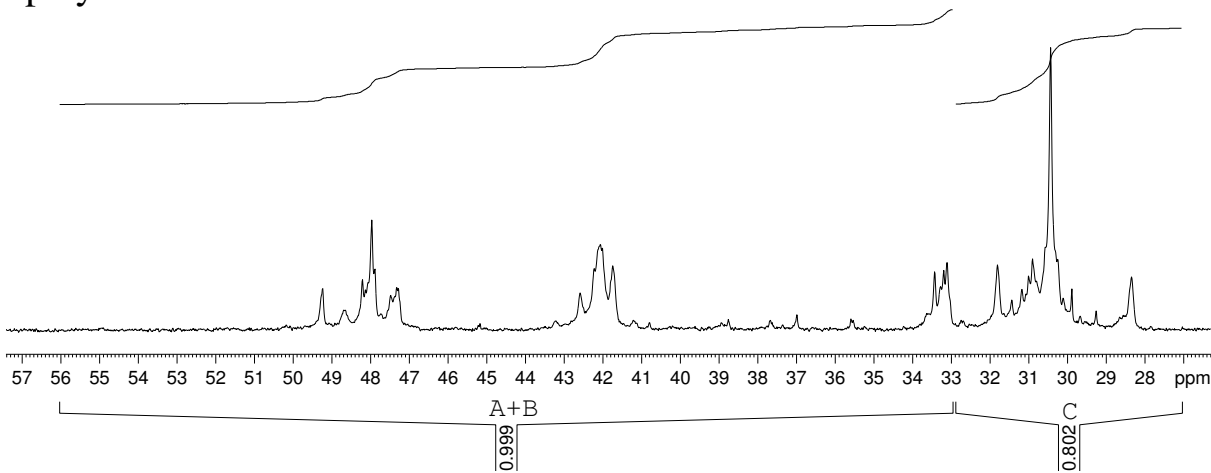


Abb. 7-12 ^{13}C -NMR-Spektetrum eines Ethen-Norbornen-Copolymers; 49,8 mol-% Norbornen im Copolymer

7.12 Analytische Methoden

7.12.1 Bestimmung der Molmassen mittels der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie

Die Hochtemperatur-GPC-Anlage ist ein Fabrikat der Firma Waters, Typ 150C (Abb. 7-13), das mit einem Viskositäts- und einem Refraktionsindexdetektor ausgestattet wurde.

Als Flussmittel diente TCB, das mit Ionol als Stabilisator versetzt wurde (0,25 g/l). Die Proben wurden je nach erwarteter Molmasse und Polymerzusammensetzung eingewogen (20 mg bis 60 mg) und ebenfalls mit Ionol als Zeitmarker versetzt. Die Proben wurden bei 150 °C unter rühren in 4 ml TCB gelöst und 150 μl über den automatischen Probenwechsler in die Säulenkombination injiziert.

Die Säulenkombination wurde von der Polymer Standards Services GmbH geliefert. Als Viskositätsdetektor diente Typ H 502B, der Firma Viskotek Corp. Die Konzentration wurde mittels eines RI-Detektors, Typ 150 C-RI, der Firma Waters detektiert. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit dem Programm PSS WinGPC v4.01/v6.

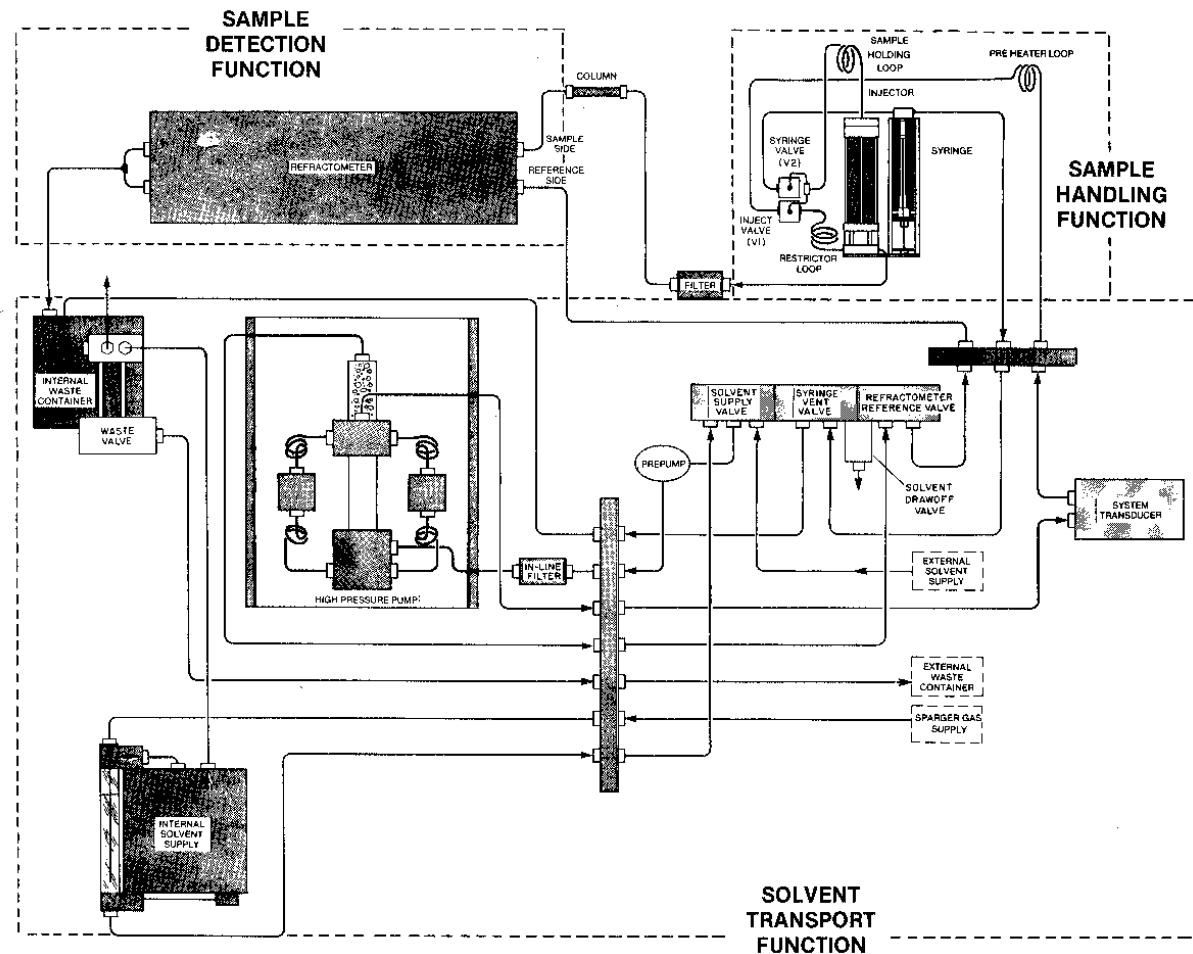


Abb. 7-13 Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-GPC-Anlage (Waters Typ 150C)

7.12.2 DSC - Differential Scanning Calorimetrie

Die Bestimmung der Schmelz- und Glastemperaturen erfolgte mittels eines Meßgerätes der Firma Mettler-Toledo des Typs DSC 820 mit einem luftgefüllten Aluminiumbehälter als Referenz. Dazu wurden ca. 3-7 mg der Proben in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Die Aufheizrate und die Abkühlrate betrug 10 K/min. Die Proben wurden üblicherweise zunächst von 25 °C auf die Maximaltemperatur erhitzt, auf -40 °C abgekühlt und anschließend wieder auf die Maximaltemperatur erhitzt (Reheat). Die Meßwerte wurden dem Reheat entnommen. Die Glaspunkte wurden aus dem Wendepunkt der sigmoidalen Meßkurve ermittelt. Die Schmelzpunkte wurden aus dem Maximum des endothermen Peaks ermittelt.

7.12.3 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DPX 300 Spektrometer (300/75 MHz), einem Bruker DPX 400 Spektrometer (400/100 MHz), einem Bruker DMX 600 (600/150 MHz) oder einem Bruker AC 200 Spektrometer (200/50 MHz) gemessen. Das Lösungsmittel wird in den jeweiligen Textstellen benannt. Wenn nicht anders angegeben wurden die Spektren auf einem dpx300 (^1H 300MHz, ^{13}C 75,5 MHz) gemessen. Falls nicht anders angegeben wurden die Proben bei Raumtemperatur gemessen. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitband-entkoppelt aufgenommen.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programm X-WIN-NMR der Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.

Die Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, auf den Peak des Lösungsmittels normiert:

	^1H	^{13}C
d8-Toluol	2,09 ppm	137,86 ppm
CDCl_3	7,16 ppm	77,16 ppm
CD_3NO_2	4,34 ppm	62,817 ppm

7.12.4 ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Polymere

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere wurden auf einem Bruker AMX 300 Spektrometer bei 75,5 MHz und 120 °C oder Raumtemperatur selbst gemessen. Als Lösungsmittel wurde ein 2:1 Gemisch von TCB und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 (als Lockmittel) oder CDCl_3 benutzt. Dazu wurden ca. 300 mg des Polymeren in ein 10 mm Röhrchen eingewogen, in 3 ml des Lösungsmittels gelöst und anschließend das Röhrchen abgeschmolzen (Hochtemperaturmessung) oder mit einer Kunststoffkappe verschlossen. Vor jeder Hochtemperatur Messung wurden die Röhrchen in einem Heizblock auf 120 °C erhitzt.

Die Spektren wurden ^1H -BB entkoppelt. Die Scanzahl betrug 5400. Bei der Aufnahmezeit von 1 s entsprach das 90 min. Die Pulsweite entsprach 2,8 μs , der Pulswinkel 25 ° und die Relaxationszeit T_1 10 s.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programm X-WIN-NMR der Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. Die Spektren wurden auf den Peak des Lockmittels (Tetrachlorethan- d_2 74,2 ppm; CDCl_3 77,16) normiert.

7.12.5 Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker MSL-300 Spektrometer gemessen. Die Probe wurde vor der Befüllung des Rotors (7 mm Innendurchmesser, aus ZrO₂) gegebenenfalls mechanisch zerkleinert. Nach dem Befüllen mit der Probe wurde noch ein Einsatz aus Kel-F® eingesetzt, der Bewegungen der Probe verhindern soll. Anschließend wurde der Rotor mit einer Kappe (ebenfalls aus Kel-F®) verschlossen. Die Rotationsfrequenz lag bei den Messungen zwischen 2 und 5 kHz. Um Seitenbänder zu vermeiden, wurde ein TOSS-Pulsprogramm eingesetzt. Gegebenenfalls trotzdem registrierte Seitenbänder wurden in den Spektren gekennzeichnet. Die Kontaktzeiten (D5) lagen zwischen 2 und 5 ms und wurden bei einigen Proben zur Prüfung der Integrale variiert. Teilweise wurden NQS-Pulsprogramme eingesetzt. Der externe Standard war in allen Fällen Adamantan ($\delta(\text{CH}_2)$ 38,4 ppm, relativ zu TMS).

7.12.6 Präparative HPLC/GPC-Trennungen

Zur präparativen Trennung wurden HPLC- (Dimere bis Pentamere) und GPC-Säulen (Hexamere und größer) benutzt. Die Detektion fand mittels RI-Detektor statt. Folgende Geräte wurden benutzt:

HPLC:

Gerät: Shimadzu LC-8A mit einem Shimadzu RID-10A preparativem RI-Detector und Gilson 202 Fraktionssammler
Flussrate: 35 ml/min
Temperatur 35 °C
Stationäre Phase: Nucleodur 16-100-C18/A
in Säulen: eine 204 x 48 mm Merck NW50, 01/27
Lösungsmittel: Methanol/THF (=80:20)

GPC:

Gerät: Shimadzu LC-8A mit einem Shimadzu RID-10A preparativem RI-Detector und Gilson 202 Fraktionssammler
Flussrate: 5 ml/min
Temperatur 35 °C
Stationäre Phase: 1 x SDV 5µm 100Å und 1 x SDV 5µm 50Å
in Säulen: 300 x 20 mm

Lösungsmittel: Toluol

7.12.7 Einkristallstrukturbestimmungen

Die Einkristallstrukturbestimmungen wurden in der Abteilung für Chemische Kristallographie Mikroskopie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr) mit einem Bruker Nonius Kappa CCD area detector diffractometer durchgeführt. Die Strahlenquelle war eine Bruker rotating anode X-ray source FR591.

7.12.8 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie und die Berechnung der Diffraktogramme aus den Daten der Einkristallstrukturbestimmungen wurden von Frau Dr. C. Weidenthaler in der Abteilung für Chemische Kristallographie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt.

Die Messungen der Transmissionsdiffraktogramme (Strahlenquelle: $\text{CuK}\alpha_1$; Primärmonochromator; ortsempfindlicher Detektor) erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer Modell STAPI P der Firma STOE in Transmissionsgeometrie. Die Proben wurden in 0,5 mm Kapillaren präpariert.

Die Berechnung der Diffraktogramme aus den Einkristalldaten wurde mit dem Modul THEO der Software WinX POW der Firma STOE durchgeführt.

7.12.9 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet FTIR-Spektrometer Modell Nicolet Magna-IR Spectrometer 750 aufgezeichnet. Die Proben wurden meist als KBr-Pressling, gelegentlich als Film gemessen. Der Untergrund wurde abgezogen und teilweise auch die Grundlinie korrigiert (z.B. vergleichende Abbildungen der IR-Spektren von Norbornen-CO-Copolymeren).

7.12.10 Quantitative Auswertung der IR-Spektren

Die quantitativen Auswertungen der IR-Spektren wurden mittels eines von Herrn Dr. Bruno Weimann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung erstellten Mathcad-Arbeitsblattes (Mathcad 2001i Professional) durchgeführt (s. Anhang 8.4). Die Grundlinie und die Integrationsgrenzen wurde vorgegeben und bei der Optimierung nicht verändert (Abb. 7-14).

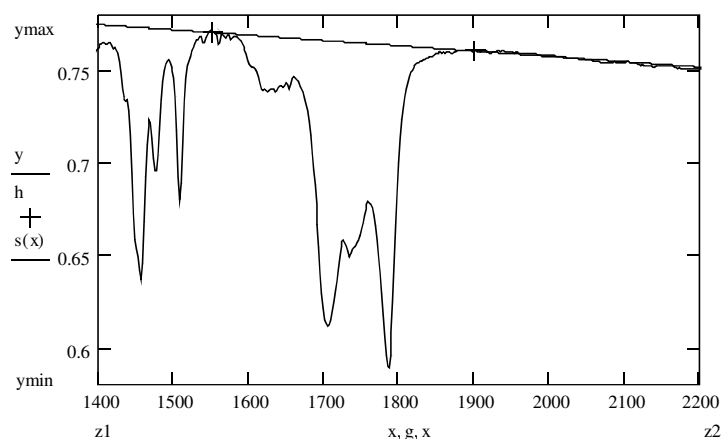


Abb. 7-14 Festlegung der Grundlinie und des ausgewerteten Bereiches in Mathcad; die Kreuze legen sowohl den untersuchten Bereich wie auch die Grundlinie fest; x-Achse: Wellenzahlen in cm^{-1} ; y-Achse: Extinktion

Die zu analysierenden Banden wurden durch vier Gauss-Glockenkurven approximiert. Die Anzahl der Kurven wurde aufgrund der erwarteten Bandenzahl (nach Analyse der IR- und NMR-Spektren, s. Kapitel 3.5) in diesem Bereich gewählt. Für die Peakhöhen, Halbwertsbreiten (Streuung) und Wellenzahlen (Erwartungswerte) der Peaks wurden Schätzwerte vorgegeben (Abb. 7-15) und dann von Mathcad optimiert, bis eine maximal mögliche Übereinstimmung erreicht wurde (Methode der kleinsten Quadrate). Das Ergebnis einer solchen Optimierung ist in Abb. 7-16 wiedergegeben.

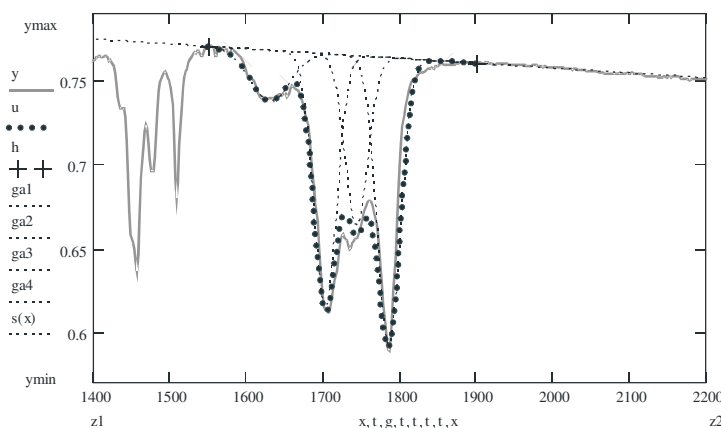


Abb. 7-15 Vorgabe der Banden; grau: gemessenes Spektrum; gestrichelt: die einzelnen vorgegebenen Banden; gepunktet: Summe der vorgegebenen Banden; die Kreuze geben die Grundlinie und den zu untersuchenden Bereich wieder

Die erhaltenen Flächen wurde auf die Gesamtfläche aller Kurven normiert und in Kap. 3.6 graphisch aufgetragen.

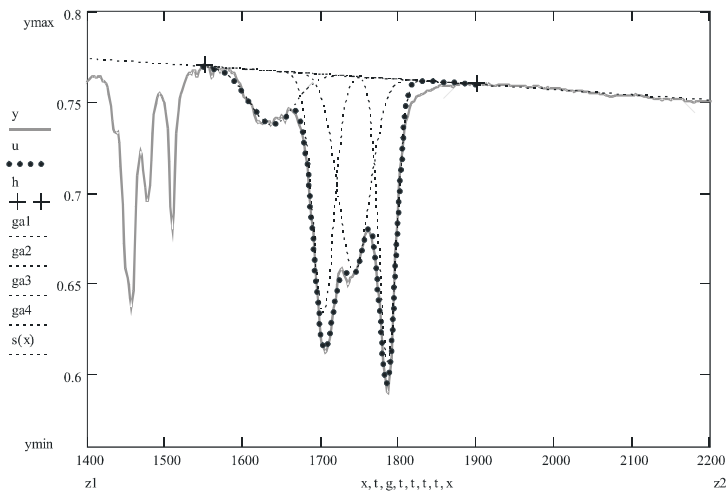


Abb. 7-16 Ergebnis der Optimierung; grau: gemessenes Spektrum; gestrichelt: die einzelnen vorgegebenen Banden; gepunktet: Summe der vorgegebenen Banden; die Kreuze geben die Grundlinie und den zu untersuchenden Bereich wieder

7.12.11 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden auf einem UV/VIS-Spektrometer, Typ Cary 5G gemessen. Als Lösungsmittel wurde Toluol benutzt, weshalb nur der Wellenlängenbereich von 350 – 800 nm gemessen werden konnte.

7.12.12 Dampfdruckosmometrie

Die Molmassen einiger Norbornen-CO-Copolymeren wurden mittels Dampfdruckosmometrie ermittelt. Die Dampfdruckosmometrie nutzt eine kolligative Eigenschaft von Lösungen, nämlich die Abhängigkeit des Dampfdrucks einer Lösung vom Stoffmengenanteil (aber nicht von der Natur) des gelösten Stoffes, zur Bestimmung des Zahlenmittels der Molmasse M_n . Dabei wird der Temperaturunterschied von Lösungstropfen an zwei Thermistoren in einer Lösungsmittelgesättigten Atmosphäre gemessen. Bestehen beide Tropfen aus reinem Lösungsmittel ist die Differenz null. Ist einer der Tropfen eine Lösung, so kondensiert aufgrund des niedrigeren Dampfdruckes Lösungsmittel aus der gesättigten Atmosphäre an der Oberfläche des Tropfen. Aufgrund der Kondensationswärme entsteht ein Temperaturunterschied, der gemessen wird.

Versuchsdurchführung:

Es wurde ein Dampfdruck-Osmometer der Firma Dr. Herbert Knauer Wissenschaftliche Geräte KG Modell Nr. 7311100000 eingesetzt. Die Messzelle wurde mit Lösungsmitteldochten bestückt und mit 20 ml Toluol

befüllt und in den Zellenthermostatengestellt. Der Messzellendeckel mit den Messsonden wurde auf den Zellenthermostaten aufgesetzt. Anschließend wurde der Kopft thermostat auf den Messzellenthermostaten aufgesetzt und die elektrischen Leitungen verbunden. Das Gerät wurde eingeschaltet, die Zellentemperatur eingestellt und ca. 1,5 h langausgewärmt, um eine möglichst hohe Stabilität der elektrischen Thermostatisierung zu erreichen. Die Spritzen wurden blasenfrei mit Lösungsmittel und der Konzentrationsreihe (drei verschiedene Konzentrationen pro Probe) befüllt. Die Datenaufnahme erfolgte mittels eines xy-Schreibers. Die beiden Thermistoren der Messsonde wurden mit Lösungsmittel benetzt und die Messbrücke abgeglichen. Zur Aufnahme der Messwerte wurde die Speicherautomatik am Gerät verwendet, die einstellbare Messintervalle erlaubt. Vor jedem Wechsel der Probenkonzentration wurde der Nullwert ermittelt (meist vernachlässigbar) und die Messwerte entsprechend korrigiert. Bei der Probenaufgabe wurde zunächst der linke Thermistor mit 3 Tropfen Lösung, dann der rechte Thermistor mit 3 Tropfen Lösungsmittel und wieder der linke Thermistor mit 3 Tropfen Lösung gespült.

Messparameter:

Messsonde:	Universal
Lösungsmittel:	Toluol
$T_{\text{Messzelle}}$:	40 °C
T_{Messkopf} :	42 °C
Brückenspannung:	100 %
Ablesezeit:	5 min

Kalibrierung:

Das Gerät muss vor der Messung unter gleichen Bedingungen mit einer Substanz bekannter Molmasse kalibriert werden. Zur Kalibrierung wurde ein, durch anionische Polymerisation hergestellter, Polystyrolstandart (PSS 1320 Charge 24040, $M_n=1320$ g/mol, $M_w/M_n=1,09$) der Firma Polymer Standart Services eingesetzt. Zur Überprüfung der Kalibrierung wurden HTC und Benzil unter den gleichen Bedingungen gemessen (Tab. 7-5) und die erhaltenen Molmassen verglichen. Bei der Kalibrierung wurde wie in der Versuchsdurchführung beschrieben vorgegangen.

Auswertung:

m_p	Einwaage der Probe
m_{LM}	Einwaage des Lösungsmittels
ES	Empfindlichkeitsstufe (des Messgerätes) 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024
Null	Nullwert (Messung des Lösungsmittels) bei ES 1
A, B, C	Messwerte in Skalenteilen
S	Zahlenmittel der Messwerte in Skalenteilen mal der Empfindlichkeitsstufe abzüglich des Nullwertes
c_m	m_p/m_{LM} Stoffmengenkonzentration g/g
c_n	n_p/m_{LM} Stoffmengenkonzentration mol/g
K	S/c_n Quotient aus S und c_n
K_{cal}	$\lim_{c_n \rightarrow 0} K$ Extrapolation von $K=f(c_n)$ gegen $c_n=0$
K_{Mess}	S/c_m Quotient aus S und c_m
K_0	$\lim_{c_n \rightarrow 0} K_{Mess}$ Extrapolation von $K_{Mess}=f(c_m)$ gegen $c_m=0$
M_n	$\overline{M}_n = \frac{K_{cal}}{K_0}$ Zahlenmittel der Molmasse in g/mol

Bei der Auswertung werden zunächst die Messwerte mit der Empfindlichkeitsstufe multipliziert, wobei man den Wert bei ES 1 erhält. Dann wird der Nullwert zur Basislinienkorrektur abgezogen und das Zahlenmittel des drei Messwerte gebildet (S). Quotient K bzw. K_{Mess} wird berechnet (Tab. 7-5), graphisch aufgetragen und gegen null extrapoliert (Bsp. Abb. 7-17). Man erhält K_{cal} bzw. K_0 . Das Zahlenmittel der Molmasse erhält man, indem man den Quotienten aus erhält K_{cal} und K_0 bildet.

Substanz	Probe	M_n / g/ mol	m_p / mg	m_{LM} / g	ES	Null	A / Skt	B / Skt	C / Skt	S / Skt	c_m / 10^2 g/ g	c_n / 10^4 mol/ g	K / 10^7 Skt/ (mol/ g)
Benzil	a	210,23	33,1	1,1700	32	16,0	55,0	57,8	56,9	1794,1	2,75	1,31	1,371
Benzil	b	210,23	61,7	1,3108	32	23,9	94,2	94,1	94,0	2987,3	4,50	2,14	1,397
Benzil	c	210,23	124,4	1,4765	64	31,8	79,1	80,2	80,4	5081,8	7,77	3,70	1,375
Benzil	d	210,23	119,6	0,7366	128	39,7	63,2	61,7		7953,9	13,97	6,64	1,197
HTC	a	506,99	31,2	1,1798	8	39,7	88,8	91,6	92,0	686,7	2,58	0,51	1,351
HTC	b	506,99	68,3	1,2355	16	18,0	91,4	91,9	92,2	1451,3	5,24	1,03	1,405
PSS1320	a	1320	30,8	1,2046	4	17,7	72,7	74,7	76,2	280,4	2,49	0,19	1,485
PSS1320	b	1320	64,2	1,1679	8	20,5	81,8	81,2	82,0	632,8	5,21	0,39	1,603
PSS1320	c	1320	101,5	0,6262	32	23,3	60,7	61,9	61,7	1942,6	13,95	1,06	1,838

Tab. 7-5 Kalibrierung des Dampfdruckkosmometers mit Verbindungen von bekannter Molmasse; Benzil: Dibenzoyl; HTC: Hexatricontan; PSS1320: Polystyrolstandart der Firma PSS, Charge 24040, $M_n=1320$ g/mol, $M_w/M_n=1,09$;

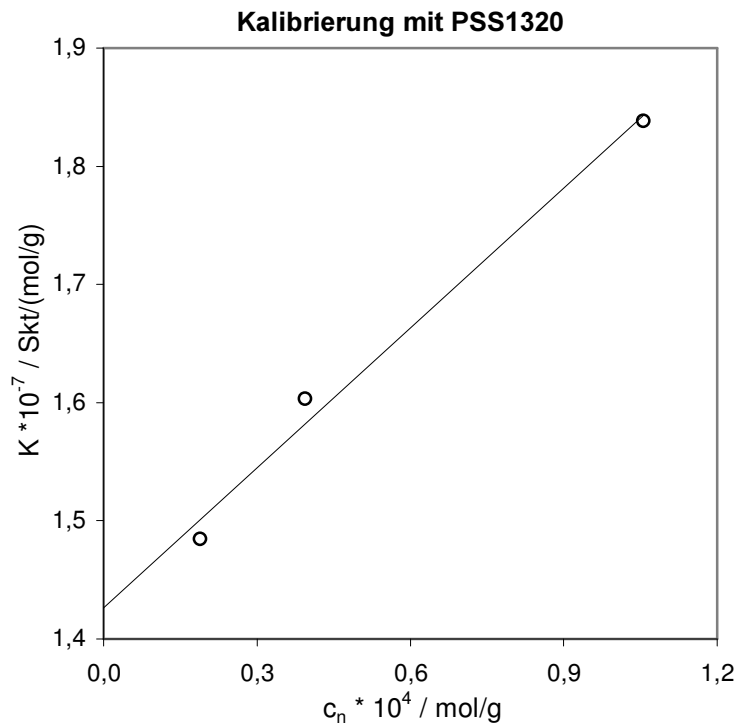


Abb. 7-17 Kalibrierungskurve für den Polystyrolstandart PSS1320 in Toluol, $M_n=1320 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1,09$; Steigung = 0,3947; Achsenabschnitt = $K_{\text{cal}} = 1,426$; $R = 0,994$

Für die verwendeten Verbindungen berechnet man die in Tab. 7-6 wiedergegebenen Kalibrationsquotienten K_{cal} .

Substanz	$K_{\text{cal}} / 10^7$ Skt/ (mol/ g)
Benzil	1,458
HTC	1,300
PSS1320	1,426

Tab. 7-6 Für die verwendeten Verbindungen berechnete Kalibrationsquotienten K_{cal} ; Benzil: Dibenzoyl; HTC: Hexatricontan; PSS1320: Polystyrolstandart der Firma PSS, Charge 24040, $M_n=1320 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1,09$;

In Tab. 7-7 wurden die Messungen an Benzil, HTC und dem Polystyrolstandart PSS1320 mit den in Tab. 7-5 ermittelten Kalibrationsquotienten K_{cal} ausgewertet. Die Auftragungen der graphischen Extrapolationen finden sich im Anhang.

Substanz	Probe	$M_n /$ g/ mol	$m_P /$ mg	$m_{LM} /$ g	S/ Skt	$c_m /$ 10^2 g/ g	$c_n /$ 10^4 mol/ g	$K_{Mess} /$ 10^4 ^(a)	$K_0 /$ 10^4 ^(a)	Eich- substanz	$K_{cal} /$ 10^7 ^(a)	$M_n /$ g/ mol	$\Delta M_n /$ g/ mol
Benzil	a	210,23	33,1	1,1700	1794,1	2,75	1,31	6,521	6,997	PSS1320	1,426	203,8	-6,4
Benzil	b	210,23	61,7	1,3108	3011,2	4,50	2,14	6,698	6,997	HTC	1,300	185,8	-24,4
Benzil	c	210,23	124,4	1,4765	5113,6	7,77	3,70	6,581	6,997	Benzil	1,458	208,4	-1,9
Benzil	d	210,23	119,6	0,7366	7993,6	13,97	6,64	5,723	6,997				
HTC	a	506,99	31,2	1,1798	686,7	2,58	0,51	2,665	2,830	PSS1320	1,426	503,9	-3,1
HTC	b	506,99	68,3	1,2355	1469,3	5,24	1,03	2,805	2,830	HTC	1,300	459,4	-47,6
PSS1320	a	1320	30,8	1,2046	280,4	2,49	0,19	1,125	1,153	PSS1320	1,426	1236,8	-83,2
PSS1320	b	1320	64,2	1,1679	653,3	5,21	0,39	1,254	1,153	HTC	1,300	1127,5	-192,5
PSS1320	c	1320	101,5	0,6262	1965,9	13,95	1,06	1,409	1,153	Benzil	1,458	1264,5	-55,5

Tab. 7-7 Auswertung der Messungen und Überprüfung der Kalibrierung; Benzil: Dibenzoyl; HTC: Hexatricontan; PSS1320: Polystyrolstandard der Firma PSS, Charge 24040, $M_n=1320$ g/mol, $M_w/M_n=1,09$

Aus Tab. 7-7 schließt man nach eingehender Betrachtung, dass der engverteilte Polystyrolstandart PSS1320 die besten Ergebnisse liefert. Ein weiteres Argument für diesen Kalibrierungsstandart ist die Tatsache, dass die zu messenden Proben mit größter Wahrscheinlichkeit Molmassen über 1000 g/mol aufweisen werden.

7.12.13SEM-Aufnahmen

Die SEM (scanning electron microscopy; Raster-Elektronenmikroskopie [REM]) Ausnahmen wurden von Herrn Bongard und Herrn Dr. S. Knoke an einem Hitachi S-3500N in der Abteilung für Elektronen-Mikroskopie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr) durchgeführt.

8 Anhang

8.1 Analytische Daten der Polynorbornene

8.1.1 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren der Polynorbornene

8.1.1.1 CPMAS-Typ IV

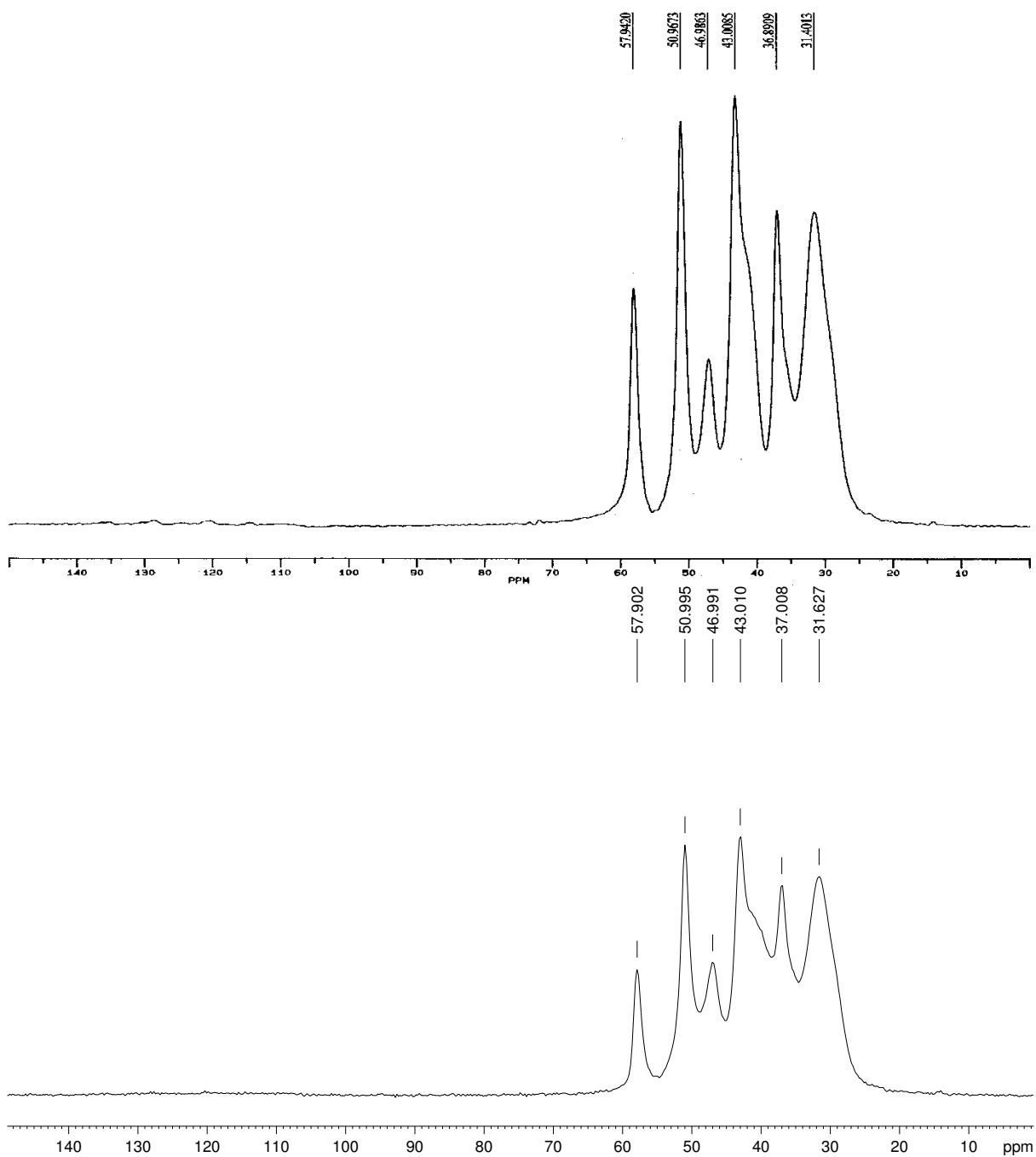


Abb. 8-1 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Polynorbornene aus PNB1 (oben) und PNB2 (unten) ($\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$)

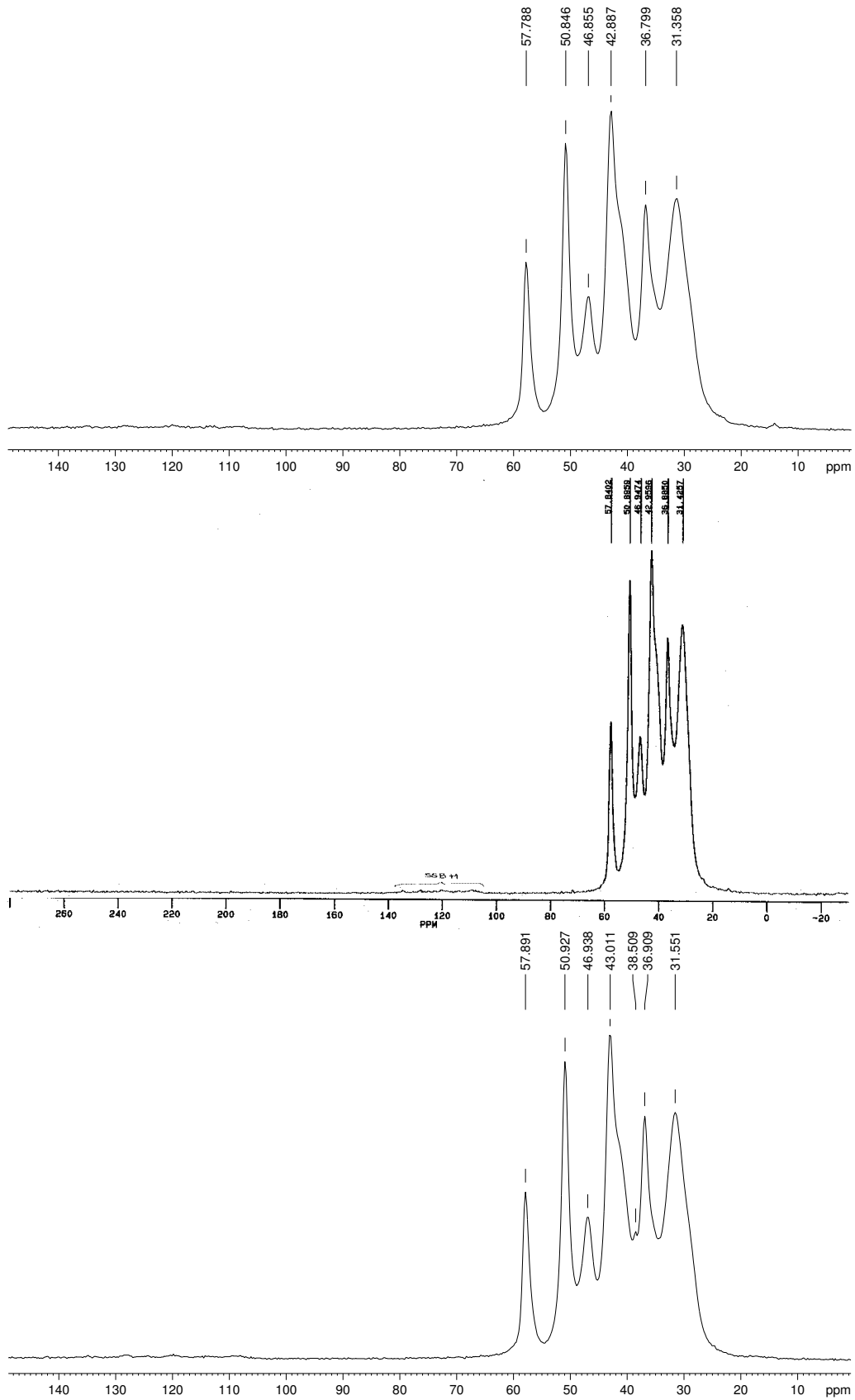


Abb. 8-2 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Polynorbornene aus PNB3 (oben), PNB5 (mitte) und PNB13 (unten) ($\text{rac-iPr}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$)

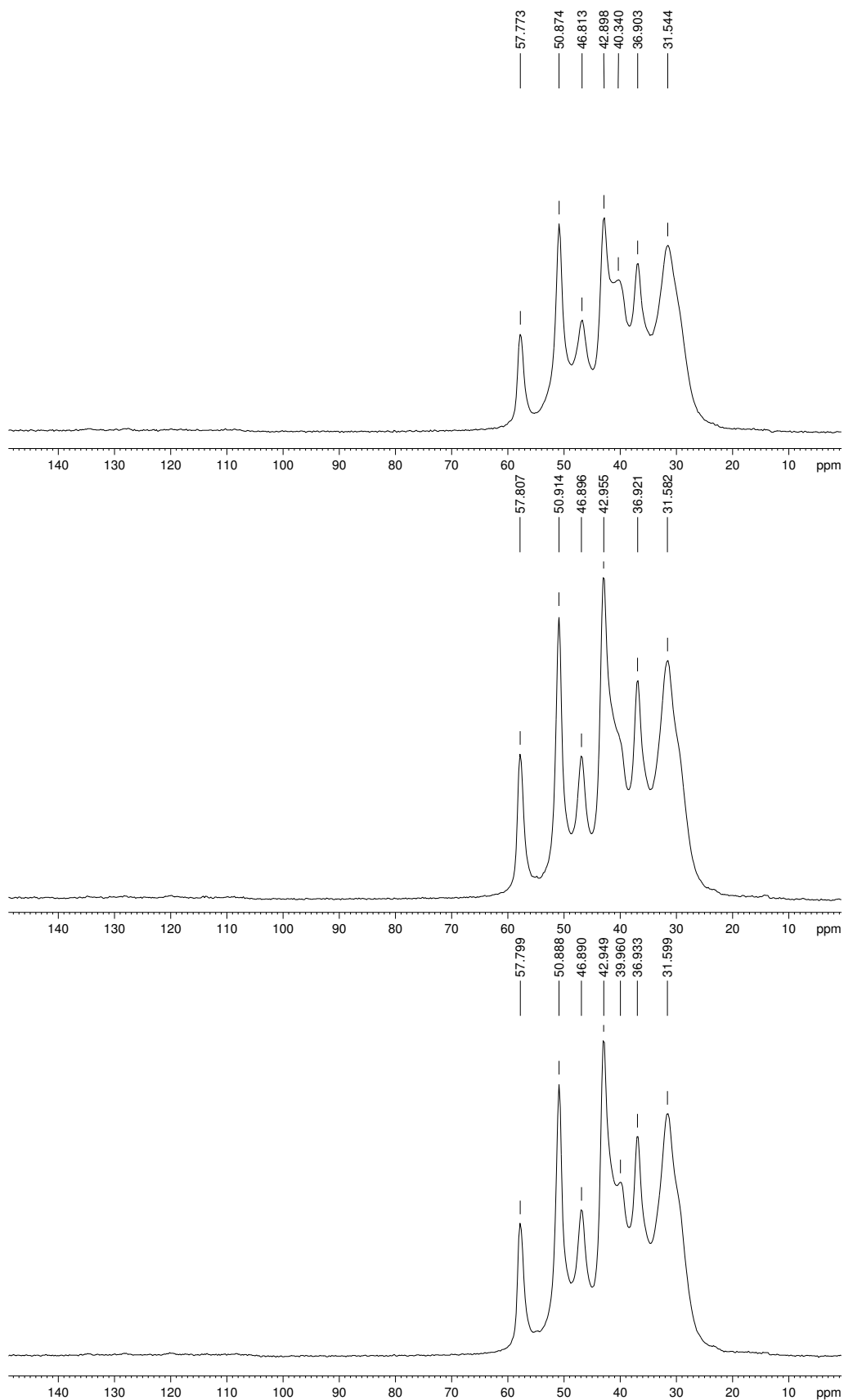


Abb. 8-3 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Polynorbornene aus PNB18 (oben), PNB21 (mitte) und PNB22 (unten) ($\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$)

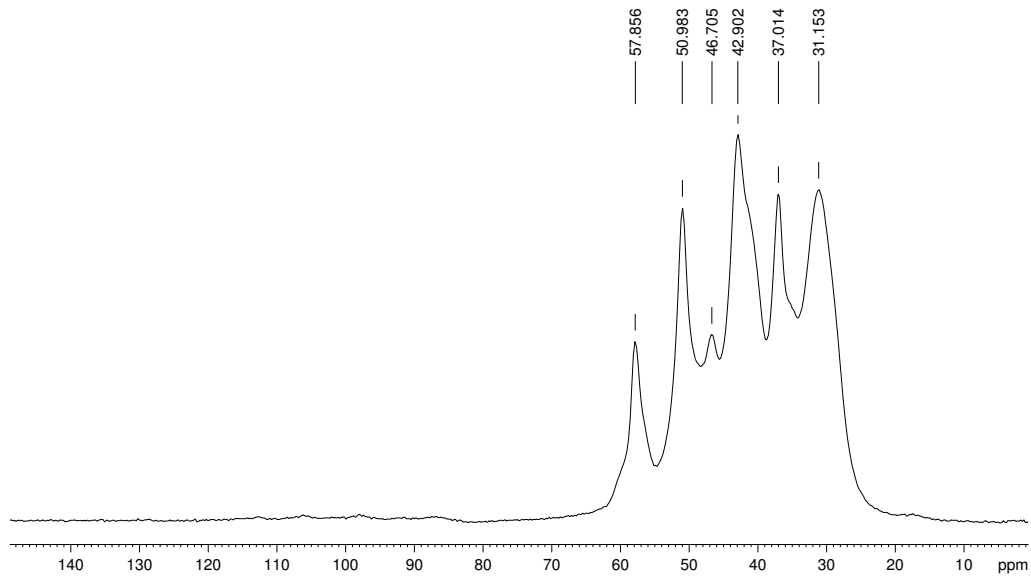


Abb. 8-4 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum des Polynorbornens aus PNB23 (iPr(Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO)

8.1.1.2 CPMAS-Typ I

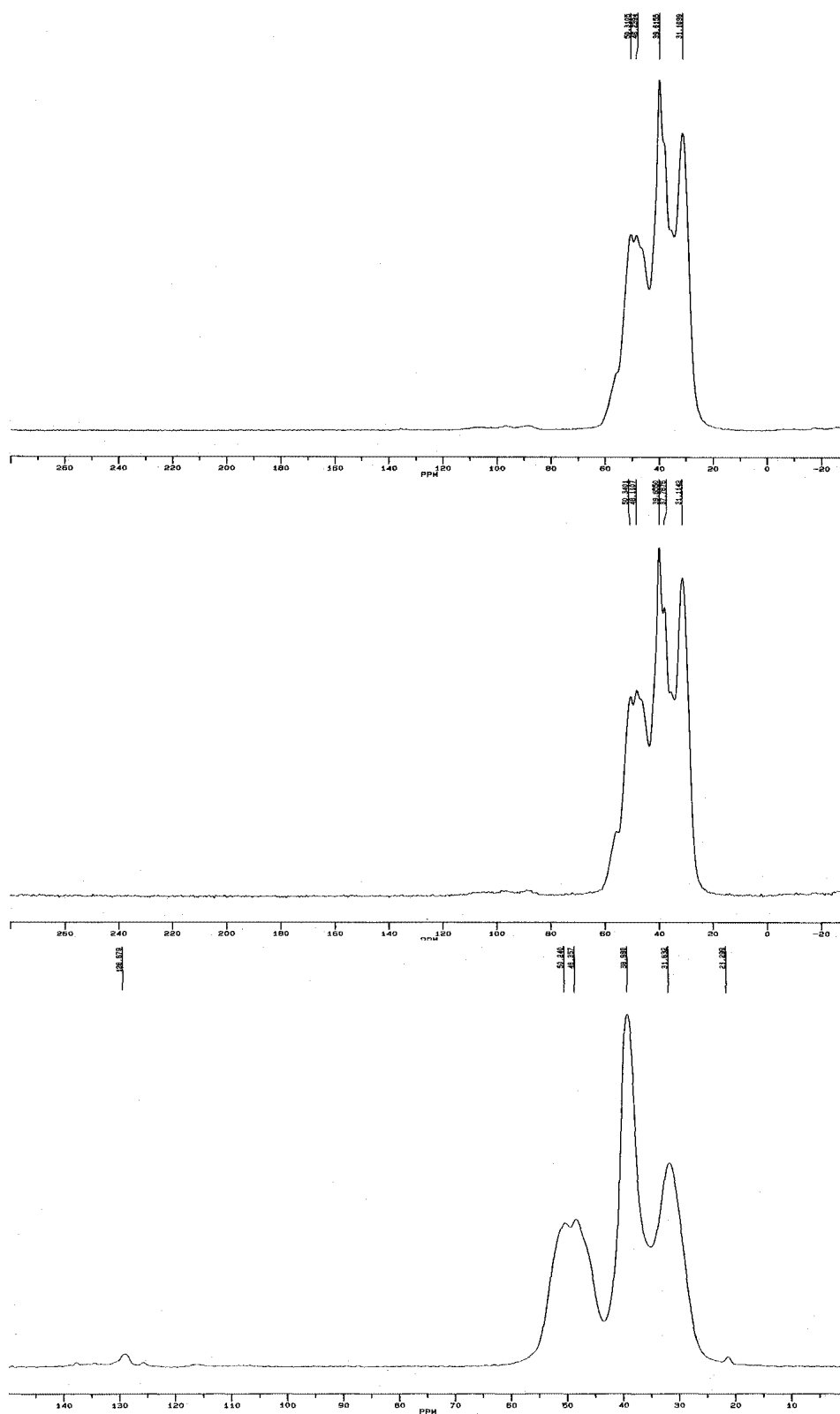


Abb. 8-5 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Polynorbornene aus PNB34 (oben), PNB35 (mitte) (MePhC(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO) und PNB37 (unten) (Ni(acac)₂/MAO)

8.1.1.3 CPMAS-Typ II

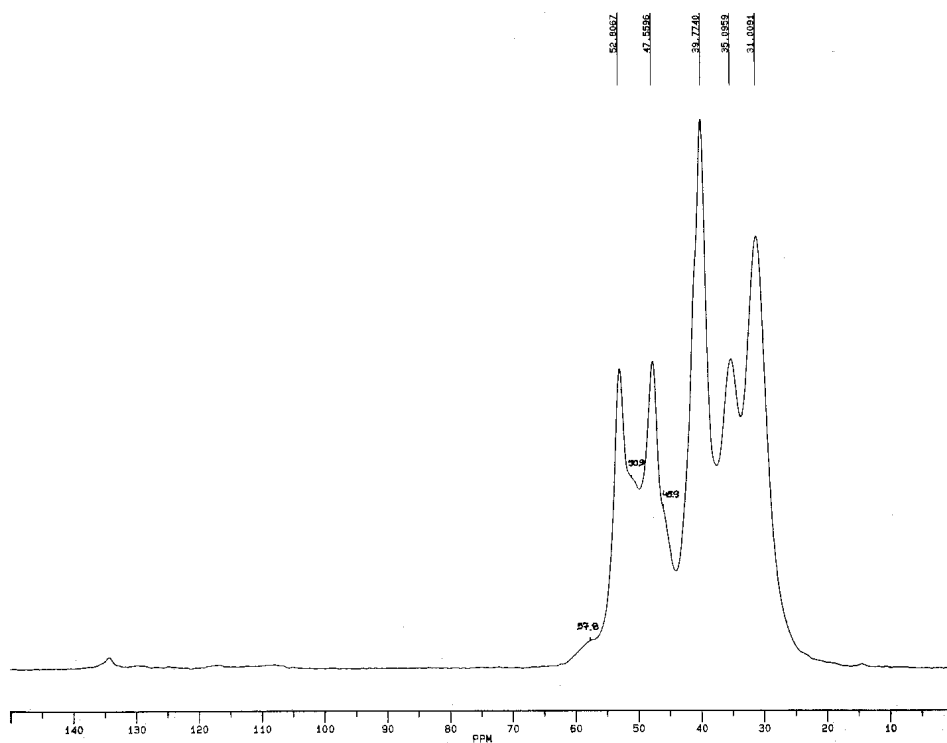


Abb. 8-6 ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum des Polynorborens aus PNB38 ($[(\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{N})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$)

8.1.2 IR-Spektren der Polynorbornene

8.1.2.1 IR-Typ A

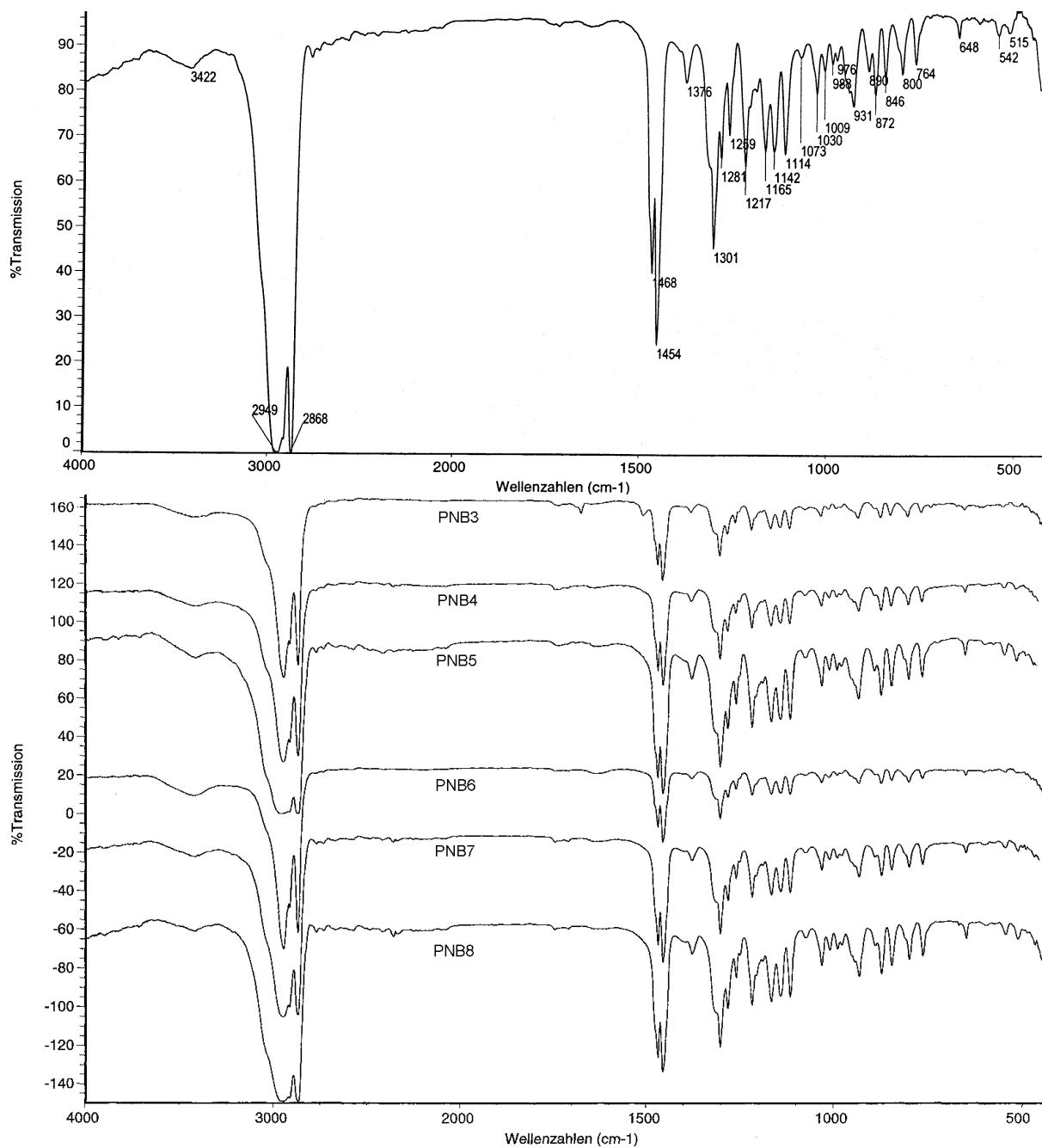


Abb. 8-7 IR-Spektren der Polynorbornene aus PNB1 (oben); PNB3 bis PNB8 (unten) (*rac*-iPr(Ind)₂ZrCl₂/MAO)

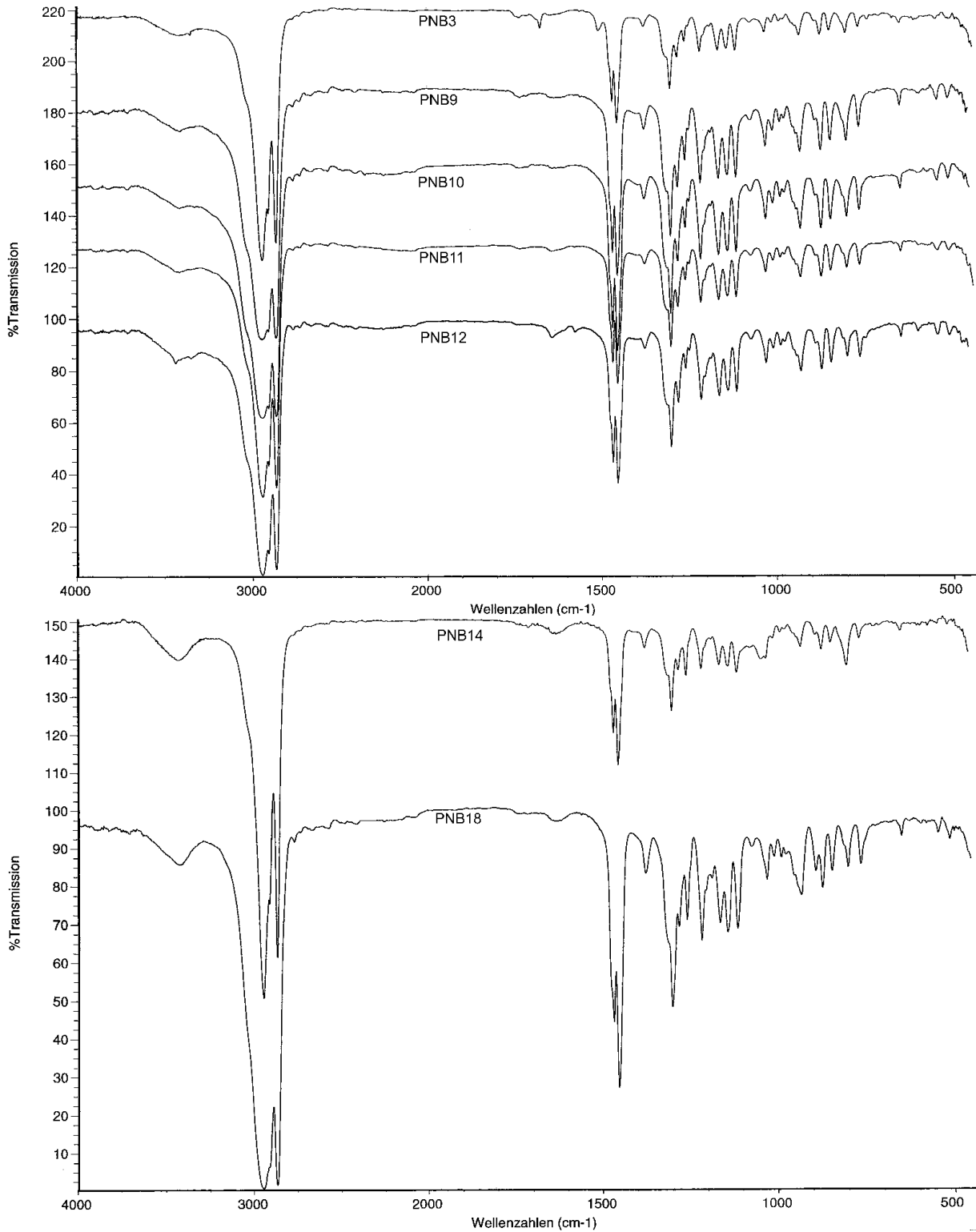


Abb. 8-8 IR-Spektren der Polynorbornene aus PNB3, PNB9 bis PNB12 (oben) ($\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$); PNB3 bis PNB8 (unten) ($\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$)

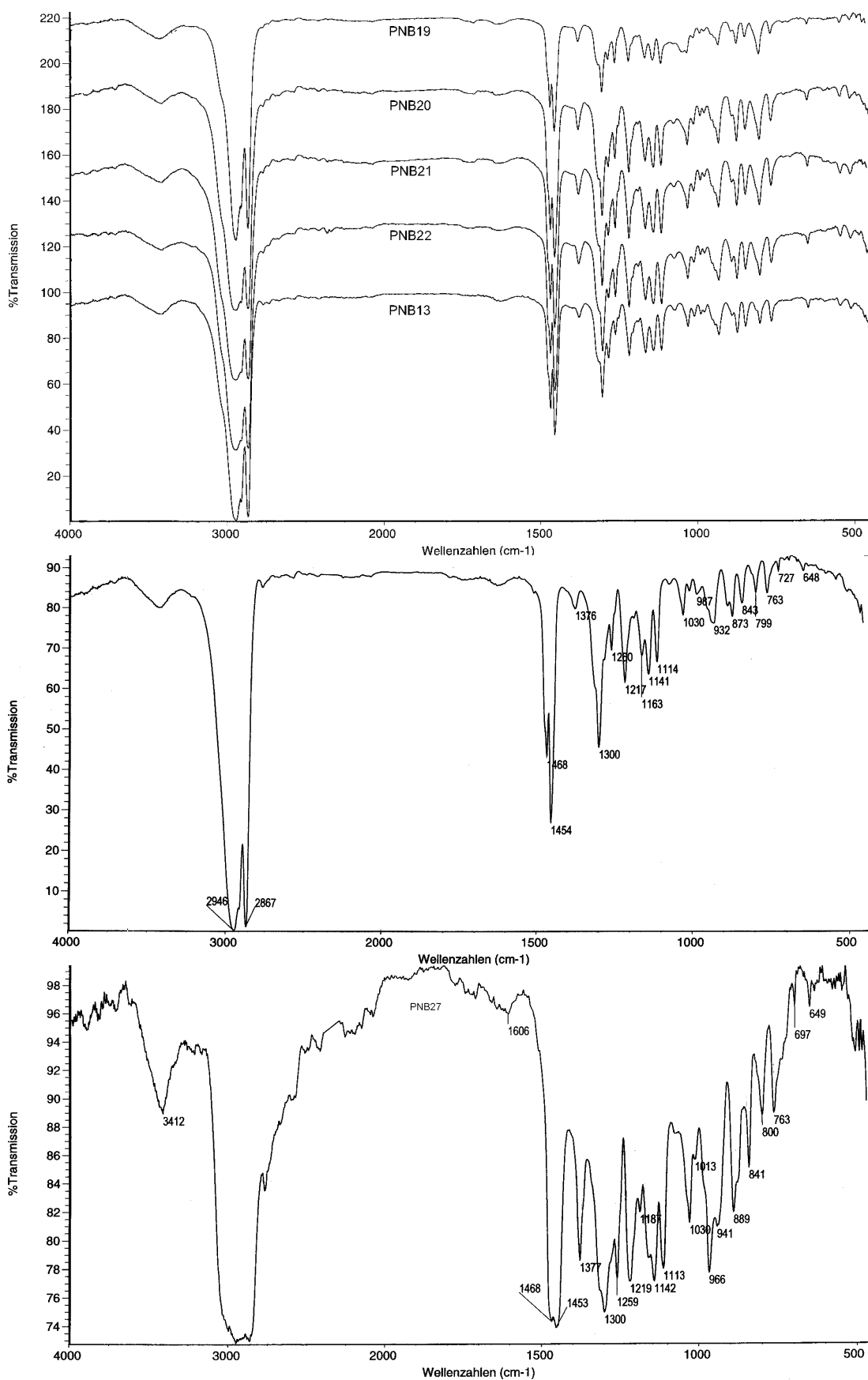


Abb. 8-9 IR-Spektren der Polynorbornene aus PNB19 bis PNB22 ($\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) und PNB13 ($\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) (oben), PNB23 ($\text{iPr(Cp)(Ind)ZrCl}_2/\text{MAO}$) (mitte), PNB27 (unten) ($\text{iPr(Cp)(Ind)ZrCl}_2/\text{MAO}$)

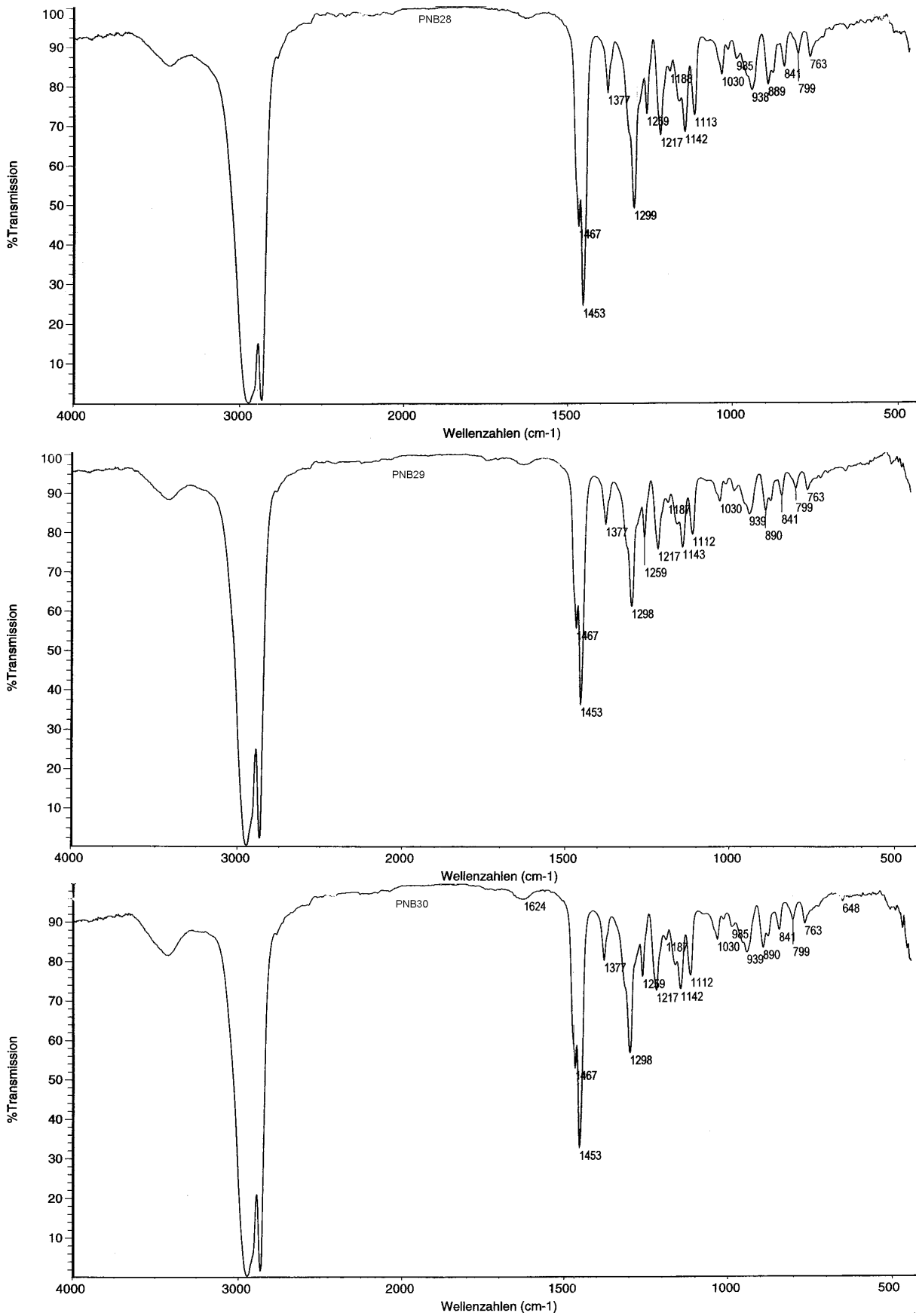


Abb. 8-10 IR-Spektren der Polynorbornene aus PNB28 (oben), PNB29 (mitte), PNB30 (unten) (iPr(Cp)(Ind)ZrCl₂/MAO)

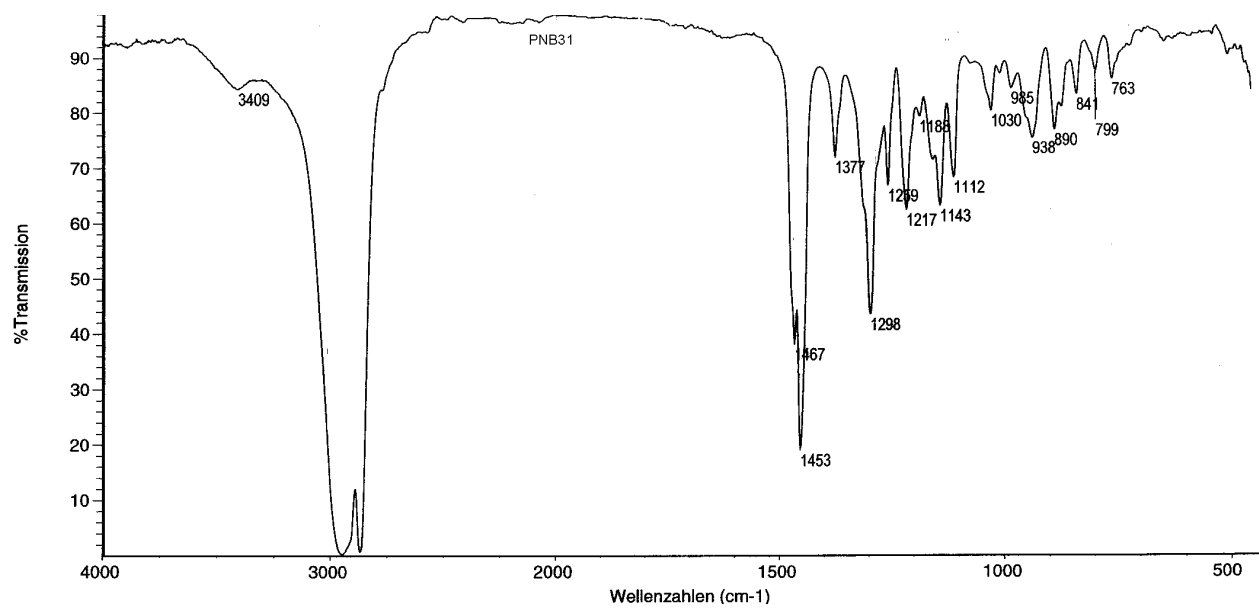


Abb. 8-11 IR-Spektrum des Polynorbornens aus PNB31 ($i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$)

8.1.2.2 IR-Typ Ni

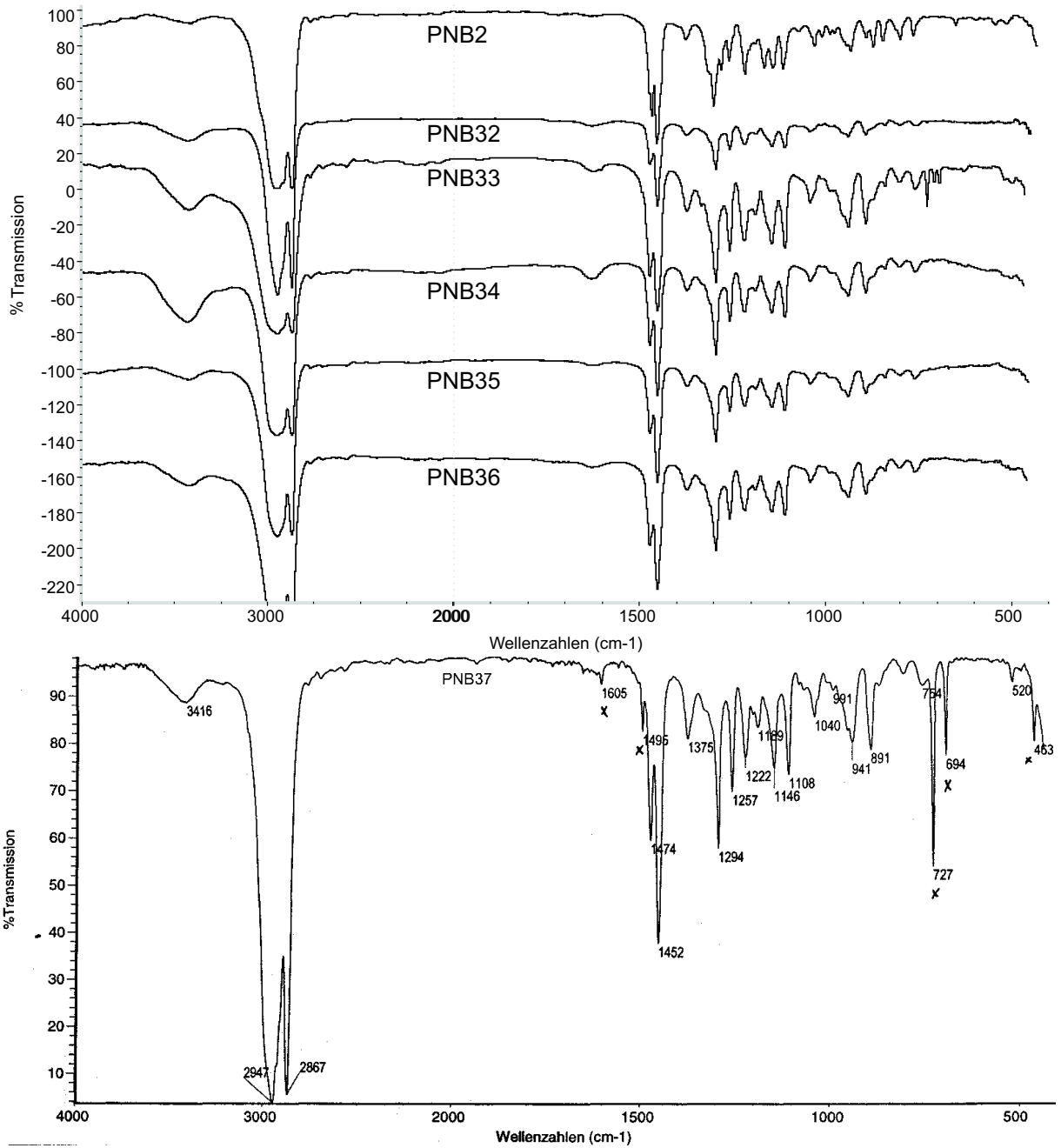


Abb. 8-12 IR-Spektren der Polynorbornene aus PNB2, PNB32 bis PNB36 (oben) (MePhC(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO), PNB37 (unten) (Ni(acac)₂/MAO)

8.1.2.3 IR-Typ Pd

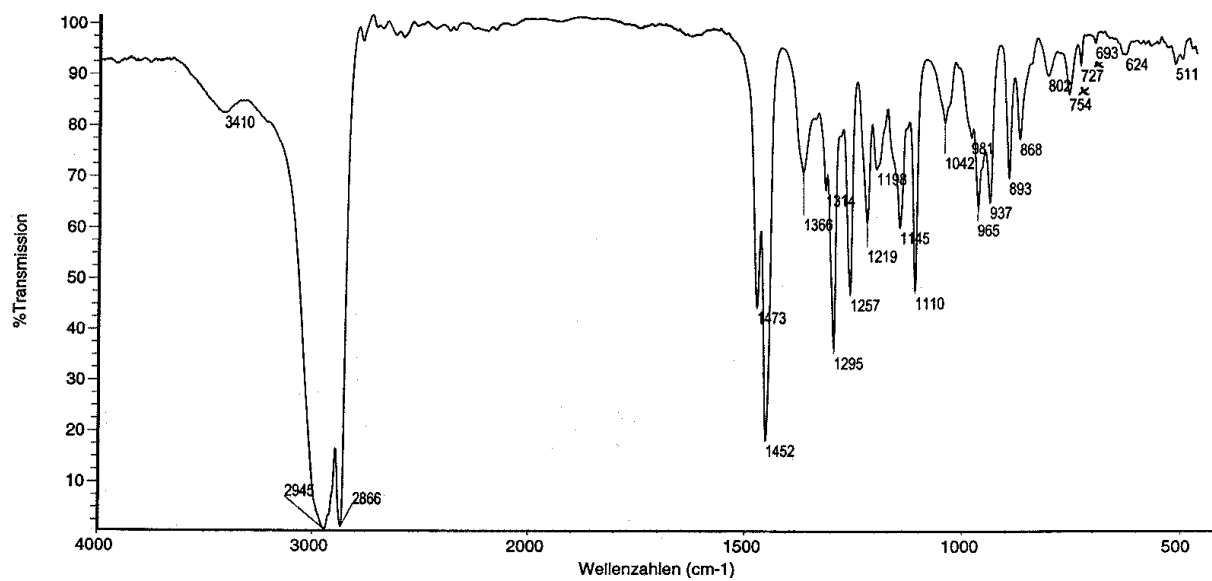


Abb. 8-13 IR-Spektrum des Polynorbornens aus PNB38 ($[(\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{N})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$)

8.2 Analytische Daten der Norbornen-Oligomere

8.2.1 ^{13}C -NMR-Spektren

Lösungsspektren gemessen mit einem Bruker DMX 600 Spektrometer (CDCl_3 ; ^1H $\delta=7.24$ ppm; ^{13}C $\delta=77.0$ ppm). Die Zuordnungen wurden von Frau Gabor in der Abteilung für NMR-Spektroskopie des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung (Mülheim an der Ruhr) auf der Grundlage von 2D-Experimenten getroffen.

8.2.1.1 Katalysatorsystem $\text{rac-iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

meso-Norbornen-Hydrodimer (ONB2):

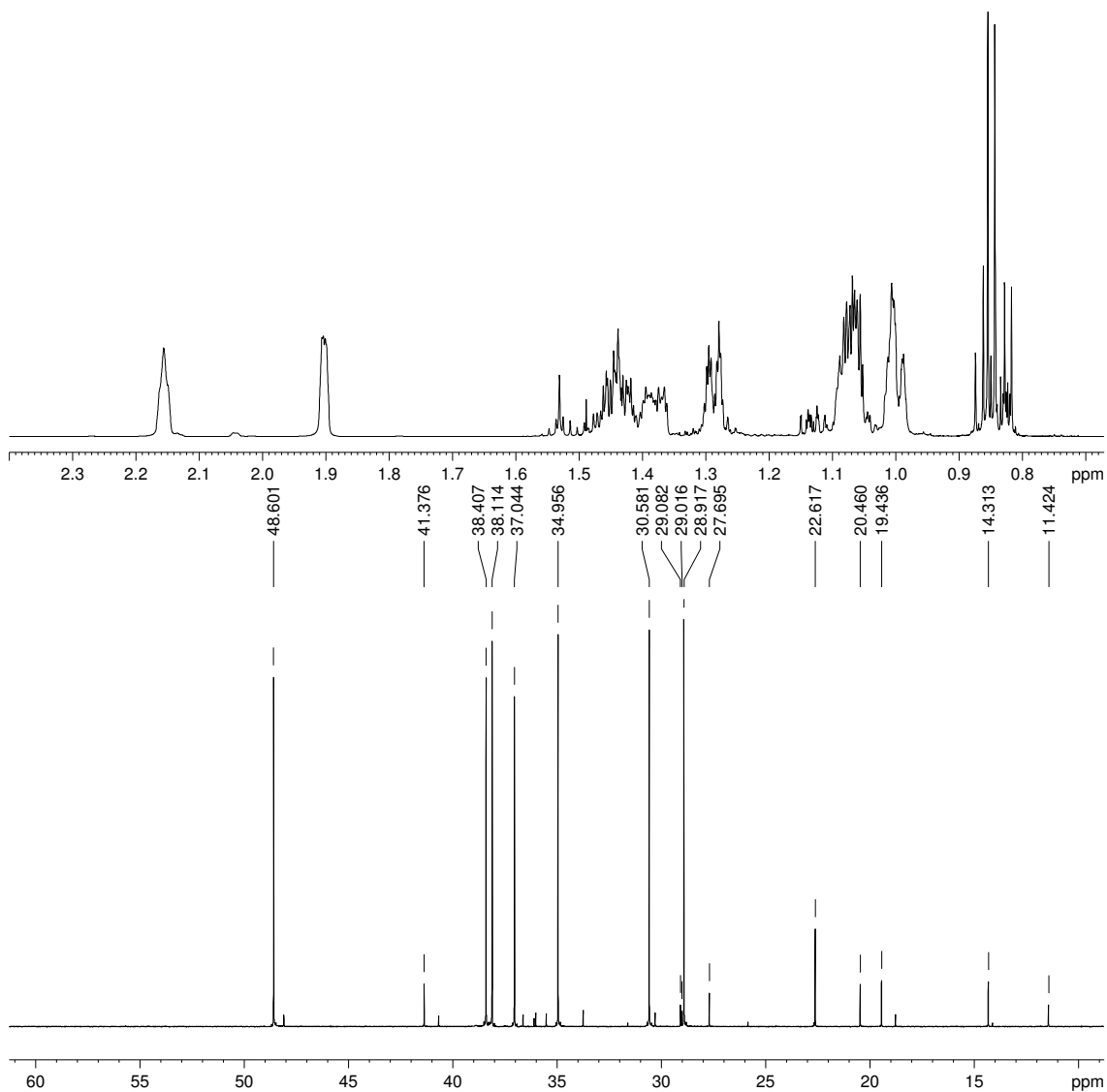


Abb. 8-14 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des meso-Norbornen-Hydrodimers in CDCl_3

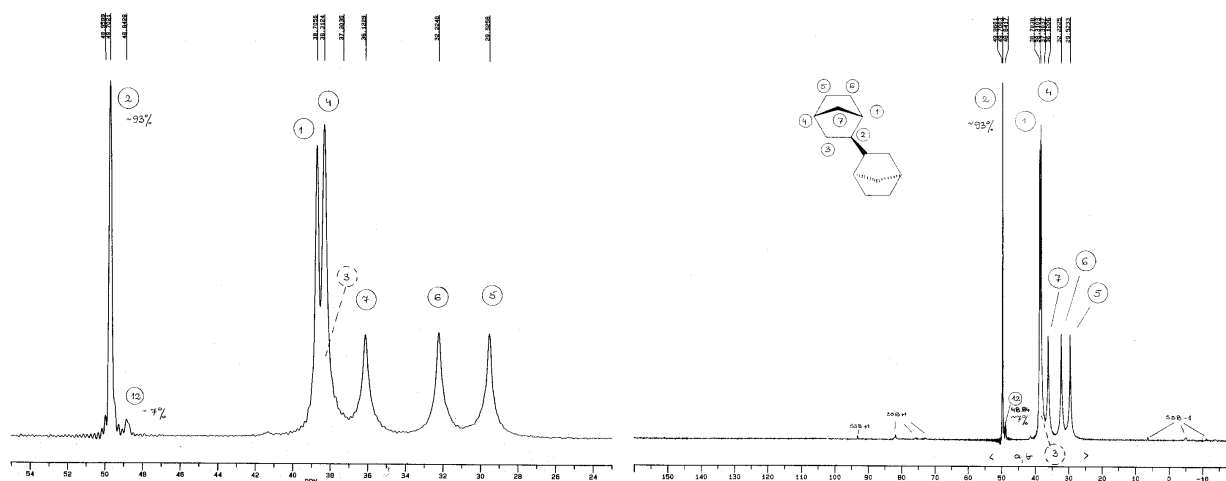
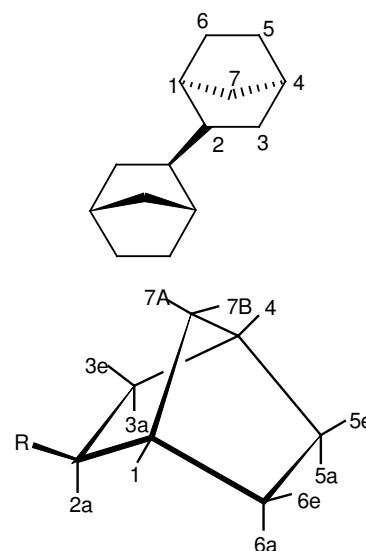


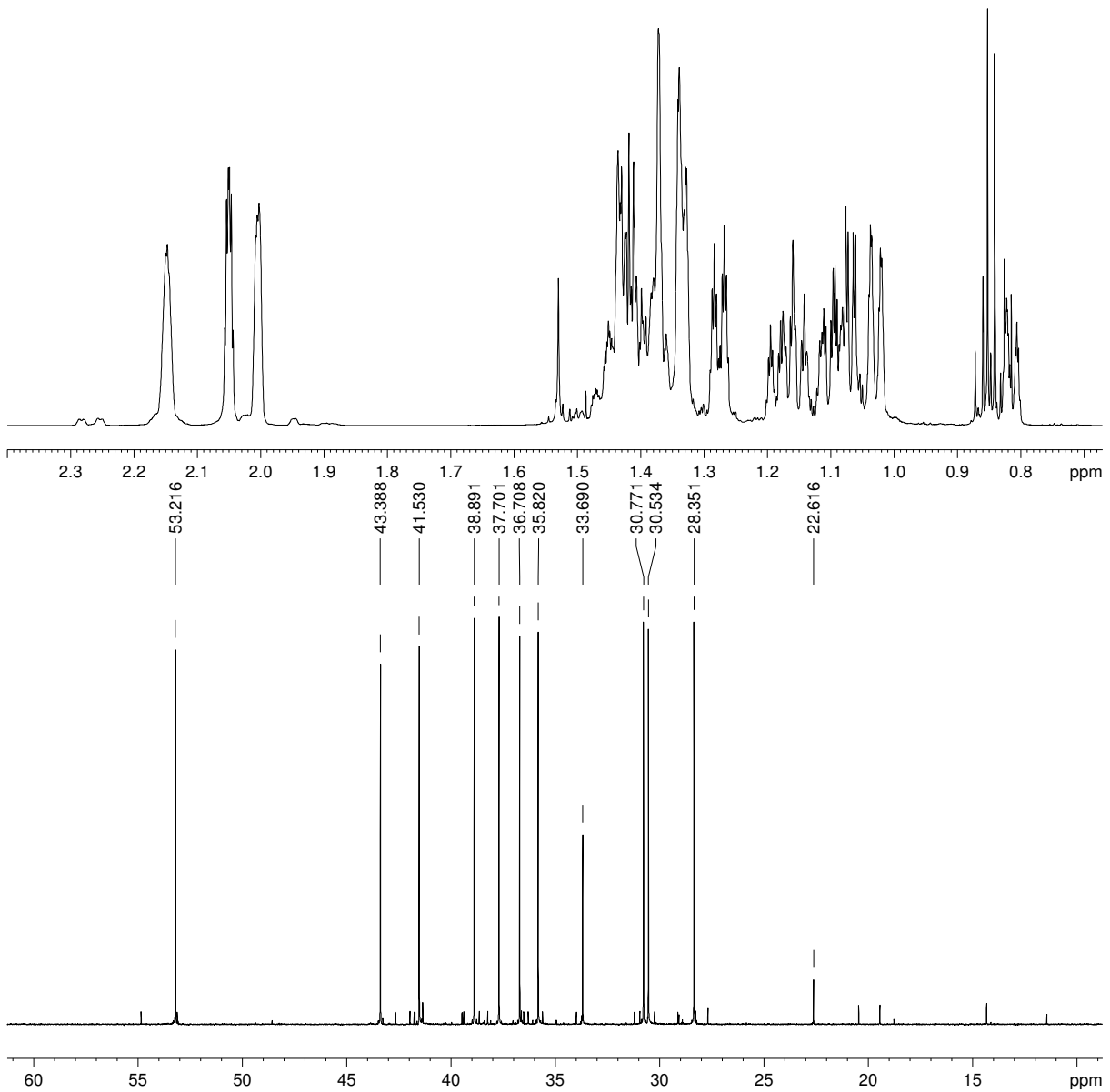
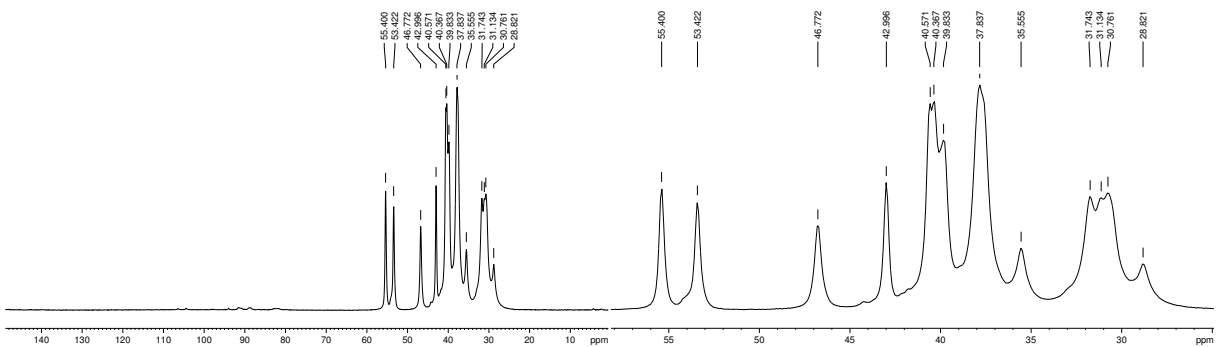
Abb. 8-15 ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektrum des meso-Norbornen-Hydrodimeren

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	38,41	d	140	1	1,903		
2	48,60	d	132	2a	(1,010)		
3	38,11	t	130	3e	(1,078)		
				3a	1,382	ddt	12,3/5,5/2,2
4	37,04	d	140	4	2,157		
5	28,92	t	132	5e	(1,422)		
				5a	(1,078)		
6	30,58	t	132	6e	(1,457)		
				6a	(1,060)		
7	34,96	t	131,6	7A	1,288	dqi	9,7/2,0
				7B	0,997	dm	~

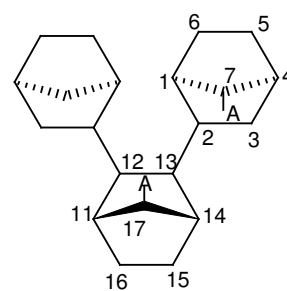


Tab. 8-1 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des meso-Dimeren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-14);

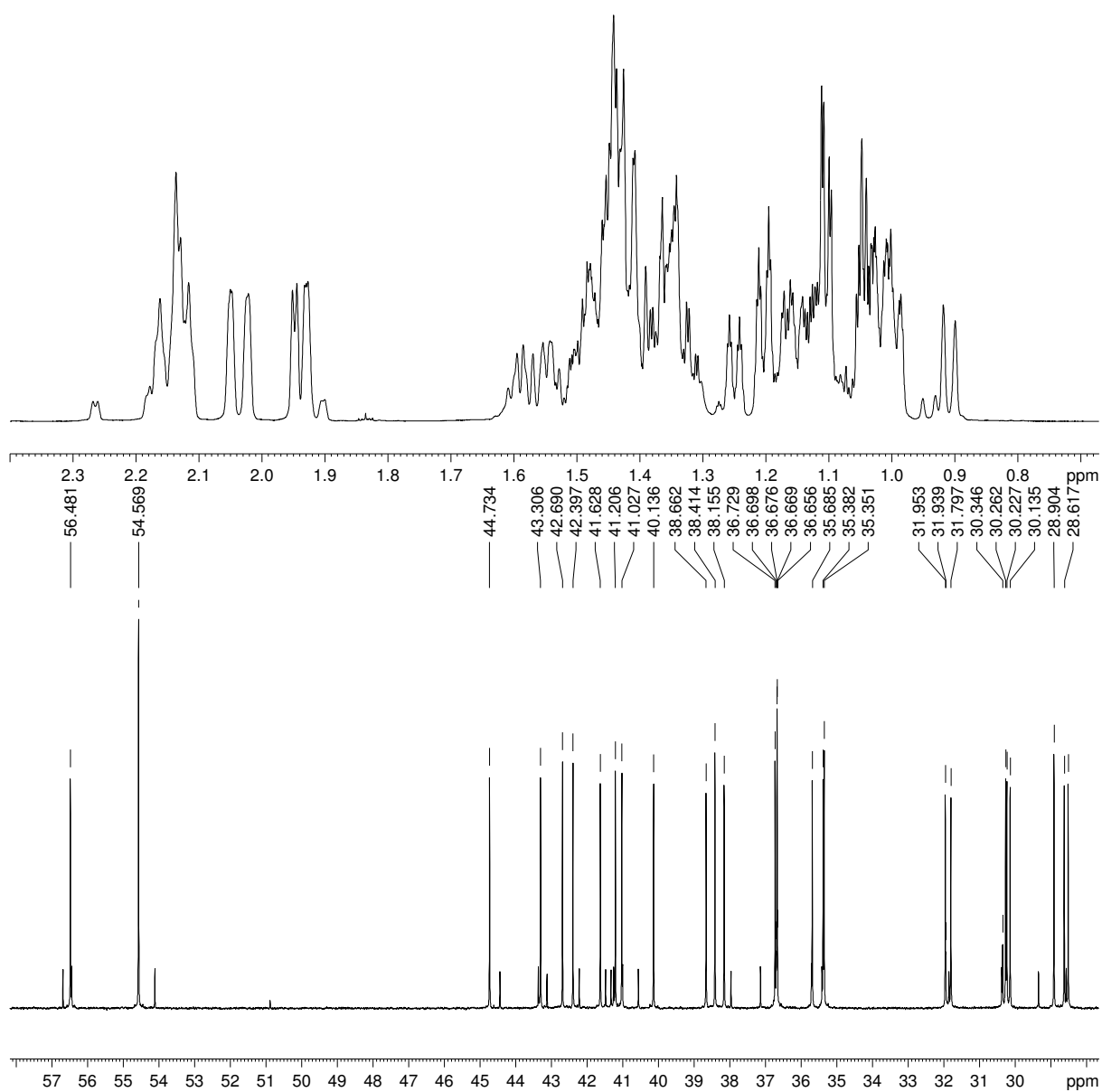
(): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

meso,meso-verknüpfter Norbornen-Hydrotrimer (ONB2):**Abb. 8-16** ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des meso,meso-verknüpften-Norbornen-Hydrotrimeren in CDCl₃**Abb. 8-17** ¹³C-CPMAS-Festkörper-NMR-Spektrum des meso,meso-Norbornen-Hydrotrimeren

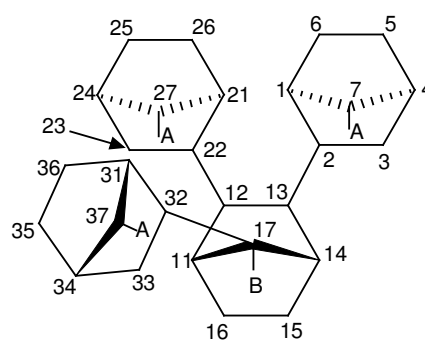
C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	43,39	d	141	1	2,005		
2	41,53	d	132	2a	(1,390)		
3	37,70	t	130	3e, 3a	1,335		
4	36,71	d	140,5	4	2,147		
5	28,35	t	131	5e	1,450	t	11,9
				5a	1,095	tdd	10,7/3,8/2,1
6	30,77	t	131,5	6e	(1,418)		
				6a	1,160	tt	10,9/2,4
7	35,82	t	132	7A	1,276	dqi	9,4/2,0
				7B	1,030	dqi	9,5/1,3
11, 14	38,89	d	139,4	11, 14	2,050	dt	4,5/1,7
12, 13	53,22	d	131	12a, 13a	(1,372)		
15, 16	30,53	t	131,5	15e, 16e	(1,418)		
				15a, 16a	1,069		
17	33,69	t	132	17A	1,190	dqi	9,6/1,9
				17B	0,814	dqi	9,6/1,4



Tab. 8-2 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des meso,meso-Trimeren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-16); (): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpfter Norbornen-Tetramer (ONB1):**Abb. 8-18** ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpften-Norbornen-Hydrotetrameren in CDCl_3

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	43,31	d	140±2	1	2,049		
2	42,69	d	130	2a	1,550		
3	38,66	t	130	3e	(1,347)		
				3a	(1,368)		
4	36,68	d	140±2	4	(2,140)		
5	28,51	t	~	5e	(1,452)		
				5a	(1,127)		
6	30,26	t	~	6e	(1,428)		
				6a	(1,177)		
7	35,38	t	132±2	7A	1,204	dqi	9,5/1,8
				7B	(1,018)		
21	44,73	d	140	21	2,023		
22	42,40	d	132±2	22a	1,590		
23	38,16	t	130	23e	(1,493)		
				23a	(1,366)		
24	36,67	d	140±2	24	2,162		
25	28,62	t	~	25e	(1,458)		
				25a	(1,120)		
26	30,13	t	~	26e	(1,423)		
				26a	(1,164)		
27	35,69	t	131,6	27A	1,204	dqi	9,5/1,8
				27B	(1,040)		
11	41,63	d	138	11	(2,132)		
12	54,57	d	129	12a	(1,427)		
13	54,57	d	129	13a	(1,393)		
14	40,14	d	139±2	14	1,948	d	4,2
15	31,95	t	132	15e	(1,431)		
				15a	(1,045)		
16	31,80	t	132	16e	(1,487)		
				16a	(1,047)		
17	56,48	d	127	17B	0,909	d	11,4
31	41,21	d	142	31	1,929		
32	41,03	d	132±2	32a	(1,353)		
33	38,41	t	129,5	33e	(1,006)		
				33a	(1,325)		
34	36,73	d	140±2	34	2,116		
35	28,90	t	132	35e	(1,431)		
				35a	(1,105)		
36	30,23	t	~	36e	(1,455)		
				36a	(1,105)		
37	35,35	t	132±2	37A	1,250	dqi	9,6/1,7
				37B	(0,995)		



Tab. 8-3 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpften Norbornen-Tetrameren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-18); (): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

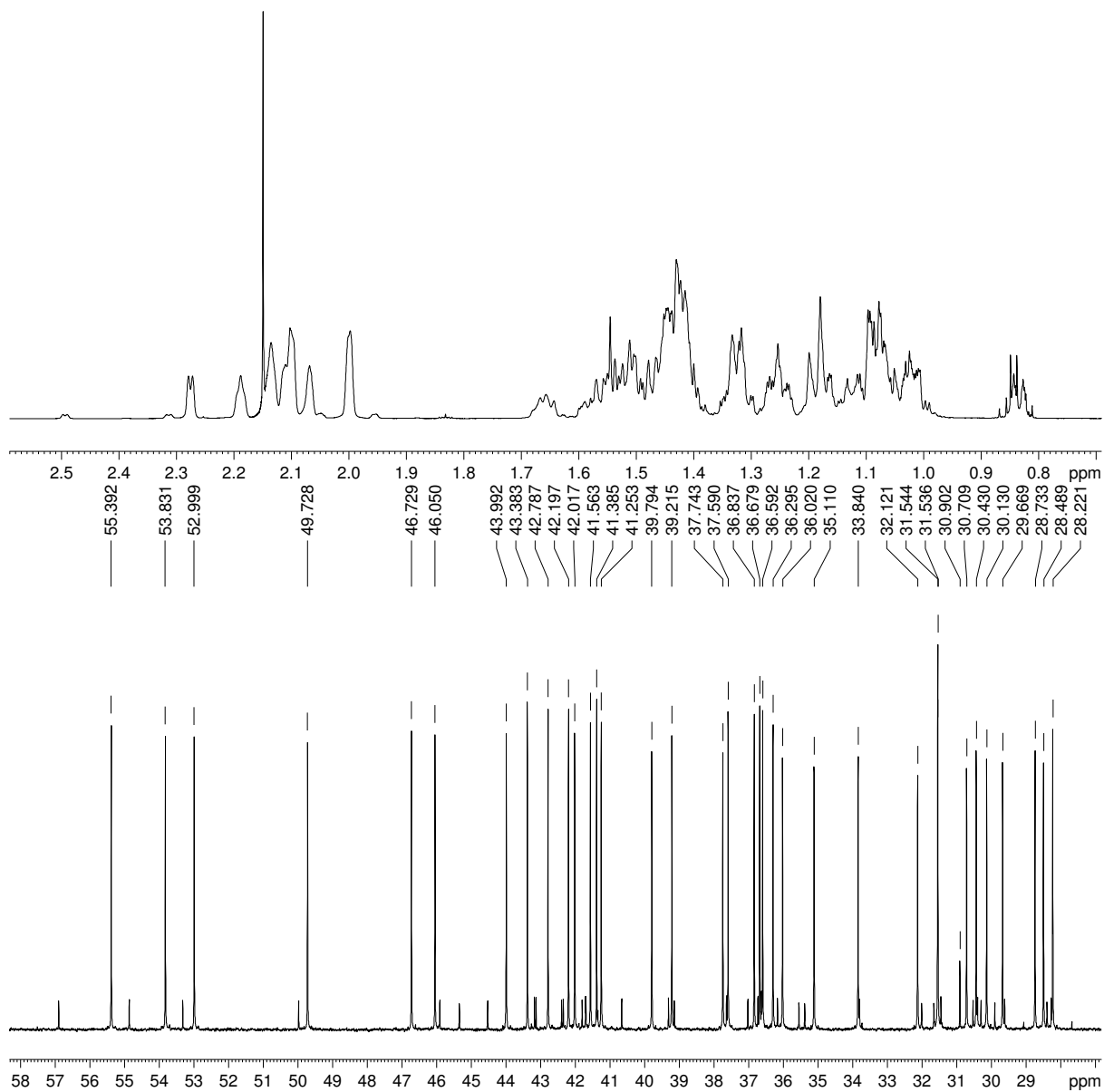
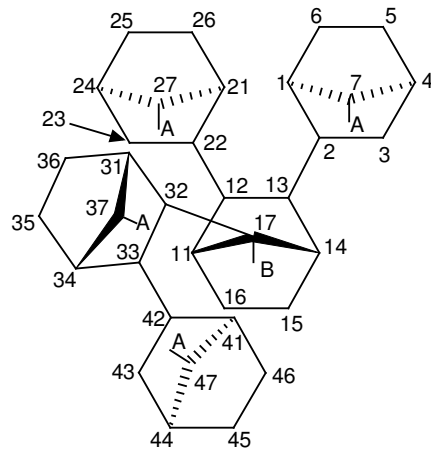
meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpfter Norbornen-Pentamer (ONB1):

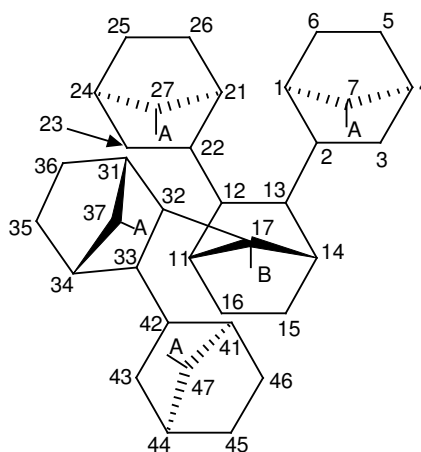
Abb. 8-20 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpften-Norbornen-Hydropentameren in CDCl_3

C	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1 / \text{Hz}$	H	$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}$	M	$J_{\text{HH}} / \text{Hz}$
1	41,25	d	~	1	2,113		
2	42,79	d	132	2a	(1,508)		
3	39,79	t	131	3e	(1,323)		
				3a	(1,493)		
4	36,59	d	~	4	(2,135)		
5	28,49	t	131	5e	(1,460)		
				5a	(1,082)		
6	30,71	t	~	6e	(1,440)		
				6a	(1,135)		
7	35,11	t	134±2	7A	(1,265)		
				7B	(1,018)		
21	46,73	d	140	21	(1,998)		
22	42,2	d	~	22a	1,660		
23	37,74	t	130	23e	(1,580)		
				23a	(1,318)		
24	36,84	d	140	24	2,189		
25	28,73	t	130	25e	(1,460)		
				25a	(1,164)		
26	29,67	t	~	26e	(1,431)		
				26a	(1,180)		
27	36,02	t	134±2	27A	(1,189)		
				27B	(1,057)		
11	43,99	d	138	11	2,270	d	4,3
12	53,83	d	130±2	12a	(1,423)		
13	55,39	d	129,5	13a	(1,428)		
14	42,02	d	138	14	(2,099)		
15	31,54(4)	t	130±2	15e	(1,433)		
				15a	(1,012)		
16	32,12	t	~	16e	(1,530)		
				16a	(1,073)		
17	49,73	d	127	17B	(1,190)		



Tab. 8-4 Teil 1 der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des Pentameren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-20);
 (): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
31	41,56	d	140	31	(2,101)		
32	46,05	d	130	32a	(1,555)		
33	53,00	d	130±2	33a	(1,468)		
34	39,21	d	140	34	2,068		
35	30,43	t	~	35e	(1,420)		
				35a	(1,085)		
36	30,13	t	130	36e	(1,420)		
				36a	(1,085)		
37	33,84	t	131,3	37A	(1,247)		
				37B	0,835	d	9,7
41	43,38	d	142	41	(2,000)		
42	41,38	d	~	42a	(1,520)		
43	37,59	t	130	43e	(1,334)		
				43a	(1,250)		
44	36,68	d	~	44	(2,139)		
45	28,22	t	131	45e	(1,447)		
				45a	(1,082)		
46	31,53	t	130±2	46e	(1,403)		
				46a	(1,112)		
47	36,3	t	132±2	47A	(1,327)		
				47B	(1,028)		



Tab. 8-5 Teil 2 der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des Pentameren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-20); (:): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

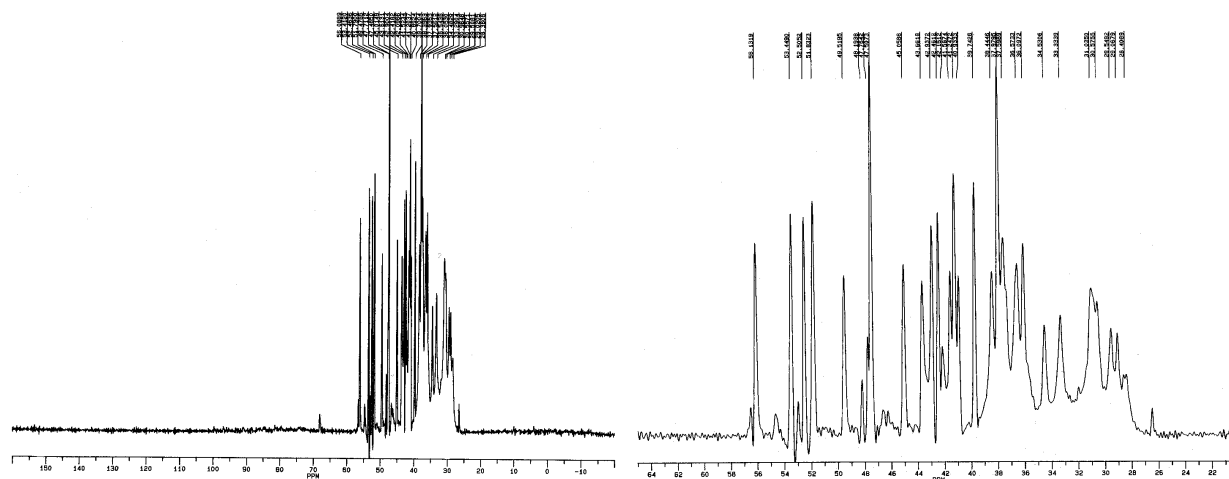
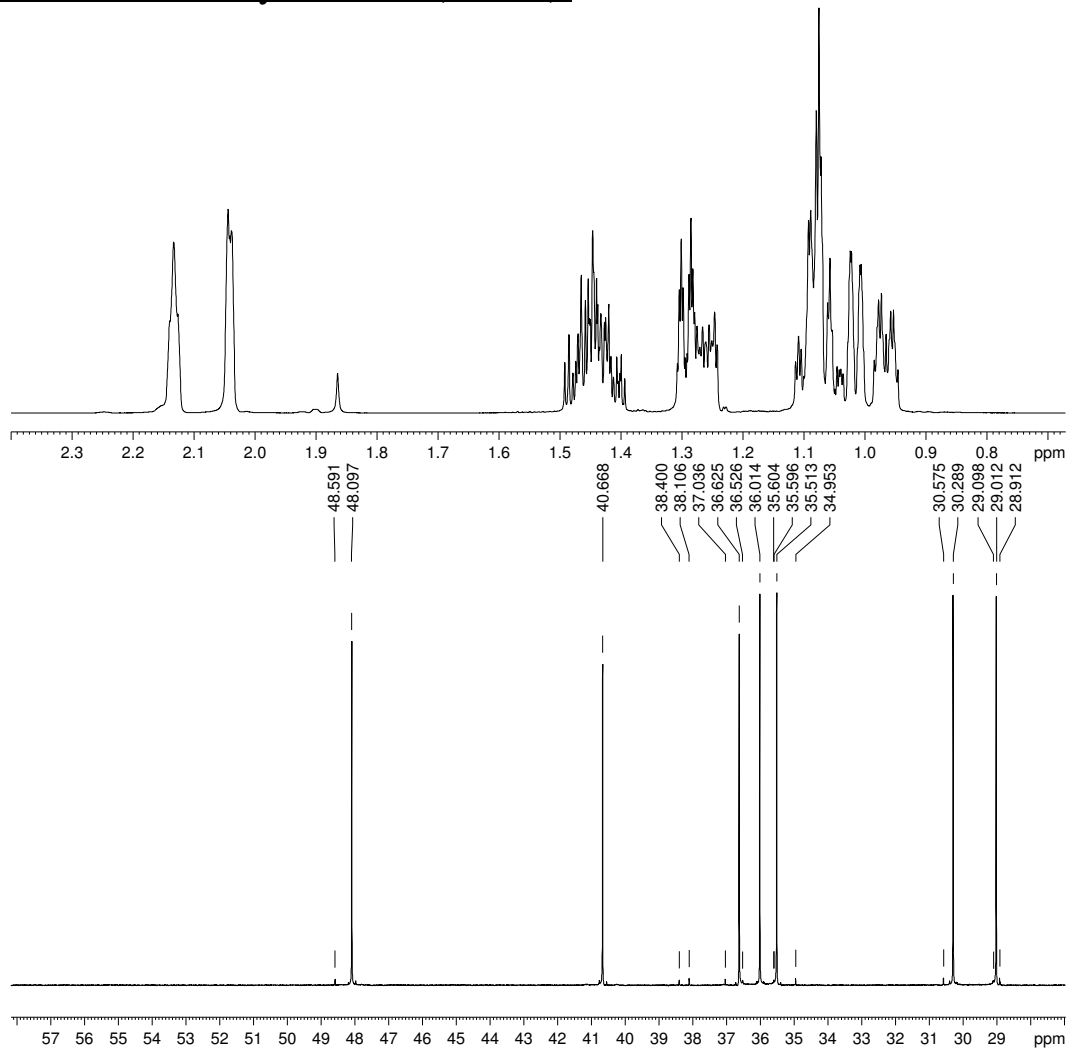
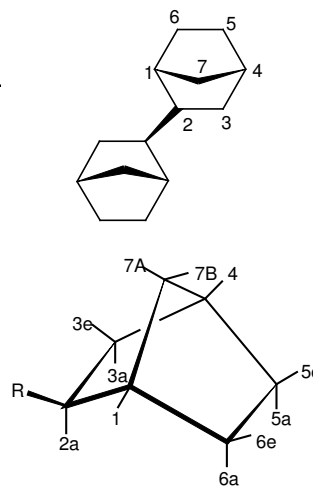


Abb. 8-21 ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektrum des meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpften Norbornen-Pentameren

8.2.1.2 Katalysatorsystem PhMeC(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAOrac-Norbornen-Hydrodimer (ONB6):Abb. 8-22 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des rac-Norbornen-Hydrodimeren in CDCl₃

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	40,67	d	140	1	2,042	m	
2	48,10	d	131	2a	(1,082)		
3	36,01	t	129,5	3e	0,966	ddt	11,9/2,8/4,4
				3a	1,261	ddt	11,9/5,4/2,4
4	36,63	d	141	4	2,133	m	
5	29,01	t	131	5e	(1,422)		
				5a	(1,058)		
6	30,29	t	131,5	6e	(1,467)		
				6a	(1,093)		
7	35,51	t	131,6	7A	1,294	dqi	9,5/1,9
				7B	1,015	ddqi	9,2/1,3/n.b.

Tab. 8-6 Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen des rac-Dimeren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-22);(): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

rac,rac-Norbornen-Hydrotrimer (ONB6):

Zugeordnet wurde aus einer Trimeren-Fraktion mit einem Verhältnis von rac,rac : rac,meso : meso,meso= 62 : 27 : 11.

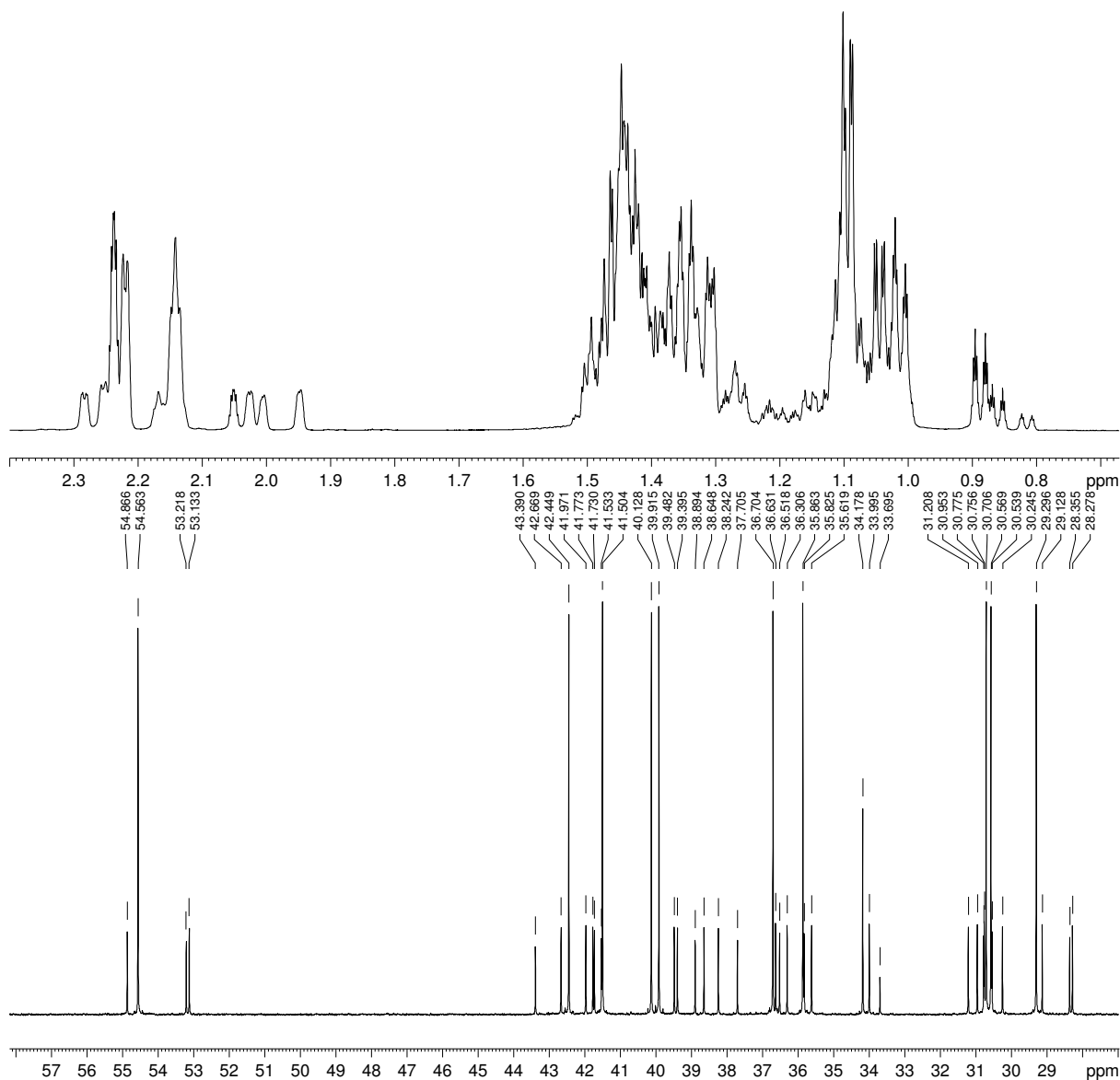
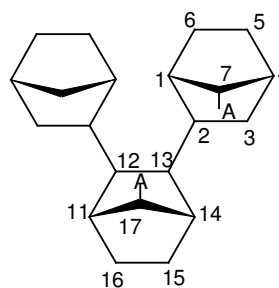


Abb. 8-23 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des rac,rac-verknüpften-Norbornen-Hydrotrimeren in CDCl₃

Anhang

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	40,13	d	141	1	2,23	d	ca. 4
2	42,45	d	131	2a	(1,449)		
3	41,51	t	130	3e	(1,106)		
				3a	(1,462)		
4	36,71	d	140	4	2,145	t	ca. 4
5	29,30	t	132	5e	(1,410)		
				5a	(1,100)		
6	30,57	t	131	6e	(1,478)		
				6a	(1,100)		
7	35,87	t	131,5	7A	1,350	dqi	9,4/1,8
				7B	1,016	dqi	9,5/1,7
11, 14	39,92	d	139,2	11, 14	2,241	dt	4,4/1,7
12, 13	54,57	d	130	12a, 13a	1,311		
15, 16	30,71	t	131	15e, 16e	(1,436)		
				15a, 16a	1,049		
17	34,18	t	131,4	17A	1,369	dqi	9,5/1,9
				17B	0,891	dqi	9,6/1,6



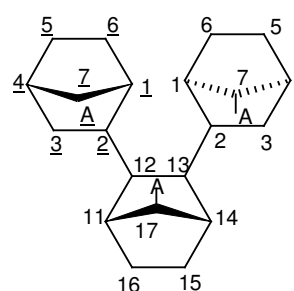
Tab. 8-7 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des rac,rac-Trimeren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-23);

(): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

meso, rac-Norbornen-Hydrotrimer (ONB8):

Zugeordnet wurde aus einer Trimeren-Fraktion mit einem Verhältnis von rac, rac : rac, meso : meso, meso = 62 : 27 : 11.

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 2$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
<u>1</u>	39,48	d	139	<u>1</u>	2,253	d	ca. 4
<u>2</u>	41,73	d	130	<u>2a</u>	(1,499)		
<u>3</u>	41,97	t	~	<u>3e</u>	(1,217)		
				<u>3a</u>	(1,501)		
<u>4</u>	36,52	d	140	<u>4</u>	2,168	t	ca. 4
<u>5</u>	29,13	t	~	<u>5e</u>	(1,417)		
				<u>5a</u>	(1,106)		
<u>6</u>	30,95	t	~	<u>6e</u>	(1,464)		
				<u>6a</u>	(1,076)		
<u>7</u>	36,31	t	~	<u>7A</u>	(1,368)		
				<u>7B</u>	(1,039)		
11	39,40	d	139	11	2,284	d	ca. 4
12	54,87	d	130±1	12a	(1,333)		
13	53,13	d	130	13a	(1,316)		
14	38,65	d	139	14	2,025		
15	31,21	t	130	15e	(1,394)		
				15a	(1,073)		
16	30,25	t	~	16e	(1,454)		
				16a	(1,027)		
17	34,00	t	131,4±1	17A	(1,313)	d	
				17B	0,861	dqi	9,6/1,6
1	42,67	d	140	1	1,948		
2	41,78	d	130	2a	(1,404)		
3	38,24	t	~	3e	(1,267)		
				3a	(1,370)		
4	36,63	d	140	4	(2,134)		
5	28,28	t	~	5e	(1,448)		
				5a	(1,094)		
6	30,67	t	~	6e	(1,402)		
				6a	(1,147)		
7	35,62	t	131±1	7A	(1,263)	d	
				7B	(1,004)	d	



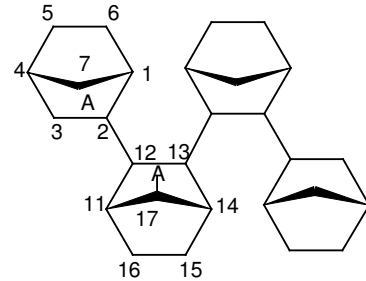
Tab. 8-8 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des meso, rac-Trimeren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-23);

(): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

rac, rac, rac-Norbornen-Hydrotetramer (ONB8):

Zugeordnet wurde aus einer Tetrameren-Fraktion mit einem Verhältnis von rac, rac, rac : rac, rac, meso = 56 : 44.

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	J_{HH} / Hz
1	39,98	d	142±2	1	(2,219)		
2	43,46	d	128±2	2a	(1,268)		
3	41,49	t	128±2	3e	(1,113)		
				3a	(1,420)		
4	37,17	d	142	4	(2,158)		
5	29,41	t	~	5e	(1,404)		
				5a	(1,106)		
6	30,49	t	~	6e	(1,493)		
				6a	(1,094)		
7	35,71	t	131,1	7A	(1,425)		
				7B	0,952	dqi	9,6/1,3
11	39,30	d	140	11	(2,222)		
12	56,56	d	130	12a	1,323	dd	11,0/8,1
13	44,20	d	128±2	13a	1,705	d	8,1
14	38,99	d	142±2	14	(2,213)		
15	30,68	t	~	15e	(1,375)		
				15a	(1,070)		
16	30,41	t	~	16e	(1,474)		
				16a	(1,035)		
17	35,53	t	131,6	17A	1,363	dqi	9,5/1,6
				17B	(1,002)	d	



Tab. 8-9 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des rac, rac, rac-Tetrameren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-24);

(): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

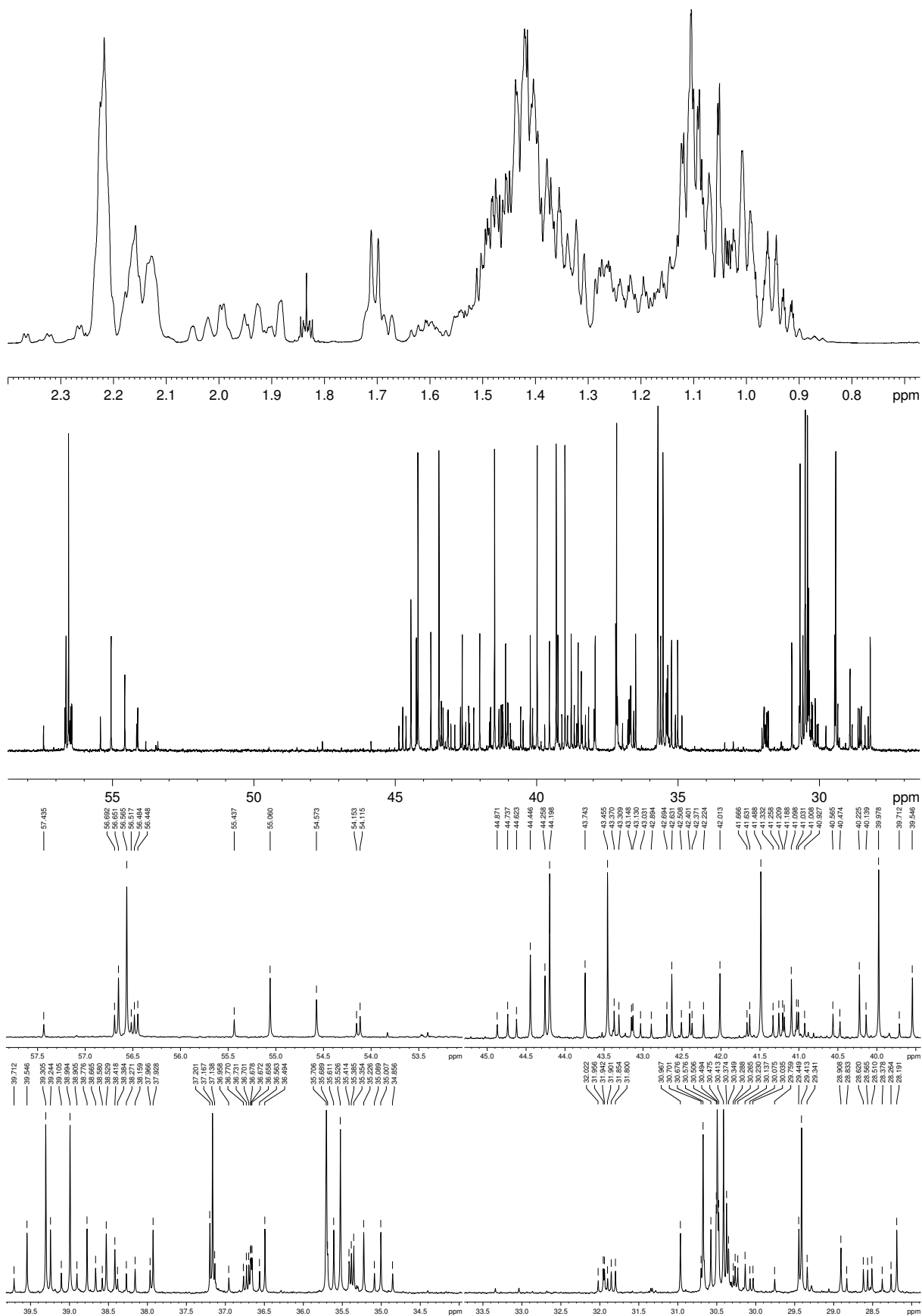
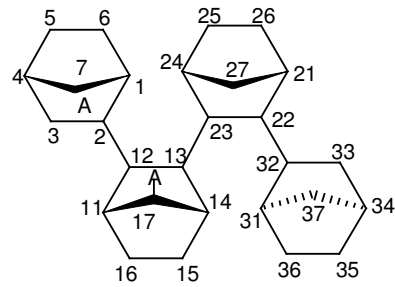


Abb. 8-24 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des rac,rac,rac- und rac,rac,meso-verknüpften Norbornen-Hydro-tetrameren (56 : 44) in CDCl_3

rac, rac, meso-Norbornen-Hydrotetramer (ONB8):

Zugeordnet wurde aus einer Tetrameren-Fraktion mit einem Verhältnis von rac, rac, rac : rac, rac, meso = 56 : 44.

C	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	M	$^1J_{\text{CH}} \pm 1$ / Hz	H	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	M	$J_{\text{HH}} / \text{Hz}$
1	40,22	d	140±2	1	(2,231)	d	
2	43,74	d	128	2a	(1,266)		
3	41,10	t	~	3e	(1,177)		
				3a	(1,423)		
4	37,20	d	~	4	(2,171)	t	
5	29,45	t	~	5e	(1,416)		
				5a	(1,116)		
6	30,47	t	~	6e	(1,502)		
				6a	(1,116)		
7	35,61	t	131,5	7A	(1,387)	d	
				7B	(1,016)	d	
11	39,55	d	141	11	(2,234)	d	
12	56,65	d	130±2	12a	(1,383)		
13	44,26	d	~	13a	(1,716)		
14	38,78	d	140±2	14	(2,205)	d	
15	30,97	t	~	15e	(1,408)		
				15a	(1,078)		
16	30,48	t	~	16e	(1,486)		
				16a	(1,078)		
17	35,71	t	~	17A	(1,415)	d	
				17B	0,976	d	9,8/1,5
21	37,93	d	140±2	21	(1,994)	d	
22	55,06	d	130±2	22a	(1,237)		
23	44,45	d	130±2	23a	1,680	d	9,2
24	39,24	d	~	24	(2,225)	d	
25	30,51	t	~	25e	(1,400)		
				25a	(1,060)		
26	30,58	t	~	26e	(1,456)		
				26a	(1,042)		
27	35,23	t	131,2	27A	(1,342)	d	
				27B	0,922	dqi	9,6/1,5
31	42,01	d	140±2	31	(1,883)	d	
32	42,63	d	~	32a	(1,128)		
33	38,53	t	~	33e	(1,213)		
				33a	(1,396)		
34	36,49	d	142	34	(2,218)	t	
35	28,19	t	~	35e	(1,453)		
				35a	(1,088)		
36	30,37	t	~	36e	(1,422)		
				36a	(1,147)		
37	35,01	t	~	37A	(1,233)	d	
				37B	(1,000)	d	



Tab. 8-10 Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des rac, rac, meso-Tetrameren in den Lösungs-NMR-Spektren (Abb. 8-24); (): δ bestimmt durch 2D-NMR-Spektren; ~: aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet

8.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen:

8.2.2.1 Katalysatorsystem *rac*-iPr(Ind)₂ZrCl₂/MAO

meso-Norbornen-Hydrodimer (ONB2):

- Crystal data and structure refinement.

Identification code	4402	
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₂	
Color	colorless	
Formula weight	190.32 g · mol ⁻¹	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2₁/c, (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 6.3902(2) Å	α = 90°.
	b = 9.7375(3) Å	β = 93.816(2)°.
	c = 8.7868(3) Å	γ = 90°.
Volume	545.54(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.159 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹	
F(000)	212 e	
Crystal size	0.16 x 0.16 x 0.08 mm ³	
θ range for data collection	3.13 to 30.98°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	6756	
Independent reflections	1726 [R _{int} = 0.0460]	
Reflections with I > 2σ(I)	1409	
Completeness to θ = 30.98°	99.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1726 / 0 / 108	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0441	wR ² = 0.1277
R indices (all data)	R ₁ = 0.0572	wR ² = 0.1400
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.239 e · Å ⁻³	

- Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.1062(1)	0.4755(1)	0.0353(1)	0.013(1)
C(2)	0.0887(1)	0.3649(1)	0.1607(1)	0.015(1)
C(3)	0.3058(2)	0.2977(1)	0.1897(1)	0.019(1)
C(4)	0.4391(2)	0.4127(1)	0.2723(1)	0.021(1)
C(5)	0.2806(2)	0.5310(1)	0.2834(1)	0.018(1)
C(6)	0.2344(1)	0.5911(1)	0.1226(1)	0.016(1)
C(7)	0.0764(2)	0.4522(1)	0.3059(1)	0.018(1)

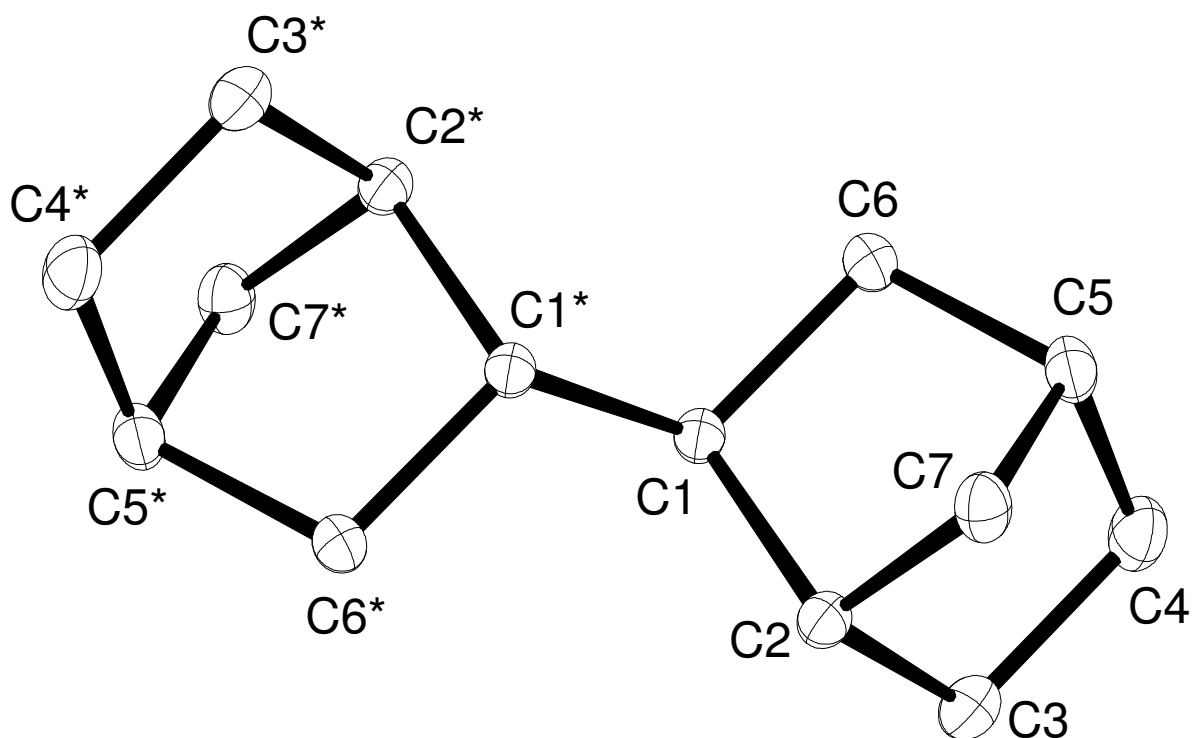


Abb. 8-25 Kristallstruktur des meso-Norbornen-Hydrodimeren

• Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(1)*	1.5302(17)	C(1)-C(2)	1.5500(12)
C(1)-C(6)	1.5635(12)	C(1)-H(1)	1.021(12)
C(2)-C(7)	1.5393(13)	C(2)-C(3)	1.5399(13)
C(2)-H(2)	0.988(12)	C(3)-C(4)	1.5567(13)
C(3)-H(3A)	1.001(14)	C(3)-H(3B)	1.034(13)
C(4)-C(5)	1.5408(13)	C(4)-H(4A)	1.014(15)
C(4)-H(4B)	1.017(13)	C(5)-C(7)	1.5374(13)
C(5)-C(6)	1.5396(13)	C(5)-H(5)	1.001(14)
C(6)-H(6A)	1.034(13)	C(6)-H(6B)	1.011(13)
C(7)-H(7A)	1.022(13)	C(7)-H(7B)	1.010(12)
C(1)*-C(1)-C(2)	113.65(8)	C(1)*-C(1)-C(6)	113.31(8)
C(2)-C(1)-C(6)	102.17(7)	C(1)*-C(1)-H(1)	110.4(7)
C(2)-C(1)-H(1)	108.8(7)	C(6)-C(1)-H(1)	108.1(7)
C(7)-C(2)-C(3)	101.11(7)	C(7)-C(2)-C(1)	102.49(7)
C(3)-C(2)-C(1)	107.83(7)	C(7)-C(2)-H(2)	116.3(7)
C(3)-C(2)-H(2)	112.7(7)	C(1)-C(2)-H(2)	115.0(7)
C(2)-C(3)-C(4)	103.31(7)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.8(9)
C(4)-C(3)-H(3A)	112.5(8)	C(2)-C(3)-H(3B)	109.8(8)
C(4)-C(3)-H(3B)	112.1(8)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.3(11)
C(5)-C(4)-C(3)	103.04(7)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.6(8)
C(3)-C(4)-H(4A)	111.4(8)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.5(7)
C(3)-C(4)-H(4B)	112.8(7)	H(4A)-C(4)-H(4B)	106.6(12)
C(7)-C(5)-C(6)	101.25(7)	C(7)-C(5)-C(4)	101.67(7)
C(6)-C(5)-C(4)	108.22(8)	C(7)-C(5)-H(5)	116.1(8)
C(6)-C(5)-H(5)	115.9(8)	C(4)-C(5)-H(5)	112.2(8)
C(5)-C(6)-C(1)	103.84(7)	C(5)-C(6)-H(6A)	111.7(8)
C(1)-C(6)-H(6A)	110.0(8)	C(5)-C(6)-H(6B)	111.6(8)
C(1)-C(6)-H(6B)	113.6(7)	H(6A)-C(6)-H(6B)	106.2(11)
C(5)-C(7)-C(2)	94.49(7)	C(5)-C(7)-H(7A)	113.2(7)
C(2)-C(7)-H(7A)	115.2(7)	C(5)-C(7)-H(7B)	113.9(7)
C(2)-C(7)-H(7B)	113.2(7)	H(7A)-C(7)-H(7B)	106.8(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: * -x,-y+1,-z

• Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.013(1)	0.013(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(2)	0.015(1)	0.015(1)	0.014(1)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C(3)	0.019(1)	0.018(1)	0.019(1)	0.003(1)	-0.002(1)	0.002(1)
C(4)	0.016(1)	0.025(1)	0.021(1)	0.003(1)	-0.004(1)	0.000(1)
C(5)	0.019(1)	0.020(1)	0.014(1)	-0.001(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
C(6)	0.017(1)	0.015(1)	0.016(1)	0.001(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
C(7)	0.018(1)	0.022(1)	0.013(1)	0.001(1)	0.000(1)	-0.002(1)

• Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	0.195(2)	0.4374(12)	-0.0471(13)	0.019(3)
H(2)	-0.024(2)	0.2969(11)	0.1404(15)	0.019(3)
H(3A)	0.365(2)	0.2675(14)	0.0926(16)	0.027(3)
H(3B)	0.294(2)	0.2114(13)	0.2571(16)	0.030(3)
H(4A)	0.497(2)	0.3817(14)	0.3769(18)	0.032(3)
H(4B)	0.564(2)	0.4415(12)	0.2139(15)	0.024(3)
H(5)	0.325(2)	0.5985(13)	0.3651(16)	0.030(3)
H(6A)	0.146(2)	0.6798(13)	0.1251(15)	0.025(3)
H(6B)	0.368(2)	0.6169(14)	0.0739(15)	0.022(3)
H(7A)	-0.052(2)	0.5146(13)	0.3077(15)	0.030(3)
H(7B)	0.0805(19)	0.3955(14)	0.4024(14)	0.025(3)

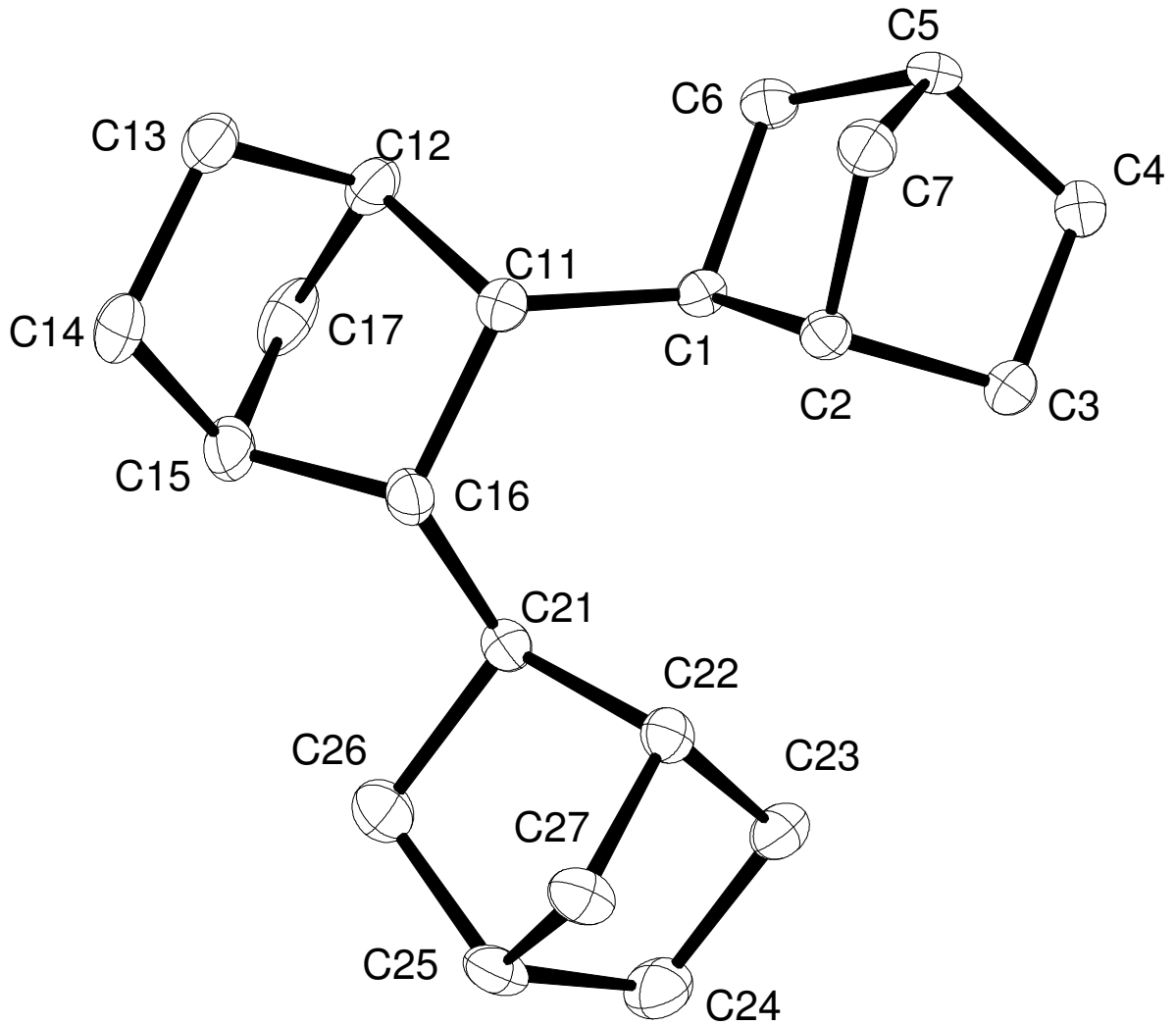
meso,meso-verknüpfter Norbornen-Hydrotrimer (ONB2):

Abb. 8-26 Kristallstruktur des meso,meso-Verknüpften Norbornen-Hydrotrimeren

- Crystal data and structure refinement.

Identification code	4406	
Empirical formula	$C_{21}H_{32}$	
Color	colorless	
Formula weight	$284.47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$, (no. 14)	
Unit cell dimensions	$a = 5.99050(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.4763(2) \text{ \AA}$	$\beta = 93.9950(10)^\circ$.
	$c = 28.8276(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1632.50(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.157 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.064 mm^{-1}	
F(000)	632 e	
Crystal size	$0.20 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	2.26 to 27.48° .	
Index ranges	$-7 \leq h \leq 7$, $-12 \leq k \leq 12$, $-37 \leq l \leq 36$	
Reflections collected	17323	
Independent reflections	3732 [$R_{\text{int}} = 0.0929$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2301	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Psi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3732 / 0 / 318	
Goodness-of-fit on F^2	1.019	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0660$	$wR^2 = 0.1332$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1265$	$wR^2 = 0.1584$
Largest diff. peak and hole	0.230 and $-0.257 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

- Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.3154(3)	0.4403(2)	0.3667(1)	0.014(1)
C(2)	0.5140(3)	0.4480(2)	0.4043(1)	0.016(1)
C(3)	0.4441(4)	0.3741(2)	0.4484(1)	0.019(1)
C(4)	0.4284(4)	0.2167(2)	0.4330(1)	0.022(1)
C(5)	0.5105(4)	0.2189(2)	0.3835(1)	0.018(1)
C(6)	0.3303(4)	0.2837(2)	0.3501(1)	0.018(1)
C(7)	0.6806(4)	0.3397(2)	0.3869(1)	0.021(1)
C(11)	0.3301(3)	0.5530(2)	0.3286(1)	0.015(1)
C(12)	0.2182(4)	0.5158(3)	0.2798(1)	0.020(1)
C(13)	0.3421(4)	0.5969(3)	0.2434(1)	0.022(1)
C(14)	0.2805(5)	0.7523(3)	0.2533(1)	0.029(1)
C(15)	0.1086(4)	0.7388(3)	0.2905(1)	0.026(1)
C(16)	0.2283(4)	0.7052(2)	0.3383(1)	0.018(1)
C(17)	-0.0020(4)	0.5977(3)	0.2778(1)	0.026(1)
C(21)	0.0655(4)	0.7189(2)	0.3775(1)	0.018(1)
C(22)	0.1739(4)	0.7200(2)	0.4279(1)	0.017(1)
C(23)	-0.0080(4)	0.6869(3)	0.4611(1)	0.020(1)
C(24)	-0.1585(4)	0.8198(3)	0.4578(1)	0.026(1)
C(25)	-0.0340(4)	0.9177(2)	0.4254(1)	0.022(1)
C(26)	-0.0647(4)	0.8630(3)	0.3757(1)	0.024(1)
C(27)	0.2107(4)	0.8784(2)	0.4376(1)	0.023(1)

• Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(11)	1.539(3)	C(1)-C(2)	1.553(3)
C(1)-C(6)	1.564(3)	C(2)-C(3)	1.535(3)
C(2)-C(7)	1.540(3)	C(3)-C(4)	1.556(3)
C(4)-C(5)	1.540(3)	C(5)-C(6)	1.525(3)
C(5)-C(7)	1.531(3)	C(11)-C(12)	1.557(3)
C(11)-C(16)	1.598(3)	C(12)-C(17)	1.528(3)
C(12)-C(13)	1.535(3)	C(13)-C(14)	1.549(3)
C(14)-C(15)	1.542(3)	C(15)-C(17)	1.524(4)
C(15)-C(16)	1.541(3)	C(16)-C(21)	1.549(3)
C(21)-C(22)	1.550(3)	C(21)-C(26)	1.572(3)
C(22)-C(23)	1.532(3)	C(22)-C(27)	1.539(3)
C(23)-C(24)	1.548(3)	C(24)-C(25)	1.546(3)
C(25)-C(26)	1.523(3)	C(25)-C(27)	1.530(3)
C(11)-C(1)-C(2)	112.65(17)	C(11)-C(1)-C(6)	115.61(17)
C(2)-C(1)-C(6)	101.58(17)	C(3)-C(2)-C(7)	100.68(17)
C(3)-C(2)-C(1)	108.37(17)	C(7)-C(2)-C(1)	102.98(17)
C(2)-C(3)-C(4)	102.48(17)	C(5)-C(4)-C(3)	103.52(18)
C(6)-C(5)-C(7)	100.23(18)	C(6)-C(5)-C(4)	109.45(18)
C(7)-C(5)-C(4)	101.89(18)	C(5)-C(6)-C(1)	103.96(17)
C(5)-C(7)-C(2)	94.31(16)	C(1)-C(11)-C(12)	116.46(18)
C(1)-C(11)-C(16)	117.44(17)	C(12)-C(11)-C(16)	102.45(17)
C(17)-C(12)-C(13)	100.20(19)	C(17)-C(12)-C(11)	103.61(18)
C(13)-C(12)-C(11)	107.88(18)	C(12)-C(13)-C(14)	102.51(18)
C(15)-C(14)-C(13)	103.2(2)	C(17)-C(15)-C(16)	101.54(19)
C(17)-C(15)-C(14)	101.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	110.2(2)
C(15)-C(16)-C(21)	110.96(17)	C(15)-C(16)-C(11)	101.00(17)
C(21)-C(16)-C(11)	118.01(17)	C(15)-C(17)-C(12)	94.43(18)
C(16)-C(21)-C(22)	116.19(18)	C(16)-C(21)-C(26)	112.64(18)
C(22)-C(21)-C(26)	101.46(17)	C(23)-C(22)-C(27)	100.70(18)
C(23)-C(22)-C(21)	108.36(17)	C(27)-C(22)-C(21)	102.86(18)
C(22)-C(23)-C(24)	103.40(19)	C(25)-C(24)-C(23)	102.80(18)
C(26)-C(25)-C(27)	100.62(18)	C(26)-C(25)-C(24)	109.5(2)
C(27)-C(25)-C(24)	102.10(19)	C(25)-C(26)-C(21)	103.76(18)
C(25)-C(27)-C(22)	94.19(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.013(1)	0.015(1)	0.013(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(2)	0.016(1)	0.015(1)	0.015(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C(3)	0.022(1)	0.019(1)	0.015(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(4)	0.032(1)	0.018(1)	0.017(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(5)	0.024(1)	0.013(1)	0.017(1)	-0.003(1)	0.004(1)	0.003(1)
C(6)	0.021(1)	0.016(1)	0.017(1)	-0.003(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C(7)	0.018(1)	0.024(1)	0.020(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.005(1)
C(11)	0.013(1)	0.017(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C(12)	0.024(1)	0.022(1)	0.014(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.003(1)
C(13)	0.024(1)	0.027(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.004(1)
C(14)	0.040(2)	0.029(2)	0.018(1)	0.008(1)	0.010(1)	0.003(1)
C(15)	0.027(1)	0.030(2)	0.020(1)	0.008(1)	0.006(1)	0.013(1)
C(16)	0.019(1)	0.016(1)	0.018(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.001(1)
C(17)	0.016(1)	0.046(2)	0.015(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(21)	0.021(1)	0.015(1)	0.017(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.003(1)
C(22)	0.016(1)	0.018(1)	0.017(1)	0.000(1)	-0.003(1)	0.002(1)
C(23)	0.021(1)	0.025(1)	0.016(1)	-0.001(1)	0.003(1)	0.001(1)
C(24)	0.025(1)	0.031(2)	0.023(1)	-0.002(1)	0.006(1)	0.004(1)
C(25)	0.022(1)	0.016(1)	0.027(1)	-0.004(1)	0.000(1)	0.006(1)
C(26)	0.022(1)	0.024(1)	0.026(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.007(1)
C(27)	0.022(1)	0.018(1)	0.027(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	0.001(1)

- Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	0.181(3)	0.453(2)	0.3831(7)	0.012(5)
H(2)	0.571(3)	0.543(2)	0.4091(7)	0.007(5)
H(3A)	0.561(4)	0.384(2)	0.4749(8)	0.021(6)
H(3B)	0.298(4)	0.409(2)	0.4586(8)	0.025(6)
H(4A)	0.271(4)	0.178(3)	0.4336(9)	0.033(7)
H(4B)	0.526(4)	0.154(3)	0.4533(8)	0.026(6)
H(5)	0.565(4)	0.129(3)	0.3731(8)	0.029(7)
H(6A)	0.382(4)	0.276(2)	0.3182(9)	0.025(6)
H(6B)	0.184(4)	0.232(2)	0.3504(8)	0.026(6)
H(7A)	0.735(4)	0.365(2)	0.3553(8)	0.025(6)
H(7B)	0.814(4)	0.322(2)	0.4103(8)	0.026(6)
H(11)	0.496(4)	0.568(2)	0.3253(7)	0.021(6)
H(12)	0.207(4)	0.414(3)	0.2732(8)	0.022(6)
H(13A)	0.508(4)	0.578(3)	0.2457(8)	0.031(7)
H(13B)	0.289(4)	0.568(3)	0.2133(9)	0.029(7)
H(14A)	0.218(4)	0.800(3)	0.2250(11)	0.044(8)
H(14B)	0.418(5)	0.803(3)	0.2655(10)	0.043(8)
H(15)	0.008(4)	0.821(3)	0.2907(9)	0.037(7)
H(16)	0.353(4)	0.773(2)	0.3444(8)	0.021(6)
H(17A)	-0.082(4)	0.602(3)	0.2462(9)	0.031(7)
H(17B)	-0.110(4)	0.565(3)	0.3006(9)	0.033(7)
H(21)	-0.043(4)	0.635(2)	0.3757(7)	0.020(6)
H(22)	0.307(4)	0.658(2)	0.4335(8)	0.020(6)
H(23A)	-0.089(4)	0.598(3)	0.4527(8)	0.028(7)
H(23B)	0.059(4)	0.676(3)	0.4925(9)	0.029(7)
H(24A)	-0.318(4)	0.795(2)	0.4431(8)	0.029(7)
H(24B)	-0.166(4)	0.864(3)	0.4898(9)	0.033(7)
H(25)	-0.072(3)	1.017(2)	0.4279(7)	0.017(6)
H(26A)	0.005(4)	0.935(3)	0.3549(9)	0.039(7)
H(26B)	-0.223(4)	0.849(2)	0.3674(7)	0.017(6)
H(27A)	0.313(4)	0.924(2)	0.4130(8)	0.026(6)
H(27B)	0.259(4)	0.897(3)	0.4721(9)	0.040(7)

meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpfter Norbornen-Hydrotetramer (ONB1):
Aufgrund von Fehlordnungen wurde keine Kristallstruktur erhalten.

meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpfter Norbornen-Hydropentamer (ONB1):

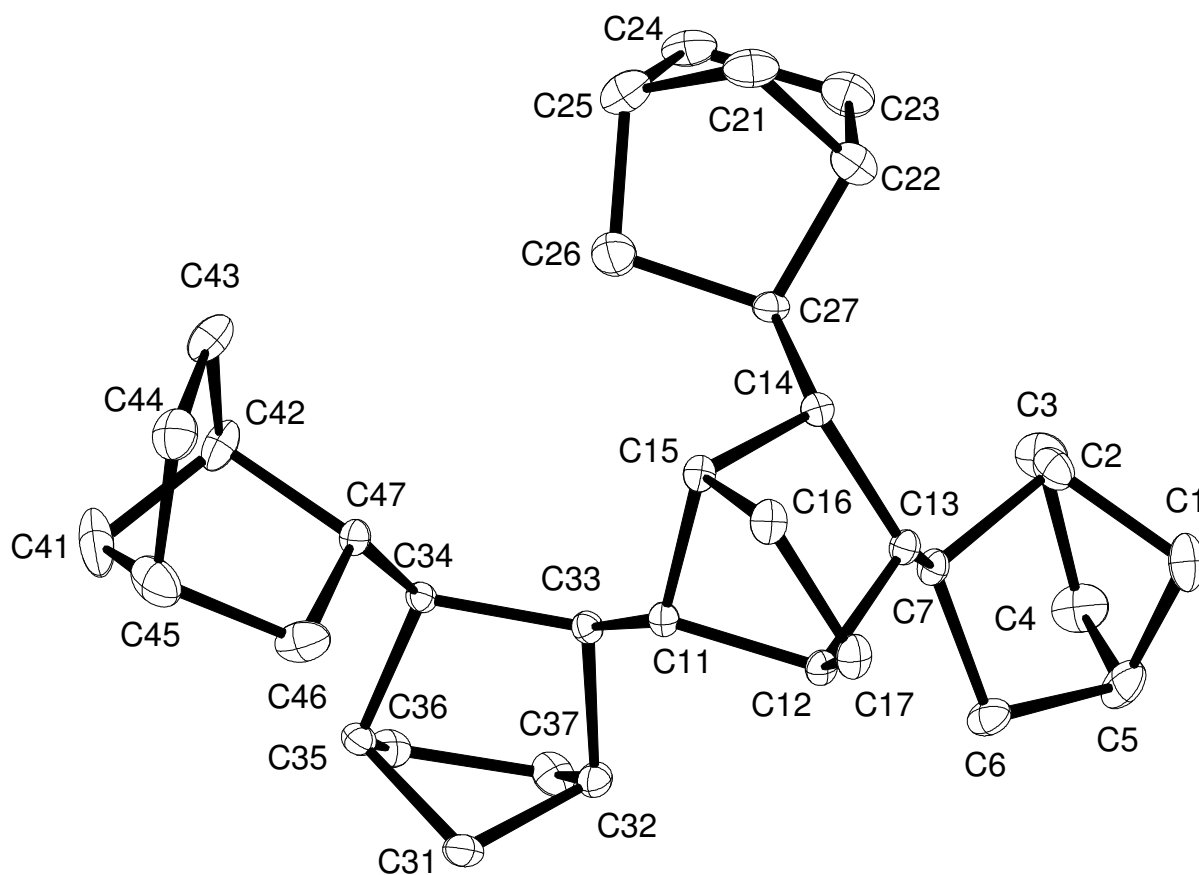


Abb. 8-27 Kristallstruktur des gefundenen meso- und 2-exo,7'-syn-verknüpften Norbornen-Hydropentameren

- Crystal data and structure refinement.

Identification code	4444	
Empirical formula	$C_{35}H_{52}$	
Color	colorless	
Formula weight	472.77 $g \cdot mol^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2₁/c, (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 10.52540(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 19.4137(2) Å	$\beta = 110.56^\circ$.
	c = 13.90550(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2660.42(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.180 $Mg \cdot m^{-3}$	
Absorption coefficient	0.065 mm^{-1}	
F(000)	1048 e	
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.08 mm^3	
θ range for data collection	4.14 to 31.62°.	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -28 \leq k \leq 28, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	66040	
Independent reflections	8897 [$R_{int} = 0.0891$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	7097	
Completeness to $\theta = 31.62^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	1.00 and 0.98	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8897 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on F^2	0.639	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0636$	$wR^2 = 0.1835$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0829$	$wR^2 = 0.2110$
Largest diff. peak and hole	1.062 and -0.389 $e \cdot \text{Å}^{-3}$	

- Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.6427(2)	0.4526(1)	0.2661(1)	0.022(1)
C(2)	0.5035(2)	0.4635(1)	0.2761(1)	0.016(1)
C(3)	0.4788(2)	0.5400(1)	0.2463(1)	0.020(1)
C(4)	0.5334(2)	0.5464(1)	0.1557(1)	0.022(1)
C(5)	0.5946(2)	0.4747(1)	0.1526(1)	0.020(1)
C(6)	0.4794(2)	0.4229(1)	0.1060(1)	0.015(1)
C(7)	0.4081(1)	0.4194(1)	0.1871(1)	0.010(1)
C(11)	0.1784(1)	0.2900(1)	0.1137(1)	0.009(1)
C(12)	0.3338(1)	0.2911(1)	0.1375(1)	0.010(1)
C(13)	0.3896(1)	0.3464(1)	0.2227(1)	0.010(1)
C(14)	0.2909(1)	0.3384(1)	0.2867(1)	0.010(1)
C(15)	0.1960(1)	0.2795(1)	0.2282(1)	0.010(1)
C(16)	0.2776(2)	0.2119(1)	0.2510(1)	0.013(1)
C(17)	0.3738(1)	0.2199(1)	0.1883(1)	0.014(1)
C(21)	0.1773(2)	0.3935(1)	0.4650(1)	0.020(1)
C(22)	0.2817(2)	0.4262(1)	0.4239(1)	0.019(1)
C(23)	0.2560(2)	0.5033(1)	0.4332(1)	0.022(1)
C(24)	0.0995(2)	0.5066(1)	0.4058(1)	0.019(1)
C(25)	0.0558(2)	0.4313(1)	0.3875(1)	0.021(1)
C(26)	0.0681(2)	0.4072(1)	0.2863(1)	0.021(1)
C(27)	0.2240(1)	0.4056(1)	0.3083(1)	0.011(1)
C(31)	0.0130(2)	0.3155(1)	-0.1231(1)	0.013(1)
C(32)	0.1220(1)	0.3622(1)	-0.0497(1)	0.012(1)
C(33)	0.0977(1)	0.3517(1)	0.0534(1)	0.010(1)
C(34)	-0.0627(1)	0.3467(1)	0.0162(1)	0.009(1)
C(35)	-0.1050(1)	0.3510(1)	-0.1023(1)	0.011(1)
C(36)	-0.0860(2)	0.4259(1)	-0.1310(1)	0.015(1)
C(37)	0.0712(2)	0.4339(1)	-0.0931(1)	0.016(1)
C(41)	-0.3654(2)	0.2672(1)	-0.0283(2)	0.029(1)
C(42)	-0.2657(2)	0.3036(1)	0.0646(1)	0.017(1)
C(43)	-0.2819(2)	0.2598(1)	0.1516(1)	0.020(1)
C(44)	-0.2922(2)	0.1854(1)	0.1084(1)	0.020(1)
C(45)	-0.2937(2)	0.1969(1)	-0.0013(1)	0.024(1)
C(46)	-0.1501(2)	0.2159(1)	0.0028(1)	0.020(1)

Anhang

C(47) -0.1242(1) 0.2870(1) 0.0590(1) 0.011(1)

• Bond lengths [Å] and angles [°]:

C(1)-C(2)	1.534(2)	C(1)-C(5)	1.539(3)
C(2)-C(3)	1.538(2)	C(2)-C(7)	1.550(2)
C(3)-C(4)	1.562(2)	C(4)-C(5)	1.541(2)
C(5)-C(6)	1.532(2)	C(6)-C(7)	1.561(2)
C(7)-C(13)	1.5360(19)	C(11)-C(33)	1.5353(19)
C(11)-C(12)	1.5501(19)	C(11)-C(15)	1.5515(19)
C(12)-C(17)	1.5421(19)	C(12)-C(13)	1.5535(19)
C(13)-C(14)	1.5960(19)	C(14)-C(15)	1.5479(19)
C(14)-C(27)	1.5610(19)	C(15)-C(16)	1.5390(19)
C(16)-C(17)	1.558(2)	C(21)-C(25)	1.538(2)
C(21)-C(22)	1.542(2)	C(22)-C(23)	1.534(2)
C(22)-C(27)	1.559(2)	C(23)-C(24)	1.557(3)
C(24)-C(25)	1.528(2)	C(25)-C(26)	1.531(2)
C(26)-C(27)	1.560(2)	C(31)-C(32)	1.535(2)
C(31)-C(35)	1.535(2)	C(32)-C(37)	1.537(2)
C(32)-C(33)	1.5563(19)	C(33)-C(34)	1.5848(19)
C(34)-C(47)	1.5454(19)	C(34)-C(35)	1.5512(19)
C(35)-C(36)	1.541(2)	C(36)-C(37)	1.557(2)
C(41)-C(42)	1.522(3)	C(41)-C(45)	1.540(3)
C(42)-C(43)	1.537(2)	C(42)-C(47)	1.552(2)
C(43)-C(44)	1.554(2)	C(44)-C(45)	1.537(2)
C(45)-C(46)	1.537(2)	C(46)-C(47)	1.562(2)

Anhang

C(2)-C(1)-C(5)	94.26(12)	C(1)-C(2)-C(3)	100.67(13)
C(1)-C(2)-C(7)	102.87(12)	C(3)-C(2)-C(7)	108.50(12)
C(2)-C(3)-C(4)	102.69(13)	C(5)-C(4)-C(3)	103.03(13)
C(6)-C(5)-C(1)	100.24(12)	C(6)-C(5)-C(4)	109.15(14)
C(1)-C(5)-C(4)	102.33(14)	C(5)-C(6)-C(7)	103.47(12)
C(13)-C(7)-C(2)	111.89(11)	C(13)-C(7)-C(6)	114.89(11)
C(2)-C(7)-C(6)	102.19(11)	C(33)-C(11)-C(12)	116.54(11)
C(33)-C(11)-C(15)	120.45(11)	C(12)-C(11)-C(15)	92.64(10)
C(17)-C(12)-C(11)	100.61(11)	C(17)-C(12)-C(13)	107.51(11)
C(11)-C(12)-C(13)	105.08(10)	C(7)-C(13)-C(12)	116.68(11)
C(7)-C(13)-C(14)	116.76(11)	C(12)-C(13)-C(14)	102.24(10)
C(15)-C(14)-C(27)	117.86(11)	C(15)-C(14)-C(13)	101.84(10)
C(27)-C(14)-C(13)	116.83(11)	C(16)-C(15)-C(14)	108.09(11)
C(16)-C(15)-C(11)	100.36(11)	C(14)-C(15)-C(11)	105.33(10)
C(15)-C(16)-C(17)	103.09(11)	C(12)-C(17)-C(16)	102.62(11)
C(25)-C(21)-C(22)	93.95(12)	C(23)-C(22)-C(21)	101.65(14)
C(23)-C(22)-C(27)	108.69(13)	C(21)-C(22)-C(27)	101.90(13)
C(22)-C(23)-C(24)	102.85(13)	C(25)-C(24)-C(23)	103.40(13)
C(24)-C(25)-C(26)	109.15(14)	C(24)-C(25)-C(21)	102.29(14)
C(26)-C(25)-C(21)	100.38(13)	C(25)-C(26)-C(27)	104.39(13)
C(22)-C(27)-C(26)	101.47(12)	C(22)-C(27)-C(14)	111.97(11)
C(26)-C(27)-C(14)	119.51(12)	C(32)-C(31)-C(35)	94.30(11)
C(31)-C(32)-C(37)	101.45(11)	C(31)-C(32)-C(33)	102.02(11)
C(37)-C(32)-C(33)	109.45(12)	C(11)-C(33)-C(32)	111.51(11)
C(11)-C(33)-C(34)	116.93(11)	C(32)-C(33)-C(34)	102.04(10)
C(47)-C(34)-C(35)	116.46(11)	C(47)-C(34)-C(33)	117.53(11)
C(35)-C(34)-C(33)	102.66(10)	C(31)-C(35)-C(36)	100.82(11)
C(31)-C(35)-C(34)	103.09(11)	C(36)-C(35)-C(34)	108.12(11)
C(35)-C(36)-C(37)	103.02(11)	C(32)-C(37)-C(36)	103.01(12)
C(42)-C(41)-C(45)	94.12(13)	C(41)-C(42)-C(43)	100.19(13)
C(41)-C(42)-C(47)	104.39(14)	C(43)-C(42)-C(47)	107.36(12)
C(42)-C(43)-C(44)	102.80(13)	C(45)-C(44)-C(43)	102.93(13)
C(44)-C(45)-C(46)	109.30(14)	C(44)-C(45)-C(41)	101.77(15)
C(46)-C(45)-C(41)	100.86(14)	C(45)-C(46)-C(47)	103.12(13)
C(34)-C(47)-C(42)	113.70(11)	C(34)-C(47)-C(46)	119.62(12)
C(42)-C(47)-C(46)	101.95(12)		

• Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.013(1)	0.021(1)	0.027(1)	0.000(1)	0.002(1)	-0.006(1)
C(2)	0.018(1)	0.013(1)	0.015(1)	-0.002(1)	0.004(1)	-0.005(1)
C(3)	0.027(1)	0.012(1)	0.023(1)	-0.003(1)	0.011(1)	-0.006(1)
C(4)	0.031(1)	0.013(1)	0.027(1)	-0.001(1)	0.016(1)	-0.007(1)
C(5)	0.018(1)	0.017(1)	0.030(1)	-0.002(1)	0.015(1)	-0.006(1)
C(6)	0.018(1)	0.014(1)	0.019(1)	-0.002(1)	0.011(1)	-0.004(1)
C(7)	0.010(1)	0.009(1)	0.013(1)	0.000(1)	0.004(1)	-0.001(1)
C(11)	0.009(1)	0.008(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.000(1)
C(12)	0.009(1)	0.008(1)	0.012(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.002(1)
C(13)	0.009(1)	0.009(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.000(1)
C(14)	0.010(1)	0.009(1)	0.010(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.000(1)
C(15)	0.010(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.002(1)	0.003(1)	0.000(1)
C(16)	0.013(1)	0.009(1)	0.017(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.001(1)
C(17)	0.011(1)	0.010(1)	0.019(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.002(1)
C(21)	0.029(1)	0.020(1)	0.015(1)	0.004(1)	0.012(1)	0.002(1)
C(22)	0.021(1)	0.019(1)	0.015(1)	-0.002(1)	0.004(1)	0.000(1)
C(23)	0.028(1)	0.019(1)	0.020(1)	-0.004(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C(24)	0.028(1)	0.016(1)	0.020(1)	-0.003(1)	0.014(1)	0.001(1)
C(25)	0.022(1)	0.020(1)	0.026(1)	0.000(1)	0.015(1)	0.000(1)
C(26)	0.019(1)	0.023(1)	0.020(1)	-0.005(1)	0.005(1)	0.003(1)
C(27)	0.013(1)	0.012(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.005(1)	0.001(1)
C(31)	0.016(1)	0.014(1)	0.010(1)	-0.001(1)	0.005(1)	0.002(1)
C(32)	0.011(1)	0.015(1)	0.011(1)	0.002(1)	0.004(1)	0.001(1)
C(33)	0.009(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.000(1)
C(34)	0.009(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.002(1)
C(35)	0.012(1)	0.013(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.001(1)
C(36)	0.017(1)	0.014(1)	0.012(1)	0.003(1)	0.005(1)	0.004(1)
C(37)	0.019(1)	0.015(1)	0.013(1)	0.004(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C(41)	0.014(1)	0.039(1)	0.025(1)	0.013(1)	-0.003(1)	-0.007(1)
C(42)	0.011(1)	0.017(1)	0.025(1)	0.006(1)	0.008(1)	0.003(1)
C(43)	0.017(1)	0.020(1)	0.026(1)	0.004(1)	0.013(1)	0.001(1)
C(44)	0.019(1)	0.019(1)	0.024(1)	0.004(1)	0.008(1)	-0.003(1)
C(45)	0.027(1)	0.024(1)	0.019(1)	-0.003(1)	0.006(1)	-0.013(1)
C(46)	0.029(1)	0.013(1)	0.025(1)	-0.005(1)	0.016(1)	-0.006(1)
C(47)	0.009(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.001(1)

8.2.2.2 Katalysatorsystem $\text{PhMeC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

rac-Hydrodimer (ONB6):

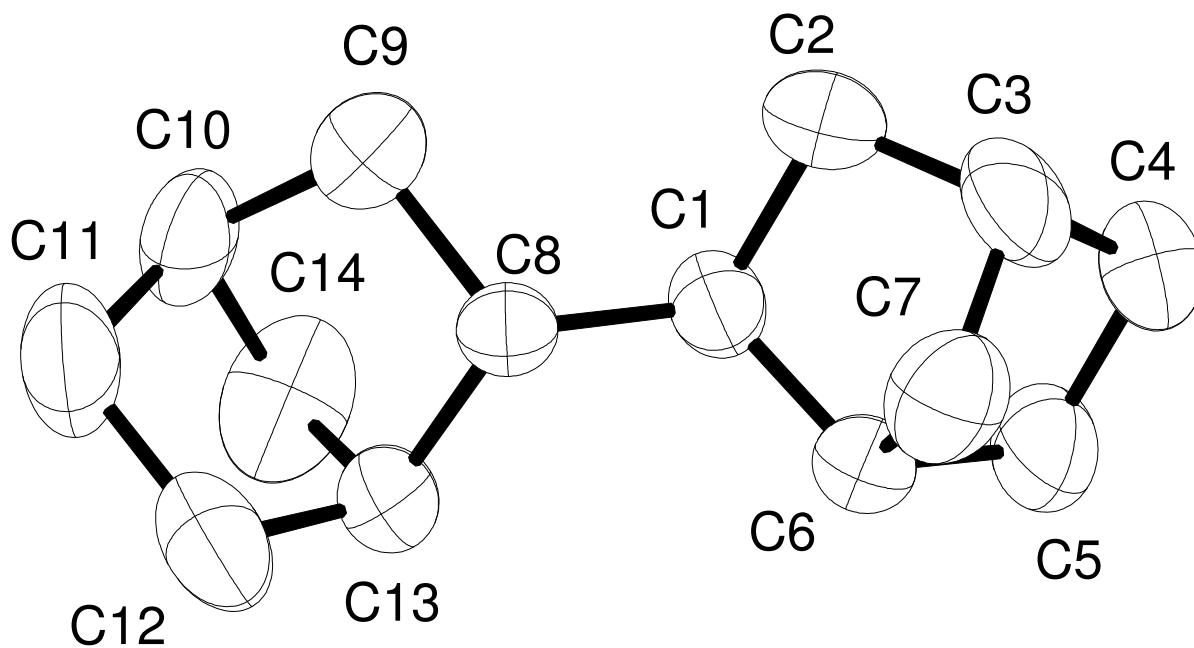


Abb. 8-28 Kristallstruktur des rac-Norbornen-Hydrodimeren (isoliert aus ONB6); da die Verbindung bei Raumtemperatur flüssig ist, musste der Einkristall in einer Glaskapillare durch Zonenschmelzen mit einem IR-Laser gezüchtet werden

- Crystal data and structure refinement:

Identification code	4552	
Empirical formula	$C_{14}H_{22}$	
Color	colourless	
Formula weight	$190.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	243 K	
Wavelength	1.54178 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2₁/m, (no. 11)	
Unit cell dimensions	$a = 6.3249(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.6167(6) \text{ \AA}$	$\beta = 102.604(3)^\circ$.
	$c = 10.0253(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$595.09(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.062 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.428 mm^{-1}	
F(000)	212 e	
Crystal size	$0.5 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	6.45 to 62.29° .	
Index ranges	$-6 \leq h \leq 7$, $-11 \leq k \leq 6$, $-11 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	2586	
Independent reflections	885 [$R_{\text{int}} = 0.0275$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	802	
Completeness to $\theta = 62.29^\circ$	87.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	885 / 0 / 116	
Goodness-of-fit on F^2	1.152	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0895$	$wR^2 = 0.2513$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0944$	$wR^2 = 0.2565$
Extinction coefficient	$0.009(4)$	
Largest diff. peak and hole	0.214 and $-0.282 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

- Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2): U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.3003(8)	0.2827(6)	1.0195(4)	0.052(2)
C(2)	0.4390(7)	0.2500	0.9119(4)	0.072(1)
C(3)	0.2773(12)	0.1966(7)	0.7910(6)	0.078(2)
C(4)	0.1263(13)	0.3141(8)	0.7262(7)	0.087(2)
C(5)	-0.0086(12)	0.3383(10)	0.8316(7)	0.082(2)
C(6)	0.0791(6)	0.2500	0.9438(4)	0.074(1)
C(7)	0.1344(13)	0.1143(7)	0.8597(8)	0.079(2)
C(8)	0.3889(7)	0.2165(4)	1.1565(4)	0.044(2)
C(9)	0.6249(7)	0.2500	1.2233(4)	0.072(1)
C(10)	0.6113(11)	0.3126(6)	1.3662(7)	0.072(2)
C(11)	0.5712(14)	0.1890(8)	1.4511(7)	0.091(2)
C(12)	0.332(3)	0.1487(18)	1.3806(11)	0.110(5)
C(13)	0.2708(7)	0.2500	1.2694(4)	0.077(2)
C(14)	0.391(2)	0.3779(11)	1.3363(12)	0.093(3)

- Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$]:

C(1)-C(1)*	0.629(11)	C(1)-C(8)*	1.366(6)
C(1)-C(6)	1.473(6)	C(1)-C(8)	1.507(6)
C(1)-C(2)	1.563(6)	C(1)-C(7)*	1.979(8)
C(1)-H(1)	0.986(5)	C(2)-C(3)	1.496(8)
C(2)-C(3)*	1.496(8)	C(2)-C(1)*	1.563(6)
C(2)-H(2A)	0.945(2)	C(2)-H(2B)	0.975(3)
C(3)-C(3)*	1.026(13)	C(3)-C(4)*	1.037(8)
C(3)-C(7)	1.480(9)	C(3)-C(4)	1.530(9)
C(3)-C(5)*	1.967(9)	C(3)-H(3)	0.965(5)
C(4)-C(3)*	1.037(8)	C(4)-C(4)*	1.233(15)
C(4)-C(7)*	1.496(10)	C(4)-C(5)	1.514(9)
C(4)-H(4A)	0.969(7)	C(4)-H(4B)	0.957(7)
C(5)-C(7)*	0.997(9)	C(5)-C(6)	1.422(7)
C(5)-C(5)*	1.699(18)	C(5)-C(3)*	1.967(9)
C(5)-H(5A)	0.948(9)	C(5)-H(5B)	0.992(9)

Anhang

C(6)-C(5)*	1.422(7)	C(6)-C(1)*	1.473(6)
C(6)-C(7)	1.633(8)	C(6)-C(7)*	1.633(8)
C(6)-H(6)	0.978(3)	C(7)-C(5)*	0.997(9)
C(7)-C(4)*	1.496(10)	C(7)-C(1)*	1.979(9)
C(7)-H(7A)	0.977(8)	C(7)-H(7B)	0.966(7)
C(8)-C(8)*	0.644(8)	C(8)-C(1)*	1.366(6)
C(8)-C(13)	1.520(5)	C(8)-C(9)	1.531(6)
C(8)-C(14)*	2.016(11)	C(8)-H(8)	0.863(4)
C(9)-C(8)*	1.531(6)	C(9)-C(10)	1.573(8)
C(9)-C(10)*	1.573(8)	C(9)-H(9A)	0.924(2)
C(9)-H(9B)	0.999(3)	C(10)-C(11)*	0.940(8)
C(10)-C(10)*	1.203(12)	C(10)-C(14)	1.496(13)
C(10)-C(11)	1.515(8)	C(10)-C(12)*	1.841(16)
C(10)-H(10)	1.003(6)	C(11)-C(10)*	0.940(8)
C(11)-C(11)*	1.174(15)	C(11)-C(14)*	1.569(15)
C(11)-C(12)	1.571(17)	C(11)-H(11A)	0.956(7)
C(11)-H(11B)	0.985(8)	C(12)-C(14)*	0.689(15)
C(12)-C(13)	1.468(16)	C(12)-C(10)*	1.841(16)
C(12)-C(12)*	1.95(3)	C(12)-H(12A)	0.904(16)
C(12)-H(12B)	0.929(10)	C(13)-C(12)*	1.468(16)
C(13)-C(8)*	1.520(5)	C(13)-C(14)	1.523(12)
C(13)-C(14)*	1.523(12)	C(13)-H(13)	0.955(4)
C(14)-C(12)*	0.689(15)	C(14)-C(11)*	1.569(15)
C(14)-C(8)*	2.015(11)	C(14)-H(14A)	1.057(11)
C(14)-H(14B)	0.888(11)		
C(1)*-C(1)-C(8)*	90.3(3)	C(1)*-C(1)-C(6)	77.7(2)
C(8)*-C(1)-C(6)	130.9(4)	C(1)*-C(1)-C(8)	65.0(2)
C(8)*-C(1)-C(8)	25.3(3)	C(6)-C(1)-C(8)	120.1(4)
C(1)*-C(1)-C(2)	78.4(2)	C(8)*-C(1)-C(2)	121.8(4)
C(6)-C(1)-C(2)	102.4(3)	C(8)-C(1)-C(2)	113.0(4)
C(1)*-C(1)-C(7)*	120.1(3)	C(8)*-C(1)-C(7)*	147.2(5)
C(6)-C(1)-C(7)*	54.1(3)	C(8)-C(1)-C(7)*	167.3(4)
C(2)-C(1)-C(7)*	79.6(3)	C(1)*-C(1)-H(1)	175.3(2)
C(8)*-C(1)-H(1)	85.1(4)	C(6)-C(1)-H(1)	104.7(4)
C(8)-C(1)-H(1)	110.3(4)	C(2)-C(1)-H(1)	104.9(3)
C(7)*-C(1)-H(1)	64.3(3)	C(3)-C(2)-C(3)*	40.1(5)
C(3)-C(2)-C(1)	104.0(4)	C(3)*-C(2)-C(1)	95.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)*	95.9(3)	C(3)*-C(2)-C(1)*	104.0(4)

Anhang

C(1)-C(2)-C(1)*	23.2(4)	C(3)-C(2)-H(2A)	111.7(4)
C(3)*-C(2)-H(2A)	79.4(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	112.4(3)
C(1)*-C(2)-H(2A)	134.9(3)	C(3)-C(2)-H(2B)	107.9(3)
C(3)*-C(2)-H(2B)	144.4(4)	C(1)-C(2)-H(2B)	110.2(4)
C(1)*-C(2)-H(2B)	92.7(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	110.5(4)
C(3)*-C(3)-C(4)*	95.7(6)	C(3)*-C(3)-C(7)	122.4(4)
C(4)*-C(3)-C(7)	70.5(6)	C(3)*-C(3)-C(2)	69.9(3)
C(4)*-C(3)-C(2)	156.3(6)	C(7)-C(3)-C(2)	100.7(5)
C(3)*-C(3)-C(4)	42.4(3)	C(4)*-C(3)-C(4)	53.3(7)
C(7)-C(3)-C(4)	101.8(5)	C(2)-C(3)-C(4)	110.1(5)
C(3)*-C(3)-C(5)*	99.8(3)	C(4)*-C(3)-C(5)*	49.4(5)
C(7)-C(3)-C(5)*	29.5(4)	C(2)-C(3)-C(5)*	112.8(4)
C(4)-C(3)-C(5)*	72.4(5)	C(3)*-C(3)-H(3)	119.8(4)
C(4)*-C(3)-H(3)	90.5(6)	C(7)-C(3)-H(3)	116.1(6)
C(2)-C(3)-H(3)	112.9(6)	C(4)-C(3)-H(3)	114.0(5)
C(5)*-C(3)-H(3)	127.2(6)	C(3)*-C(4)-C(4)*	84.3(6)
C(3)*-C(4)-C(7)*	68.8(6)	C(4)*-C(4)-C(7)*	117.4(4)
C(3)*-C(4)-C(5)	99.2(6)	C(4)*-C(4)-C(5)	98.9(4)
C(7)*-C(4)-C(5)	38.7(4)	C(3)*-C(4)-C(3)	41.9(6)
C(4)*-C(4)-C(3)	42.4(3)	C(7)*-C(4)-C(3)	93.7(4)
C(5)-C(4)-C(3)	102.2(5)	C(3)*-C(4)-H(4A)	140.6(9)
C(4)*-C(4)-H(4A)	70.3(4)	C(7)*-C(4)-H(4A)	149.9(8)
C(5)-C(4)-H(4A)	113.7(7)	C(3)-C(4)-H(4A)	107.3(7)
C(3)*-C(4)-H(4B)	73.3(6)	C(4)*-C(4)-H(4B)	143.5(5)
C(7)*-C(4)-H(4B)	81.2(6)	C(5)-C(4)-H(4B)	112.8(7)
C(3)-C(4)-H(4B)	110.1(6)	H(4A)-C(4)-H(4B)	110.3(6)
C(7)*-C(5)-C(6)	82.9(6)	C(7)*-C(5)-C(4)	69.7(6)
C(6)-C(5)-C(4)	106.2(5)	C(7)*-C(5)-C(5)*	117.2(6)
C(6)-C(5)-C(5)*	53.3(4)	C(4)-C(5)-C(5)*	81.1(4)
C(7)*-C(5)-C(3)*	47.0(5)	C(6)-C(5)-C(3)*	81.0(4)
C(4)-C(5)-C(3)*	31.3(3)	C(5)*-C(5)-C(3)*	80.2(3)
C(7)*-C(5)-H(5A)	60.7(8)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.5(6)
C(4)-C(5)-H(5A)	112.7(8)	C(5)*-C(5)-H(5A)	161.6(4)
C(3)*-C(5)-H(5A)	105.1(7)	C(7)*-C(5)-H(5B)	167.0(11)
C(6)-C(5)-H(5B)	108.9(7)	C(4)-C(5)-H(5B)	110.5(6)
C(5)*-C(5)-H(5B)	75.1(5)	C(3)*-C(5)-H(5B)	138.1(7)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.0(6)	C(5)*-C(6)-C(5)	73.4(8)
C(5)*-C(6)-C(1)	134.2(5)	C(5)-C(6)-C(1)	116.3(5)

Anhang

C(5)*-C(6)-C(1)*	116.3(5)	C(5)-C(6)-C(1)*	134.2(5)
C(1)-C(6)-C(1)*	24.7(4)	C(5)*-C(6)-C(7)	37.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	99.2(5)	C(1)-C(6)-C(7)	98.6(4)
C(1)*-C(6)-C(7)	79.0(4)	C(5)*-C(6)-C(7)*	99.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)*	37.3(3)	C(1)-C(6)-C(7)*	79.0(4)
C(1)*-C(6)-C(7)*	98.6(4)	C(7)-C(6)-C(7)*	106.1(6)
C(5)*-C(6)-H(6)	98.1(3)	C(5)-C(6)-H(6)	115.8(4)
C(1)-C(6)-H(6)	113.6(4)	C(1)*-C(6)-H(6)	107.2(3)
C(7)-C(6)-H(6)	110.6(3)	C(7)*-C(6)-H(6)	138.2(3)
C(5)*-C(7)-C(3)	103.4(8)	C(5)*-C(7)-C(4)*	71.6(7)
C(3)-C(7)-C(4)*	40.8(4)	C(5)*-C(7)-C(6)	59.8(6)
C(3)-C(7)-C(6)	91.9(4)	C(4)*-C(7)-C(6)	97.1(5)
C(5)*-C(7)-C(1)*	106.7(7)	C(3)-C(7)-C(1)*	80.7(4)
C(4)*-C(7)-C(1)*	113.7(5)	C(6)-C(7)-C(1)*	46.9(3)
C(5)*-C(7)-H(7A)	142.0(10)	C(3)-C(7)-H(7A)	114.2(7)
C(4)*-C(7)-H(7A)	143.5(8)	C(6)-C(7)-H(7A)	112.1(6)
C(1)*-C(7)-H(7A)	75.7(5)	C(5)*-C(7)-H(7B)	54.1(6)
C(3)-C(7)-H(7B)	114.7(7)	C(4)*-C(7)-H(7B)	75.5(6)
C(6)-C(7)-H(7B)	112.4(7)	C(1)*-C(7)-H(7B)	156.6(7)
H(7A)-C(7)-H(7B)	110.4(7)	C(8)*-C(8)-C(1)*	89.7(3)
C(8)*-C(8)-C(1)	65.0(2)	C(1)*-C(8)-C(1)	24.7(4)
C(8)*-C(8)-C(13)	77.78(15)	C(1)*-C(8)-C(13)	126.0(4)
C(1)-C(8)-C(13)	116.4(3)	C(8)*-C(8)-C(9)	77.86(15)
C(1)*-C(8)-C(9)	125.9(4)	C(1)-C(8)-C(9)	116.3(3)
C(13)-C(8)-C(9)	102.7(3)	C(8)*-C(8)-C(14)*	116.8(3)
C(1)*-C(8)-C(14)*	145.4(5)	C(1)-C(8)-C(14)*	159.1(5)
C(13)-C(8)-C(14)*	48.6(4)	C(9)-C(8)-C(14)*	83.5(4)
C(8)*-C(8)-H(8)	171.9(3)	C(1)*-C(8)-H(8)	82.2(4)
C(1)-C(8)-H(8)	106.8(4)	C(13)-C(8)-H(8)	106.9(3)
C(9)-C(8)-H(8)	107.0(4)	C(14)*-C(8)-H(8)	70.7(4)
C(8)*-C(9)-C(8)	24.3(3)	C(8)*-C(9)-C(10)	94.4(4)
C(8)-C(9)-C(10)	103.7(4)	C(8)*-C(9)-C(10)*	103.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)*	94.4(4)	C(10)-C(9)-C(10)*	45.0(5)
C(8)*-C(9)-H(9A)	135.1(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	111.1(2)
C(10)-C(9)-H(9A)	110.1(4)	C(10)*-C(9)-H(9A)	73.1(3)
C(8)*-C(9)-H(9B)	96.4(3)	C(8)-C(9)-H(9B)	113.8(4)
C(10)-C(9)-H(9B)	107.7(3)	C(10)*-C(9)-H(9B)	146.5(4)
H(9A)-C(9)-H(9B)	110.3(4)	C(11)*-C(10)-C(10)*	89.1(6)

Anhang

C(11)*-C(10)-C(14)	76.4(8)	C(10)*-C(10)-C(14)	114.8(5)
C(11)*-C(10)-C(11)	50.8(7)	C(10)*-C(10)-C(11)	38.3(3)
C(14)-C(10)-C(11)	100.3(7)	C(11)*-C(10)-C(9)	153.9(8)
C(10)*-C(10)-C(9)	67.5(2)	C(14)-C(10)-C(9)	102.2(6)
C(11)-C(10)-C(9)	105.1(4)	C(11)*-C(10)-C(12)*	58.6(7)
C(10)*-C(10)-C(12)*	101.7(6)	C(14)-C(10)-C(12)*	20.7(7)
C(11)-C(10)-C(12)*	80.4(7)	C(9)-C(10)-C(12)*	113.2(6)
C(11)*-C(10)-H(10)	89.5(7)	C(10)*-C(10)-H(10)	128.4(4)
C(14)-C(10)-H(10)	114.9(7)	C(11)-C(10)-H(10)	118.4(6)
C(9)-C(10)-H(10)	113.9(6)	C(12)*-C(10)-H(10)	120.8(8)
C(10)*-C(11)-C(11)*	90.9(6)	C(10)*-C(11)-C(10)	52.6(7)
C(11)*-C(11)-C(10)	38.3(3)	C(10)*-C(11)-C(14)*	68.0(7)
C(11)*-C(11)-C(14)*	114.2(5)	C(10)-C(11)-C(14)*	95.3(5)
C(10)*-C(11)-C(12)	90.7(7)	C(11)*-C(11)-C(12)	104.3(7)
C(10)-C(11)-C(12)	101.7(7)	C(14)*-C(11)-C(12)	25.3(6)
C(10)*-C(11)-H(11A)	154.5(11)	C(11)*-C(11)-H(11A)	75.4(4)
C(10)-C(11)-H(11A)	111.1(6)	C(14)*-C(11)-H(11A)	137.2(9)
C(12)-C(11)-H(11A)	113.3(8)	C(10)*-C(11)-H(11B)	66.8(7)
C(11)*-C(11)-H(11B)	138.3(5)	C(10)-C(11)-H(11B)	110.4(7)
C(14)*-C(11)-H(11B)	90.5(7)	C(12)-C(11)-H(11B)	110.5(8)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.7(7)	C(14)*-C(12)-C(13)	81.2(18)
C(14)*-C(12)-C(11)	77(2)	C(13)-C(12)-C(11)	104.3(9)
C(14)*-C(12)-C(10)*	50.2(19)	C(13)-C(12)-C(10)*	84.5(6)
C(11)-C(12)-C(10)*	30.7(4)	C(14)*-C(12)-C(12)*	112(2)
C(13)-C(12)-C(12)*	48.4(6)	C(11)-C(12)-C(12)*	75.7(7)
C(10)*-C(12)-C(12)*	78.3(6)	C(14)*-C(12)-H(12A)	49.6(16)
C(13)-C(12)-H(12A)	104.1(9)	C(11)-C(12)-H(12A)	112.9(14)
C(10)*-C(12)-H(12A)	96.0(10)	C(12)*-C(12)-H(12A)	152.0(8)
C(14)*-C(12)-H(12B)	168(3)	C(13)-C(12)-H(12B)	105.5(14)
C(11)-C(12)-H(12B)	110.1(11)	C(10)*-C(12)-H(12B)	139.2(13)
C(12)*-C(12)-H(12B)	79.8(11)	H(12A)-C(12)-H(12B)	118.5(16)
C(12)-C(13)-C(12)*	83.2(12)	C(12)-C(13)-C(8)	109.5(5)
C(12)*-C(13)-C(8)	127.9(6)	C(12)-C(13)-C(8)*	127.9(6)
C(12)*-C(13)-C(8)*	109.5(5)	C(8)-C(13)-C(8)*	24.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)	100.2(6)	C(12)*-C(13)-C(14)	26.5(6)
C(8)-C(13)-C(14)	102.7(5)	C(8)*-C(13)-C(14)	83.0(5)
C(12)-C(13)-C(14)*	26.5(6)	C(12)*-C(13)-C(14)*	100.2(6)
C(8)-C(13)-C(14)*	83.0(5)	C(8)*-C(13)-C(14)*	102.7(5)

Anhang

C(14)-C(13)-C(14)*	107.7(9)	C(12)-C(13)-H(13)	117.6(6)
C(12)*-C(13)-H(13)	99.1(6)	C(8)-C(13)-H(13)	116.1(4)
C(8)*-C(13)-H(13)	110.0(3)	C(14)-C(13)-H(13)	108.4(5)
C(14)*-C(13)-H(13)	133.5(5)	C(12)*-C(14)-C(10)	109(2)
C(12)*-C(14)-C(13)	72(2)	C(10)-C(14)-C(13)	95.9(6)
C(12)*-C(14)-C(11)*	78(2)	C(10)-C(14)-C(11)*	35.6(4)
C(13)-C(14)-C(11)*	101.9(7)	C(12)*-C(14)-C(8)*	121(2)
C(10)-C(14)-C(8)*	79.3(5)	C(13)-C(14)-C(8)*	48.5(4)
C(11)*-C(14)-C(8)*	109.5(6)	C(12)*-C(14)-H(14A)	33.0(17)
C(10)-C(14)-H(14A)	106.1(9)	C(13)-C(14)-H(14A)	105.3(9)
C(11)*-C(14)-H(14A)	70.6(7)	C(8)*-C(14)-H(14A)	153.7(10)
C(12)*-C(14)-H(14B)	127(3)	C(10)-C(14)-H(14B)	120.1(12)
C(13)-C(14)-H(14B)	118.5(11)	C(11)*-C(14)-H(14B)	137.0(12)
C(8)*-C(14)-H(14B)	88.8(8)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.1(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: * x,-y+1/2,z

• Anisotropic displacement parameters (\AA^2):

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.056(3)	0.056(6)	0.044(2)	0.002(2)	0.012(2)	0.005(2)
C(2)	0.057(2)	0.097(3)	0.068(3)	0.000	0.028(2)	0.000
C(3)	0.087(4)	0.107(6)	0.048(3)	-0.003(3)	0.030(3)	0.023(3)
C(4)	0.082(4)	0.124(6)	0.053(3)	0.018(3)	0.008(3)	-0.009(4)
C(5)	0.067(4)	0.119(6)	0.058(4)	0.014(4)	0.011(3)	0.030(4)
C(6)	0.048(2)	0.127(4)	0.049(2)	0.000	0.016(2)	0.000
C(7)	0.078(5)	0.074(5)	0.080(4)	-0.008(3)	0.005(4)	-0.010(4)
C(8)	0.044(2)	0.040(5)	0.049(2)	0.000(2)	0.012(2)	-0.002(2)
C(9)	0.057(2)	0.087(3)	0.068(3)	0.000	0.007(2)	0.000
C(10)	0.076(4)	0.072(3)	0.055(3)	-0.003(3)	-0.011(3)	-0.017(3)
C(11)	0.109(6)	0.109(6)	0.048(3)	0.002(3)	-0.001(4)	-0.012(4)
C(12)	0.115(9)	0.163(11)	0.054(5)	0.005(5)	0.025(5)	-0.032(7)
C(13)	0.055(2)	0.130(4)	0.047(2)	0.000	0.013(2)	0.000
C(14)	0.101(8)	0.071(5)	0.097(8)	-0.022(5)	-0.003(6)	0.025(5)

8.3 Untersuchung des Katalysatorsystems Pd(II)-acetat/2,2'-Bipyridin/p-Toluolsulfonsäure/ p-Benzochinon in der Norbornen-CO-Copolymerisation

Die beiden folgenden Tabellen enthalten alle Versuchsparameter der in Kap. 3.7 durchgeführten Norbornen-CO-Copolymerisation.

Nr	T / °C	T interv. / °C	Kat	Kat / mmol	L	L / mmol	Co-Kat	CoKat / mmol	Oxid.	Oxid. / mmol	L	Co Kat	Oxid	N	p(E) / bar	p(CO) / bar	p(LM) / bar	Upm	Glaseinsatz	Reak Vol / L	V+ / mL	V (LM) / mL	c(N) / mol/L	V(N) / mL	Nr.	
1	92,5	85-92,5	BipyPdOAc2	0,204			pTsOH	0,49	BzCh	20,26	0,00	2,37	99,1	943,0			33,3	2,0	400	x	0,5	6,0	225	7,71	25,0	1
2	94,0	84,1-94	BipyPdOAc2	0,244			pTsOH	0,49	BzCh	24,47	0,00	2,02	100,3	790,0			32,7	2,0	1200	x	0,5	6,0	225	7,71	25,0	2
3	85,0		kein	0,480			pTsOH	0,48	BzCh	24,75	0,00	1,00	51,6	401,6			36,8	2,0	1200	x	0,5	6,0	225	7,71	25,0	3
4	88,0		PdOAc2	0,223	Bipy	3,05	pTsOH	2,84			13,71	12,73	0,0	865,5			20,0		RF	x	0,2		50	7,71	25,0	4
5	87,7	84,3-87,7	PdOAc2	0,107	Bipy	3,04	pTsOH	2,11	BzCh	20,81	28,41	19,72	194,5	1801,4			31,7	2,0	1200	x	0,5	3,0	225	7,71	25,0	5
6	87,1	83,7-87,3	PdOAc2	0,108	Bipy	3,05	pTsOH	2,10	BzCh	20,84	28,24	19,44	193,0	3569,4			32,1	2,0	1200	x	0,5	3,0	200	7,71	50,0	6
7	91,3	83,8-91,3	BipyPdOAc2	0,102			pTsOH	2,05	BzCh	20,33	0,00	20,10	199,3	1889,7			31,5	2,0	1200	x	0,5	3,0	225	7,71	25,0	7
8	85,2	84,8-85,3	PdOAc2	0,103	Bipy	2,97	pTsOH	2,00	BzCh	20,31	28,83	19,38	197,2	3742,7			31,2	2,0	1200		1,0	3,0	450	7,71	50,0	8
9	85,3	84,9-85,4	PdOAc2	0,106	Bipy	3,00	pTsOH	2,07	BzCh	20,19	28,32	19,50	190,5	3636,8			31,1	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,71	50,0	9
10	85,6	85,0-85,7	PdOAc2	0,105	Bipy	2,99	pTsOH	2,10	BzCh	19,51	28,46	20,02	185,8	3671,4			31,0	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,71	50,0	10
11	85,0	84,6-85,1	PdOAc2	0,106	Bipy	3,03	pTsOH	2,11	BzCh	20,28	28,56	19,93	191,4	3636,8			31,2	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,71	50,0	11
12	85,2	84,9-85,4	PdOAc2	0,105	Bipy	2,96	pTsOH	2,04	BzCh	20,42	28,22	19,44	194,5	3671,4			31,2	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,71	50,0	12
13	85,2	84,8-85,3	PdOAc2	0,105	Bipy	2,97	pTsOH	2,06	BzCh	20,00	28,28	19,62	190,5	3657,1			31,2	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	13
14	85,1	84,8-85,2	PdOAc2	0,106	Bipy	3,03	pTsOH	2,07	BzCh	20,28	28,54	19,53	191,3	3622,6			31,3	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	14
15	85,0	84,7-85,4	PdOAc2	0,106	Bipy	3,08	pTsOH	1,99	BzCh	20,46	29,09	18,80	193,0	3622,6			31,0	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	15
16	70,3	70,3-70,5	PdOAc2	0,106	Bipy	3,01	pTsOH	2,16	BzCh	20,17	28,42	20,42	190,3	3622,6			31,4	1,2	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	16
17	82,0		BipyPdOAc2	0,100			pTsOH	2,00	BzCh	19,98	0,00	20,00	199,8	0,0	20,0			RF	x	0,2		50	7,68		17	
18	95,2	94,6-95,3	PdOAc2	0,106	Bipy	3,08	pTsOH	2,01	BzCh	20,28	29,03	18,95	191,3	3622,6			31,0	2,8	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	18
19	75,1	75,0-75,2	PdOAc2	0,104	Bipy	3,07	pTsOH	1,99	BzCh	20,22	29,52	19,13	194,4	3692,3			31,0	1,4	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	19
20	65,0	65,0-65,2	PdOAc2	0,104	Bipy	3,15	pTsOH	1,97	BzCh	20,99	30,28	18,94	201,8	3692,3			32,4	1,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	20
21	85,5	85,1-85,6	PdOAc2	0,105	Bipy	3,05	pTsOH	2,07	BzCh	41,10	29,01	19,72	391,4	3657,1			30,6	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	21
22	85,6	85,0-85,6	PdOAc2	0,106	Bipy	3,13	pTsOH	2,10	BzCh	10,06	29,49	19,82	94,9	3622,6			30,9	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	22
23	85,3	85,0-85,3	PdOAc2	0,106	Bipy	3,01	pTsOH	2,09	BzCh	5,00	28,40	19,75	47,2	3622,6			30,9	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	23
24	85,1	85,1-85,2	PdOAc2	0,105	Bipy	2,96	pTsOH	2,10	BzCh	19,88	28,19	20,00	189,3	3657,1			9,4	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	24
25	85,2	85,0-85,3	PdOAc2	0,105	Bipy	2,98	pTsOH	2,07	BzCh	19,91	28,36	19,70	189,6	3657,1			19,7	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	25
26	85,4	84,9-85,6	PdOAc2	0,104	Bipy	2,96	pTsOH	2,15	BzCh	19,91	28,48	20,69	191,4	3692,3			41,8	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	26
27	85,1	85,0-85,3	PdOAc2	0,105	Bipy	2,94	TrifAc	2,09	BzCh	20,04	28,03	19,91	190,9	3657,1			30,4	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	27
28	90,0	85-90	BipyPdOAc2	0,102			TrifAc	2,09	BzCh	20,04	0,00	20,51	196,7	0,0	20,0			RF	x	0,2		48	7,68		28	
29	85,2	85-85,3	PdOAc2	0,105	Bipy	2,97	TrifSOH	2,06	BzCh	20,29	28,29	19,65	193,2	3657,1			31,5	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,68	50,0	29
30	85,0		BipyPdOAc2	0,098			TrifAc	2,09	BzCh	19,96	0,00	21,33	203,7	3918,4			20,0		RF	x	0,2	6,0	450	7,68	50,0	30
31	85,0	84,7-85,0	BipyPdOSO2CF3	0,052			BzCh	20,36	0,00	0,00	0,00	392,3	7447,0			31,6	2,0	1200		1,0	6,0	450	7,73	50,0	31	

Nr.	c(Kat) / *e-5 mol/L	V(ges) / mL	c(N) / mol/L	DF (max) / mL/min	bei T / °C	DF (max) korr.	Vp(max) / mol/Ls	Sätt.- Vol. / L	Reakt. Vol. / L	Mol. Vol. L/mol	Sätt.- Konz. / mol/L	Polym. Zeit / min	Ausb. A / g	Ausb. B / g	CO Verbr ./ L	m CO / g	Masse N / g	A kg Pol. pro h u. Mol	B kg Pol. pro h u. Mol	A+B
1	7,98E-04	256,00	0,753	158,0	92,5	254,1	7,3E-04		0,666	0,877	-1,7306	17,0	0,76			0	0,76	13,2	0	13,2
2	9,53E-04	256,00	0,753	380,0	94,0	611,0	1,8E-03		0,666	0,897	-1,6898	9,9	0,81			0	0,81	20,1	0	20,1
3	1,88E-03	256,00	0,753	0,0	85,0	0,0	0,0E+00		0,660	0,778	-1,9411					0	0,00	0	0	
4	2,97E-03	75,00	2,570			0,0	0,0E+00			1,420	0,6705	1275	0,62	0,11		0	0,72	0,1	0,0	0,2
5	4,23E-04	253,00	0,762	88,0	87,7	141,5	4,1E-04		0,660	0,908	-1,6406	29,7	11,18			0	11,18	211,1	0	211,1
6	4,27E-04	253,00	1,524	67,0	87,1	107,7	3,1E-04	9,68	0,660	0,895	0,0410	50,0	18,93	3,06	4,59	5,67260715	16,31	210,3	34,0	244,3
7	4,03E-04	253,00	0,762	165,0	91,3	265,3	7,7E-04	9,58	0,660	0,923	0,0769	17,4		0,42	1,88	2,31522386	-1,89	0	14,2	14,2
8	2,05E-04	503,00	0,766	71,4	85,2	114,8	1,7E-04	16,46	1,166	0,915	0,1313	19,0	6,09	1,70	1,95	2,40659803	5,39	186,8	52,2	239,0
9	2,09E-04	506,00	0,762	78,0	85,3	125,4	1,8E-04	17,74	1,166	0,919	0,2495	24,7	7,16	1,69	2,44	3,01801469	5,83	164,0	38,6	202,7
10	2,08E-04	506,00	0,762	63,6	85,6	102,3	1,5E-04	16,93	1,166	0,922	0,1838	31,8	1,93	0,41	2,95	3,64545888	-1,31	34,6	7,4	42,0
11	2,09E-04	506,00	0,762	65,0	85,0	104,5	1,5E-04	17,08	1,166	0,915	0,1855	30,5	8,63	1,70	2,72	3,36108765	6,96	160,1	31,5	191,6
12	2,08E-04	506,00	0,762	64,4	85,1	103,6	1,5E-04	17,81	1,166	0,915	0,2507	32,1	7,27	1,85	2,56	3,16105231	5,96	129,5	32,9	162,4
13	2,08E-04	506,00	0,759	63,6	85,3	102,3	1,5E-04	16,73	1,166	0,915	0,1555	34,5	9,45	1,41	2,98	3,67966245	7,18	156,6	23,3	179,9
14	2,09E-04	506,00	0,759	63,8	85,1	102,6	1,5E-04	17,21	1,166	0,912	0,1928	36,2	9,17	1,69	3,10	3,82215676	7,04	143,4	26,5	169,9
15	2,09E-04	506,00	0,759	82,4	85,0	132,5	1,9E-04	16,59	1,166	0,921	0,1510	30,2	11,21	2,00	3,18	3,93155881	9,27	210,0	37,5	247,5
16	2,09E-04	506,00	0,759	32,5	70,4	52,3	7,6E-05	17,83	1,166	0,869	0,1437	158,0	12,46	1,80	3,72	4,59710849	9,65	44,6	6,4	51,1
17	2,00E-03	50,00	0,000			0,0	0,0E+00			1,396	0,6824	80,0	1,49			0	1,49	11,1	0	11,1
18	2,09E-04	506,00	0,759	100,0	95,2	160,8	2,3E-04	16,22	1,166	0,948	0,1916	24,0	9,61	2,46	2,51	3,09807822	8,97	226,6	58,0	284,6
19	2,06E-04	506,00	0,759	36,8	75,1	59,2	8,6E-05	17,69	1,166	0,893	0,1821	118,0	14,17	1,89	4,18	5,16387529	10,90	69,3	9,2	78,5
20	2,06E-04	506,00	0,759	28,0	65,2	45,0	6,5E-05	18,45	1,166	0,829	0,1141	269,0	14,06	1,69	4,16	5,13671	10,62	30,2	3,6	33,8
21	2,08E-04	506,00	0,759	73,4	85,5	118,0	1,7E-04	16,41	1,166	0,934	0,1558	66,0	17,63	3,45	7,03	8,68054598	12,40	152,7	29,9	182,6
22	2,09E-04	506,00	0,759	61,0	85,6	98,1	1,4E-04	16,42	1,166	0,925	0,1432	28,0	6,68	0,96	2,22	2,73752069	4,90	135,0	19,4	154,4
23	2,09E-04	506,00	0,759	58,7	85,3	94,4	1,4E-04	16,36	1,166	0,924	0,1369	15,8	3,29	0,61	1,14	1,40148218	2,50	118,0	21,7	139,7
24	2,08E-04	506,00	0,759	16,6	85,1	26,7	3,9E-05	4,37	1,166	2,854	0,0532	134,0	6,25	0,37	1,62	2,00529256	4,62	26,7	1,6	28,2
25	2,08E-04	506,00	0,759	44,2	85,0	71,1	1,0E-04	9,93	1,166	1,429	0,0788	94,0	6,25	0,37	4,39	5,41453686	1,21	38,0	2,3	40,3
26	2,06E-04	506,00	0,759	89,9	85,4	144,6	2,1E-04	23,26	1,166	0,687	0,2464	29,0	10,46	2,16	3,61	4,46128203	8,16	208,1	43,0	251,1
27	2,08E-04	506,00	0,759	63,5	85,1	102,1	1,5E-04	15,82	1,166	0,939	0,1113	45,0	13,92	2,02	3,94	4,86258749	11,09	176,8	25,7	202,5
28	2,12E-03	48,00	0,000			0,0	0,0E+00		1,166	1,429	-15,5285	90,0	3,35	0,52		0	3,87	21,9	3,4	25,3
29	2,08E-04	506,00	0,759	58,6	85,1	94,2	1,4E-04	16,43	1,166	0,907	0,1157	47,0	10,80	1,75	3,51	4,33249384	8,21	131,3	21,2	152,5
30	1,94E-04	506,00	0,759			0,0	0,0E+00		1,166	1,408	-0,9010	180,0	0,01	0,77		0	0,78	0,0	2,6	2,7
31	1,03E-04	506,00	0,764	37,4	84,9	60,1	8,7E-05	17,07	1,166	0,903	0,1663	55,0	2,51	2,28	2,82	3,48209668	1,31	52,8	48,0	100,7

8.4 Mathcad-Arbeitsblatt

Das abgebildete Mathcad-Arbeitsblatt wurde von Herrn Dr. Bruno Weimann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung erstellt.

<Beginn Mathcad-Arbeitsblatt>

```
M := PRNLESEN("d:\karafilidis\arbeit\analytik\raw_data\raw_ir\IR_KFS-KB-102-01_kfs93811.txt")
```

```
n := zeilen(M)
```

```
x := M<1>
```

```
y := M<2>
```

```
d := max(y) - min(y)
```

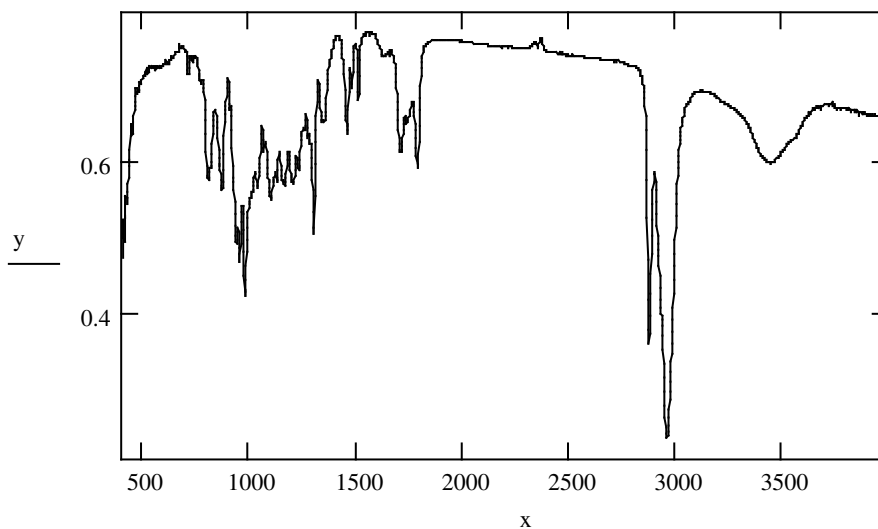
```
ymax := max(y) + d·0.05
```

```
ymin := min(y) - 0.05·d
```

```
xa := x1
```

```
xe := xn
```

```
AE(xa, xe) := | ia ← 1
                | j ← 1
                | while xj ≤ xa
                |   | ia ← j
                |   | j ← j + 1
                | ie ← n
                | j ← n
                | while xj ≥ xe
                |   | ie ← j
                |   | j ← j - 1
                | iae1 ← ia
                | iae2 ← ie
                | iae
```



Basislinie und Auswertung (1. Zeile: x-Koordinate; 2. Zeile: y-Koordinate):

von

xy1 :=

	1
1	1550
2	0.77

bis

xy2 :=

	1
1	1900
2	0.76

Zeichnen von

z1 :=

	1
1	1400

bis

z2 :=

	1
1	2200

xa := xy1₁

xe := xy2₁

ya := xy1₂

ye := xy2₂

$\begin{pmatrix} ia \\ ie \end{pmatrix} := AE(z1, z2)$

j := 1..ie - ia

yy_j := y_{j+ia-1}

d := max(yy) - min(yy)

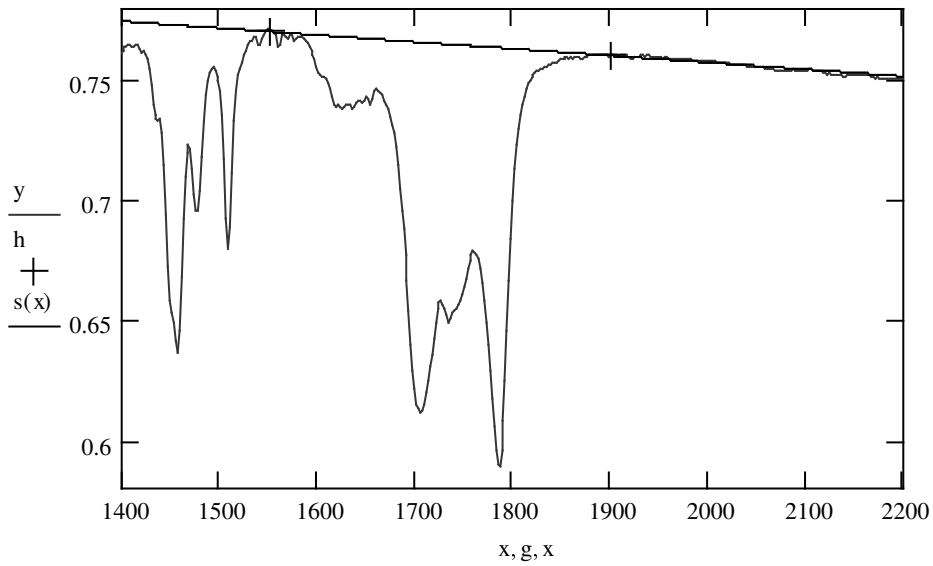
ymin := min(yy) - d·0.05

ymax := max(yy) + d·0.05

g₁ := xε

```

g2 := xe
h1 := xy12
h2 := xy22
a := ya -  $\frac{ye - ya}{xe - xa} \cdot xa$ 
b :=  $\frac{ye - ya}{xe - xa}$ 
s(t) := a + b · t
    
```



Anzahl der Gaußpeaks:

```

ng := 

|   |   |
|---|---|
|   | 1 |
| 1 | 4 |


```

```

Curve(a, b, r, μ, σ, ia, ie) := 

|                                                                                                                       |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| sum ← 0                                                                                                               |  |
| for i ∈ ia..ie                                                                                                        |  |
| z <sub>i</sub> ← a + b · x <sub>i</sub>                                                                               |  |
| for j ∈ 1..ng                                                                                                         |  |
| z <sub>i</sub> ← z <sub>i</sub> - r <sub>j</sub> · exp $\left[ \frac{-(\mu_j - x_i)^2}{2 \cdot (\sigma_j)^2} \right]$ |  |
| sum ← sum + (y <sub>i</sub> - z <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>                                                           |  |
| z <sub>ie+1</sub> ← $\sqrt{\frac{\text{sum}}{\text{ie} - \text{ia} + 1 - 3 \cdot \text{ng} - 2}}$                     |  |
| z                                                                                                                     |  |


```

<Ende Mathcad-Arbeitsblatt>

Eingabe der Parameter für die Gaußpeaks. Je Peak eine Zeile.

1. Spalte: Amplitude

2. Spalte: Erwartungswert

3. Spalte: Streuung

$$\begin{pmatrix} ia \\ ie \end{pmatrix} := AE(xy1_1, xy2_1)$$

Eingabe :=

	1	2	3
1	0.15	1702	15
2	0.1	1743	15
3	0.17	1785	15
4	0.03	1630	26

r := Eingabe^{<1>}

μ := Eingabe^{<2>}

σ := Eingabe^{<3>}

xmin := xa - 0.05 · (xe - xa)

xmax := xe + 0.05 · (xe - xa)

j := 1..ie - ia

t_j := x_{ia+j-1}

g₁ := xε

g₂ := xε

z := Curve(a, b, r, μ, σ, ia, ie)

u_j := z_{ia+j-1}

```
G(n) :=
  f ← 0
  for i ∈ 1..ie - ia
    g ← rn · exp  $\left[ \frac{-(\mu_n - x_{ia+i-1})^2}{2(\sigma_n)^2} \right]$ 
    vi ← -g + a + b · xia+i-1
    f ← f + g · (xia+i - xia+i-1)
  vie-ia+1 ← f
  v
```

d := ymax - ymin

ymin := ymin - 0.05 · d

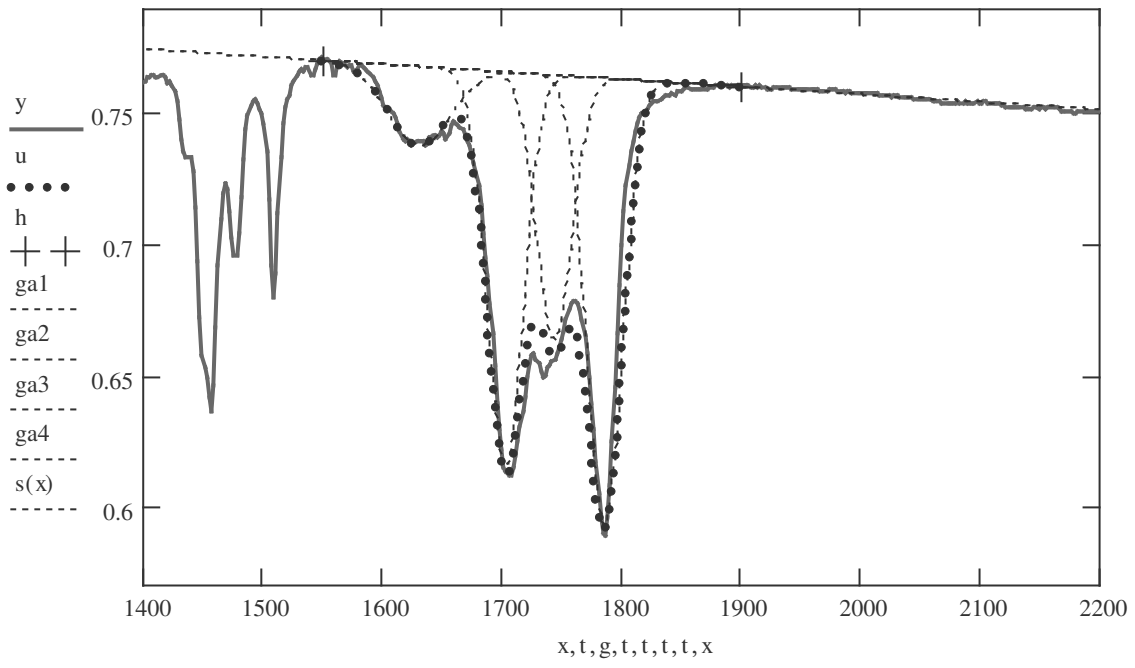
ymax := ymax + 0.05 · d

ga1 := G(1)

ga2 := G(min(2, ng))

ga3 := G(min(3, ng))

ga4 := G(min(4, ng))



```

FQS(r, μ, σ) :=
  sum ← 0
  for i ∈ ia.. ie
    z ← a + b · xi
    for j ∈ 1.. ng
      z ← z - rj · exp  $\left[ \frac{-(\mu_j - x_i)^2}{2 \cdot (\sigma_j)^2} \right]$ 
    continue
  sum ← sum + (z - yi)2
  continue
sum
  
```

Optimierung:

Vorgabe

$FQS(r, \mu, \sigma) = 0$

$\begin{pmatrix} r \\ \mu \\ \sigma \end{pmatrix} := \text{minfehl}(r, \mu, \sigma)$

$z := \text{Curve}(a, b, r, \mu, \sigma, ia, ie)$

stand := z_{ie+1}

```

zero(r) :=
  i ← ng + 1
  while i ≤ 4
    ri ← 0
    i ← i + 1
  r
  
```

```

G(n) :=
  f ← 0
  for i ∈ 1.. ie - ia
    g ← rn · exp  $\left[ \frac{-(\mu_n - x_{ia+i-1})^2}{2(\sigma_n)^2} \right]$ 
    vi ← -g + a + b · xia+i-1
    f ← f + g · (xia+i - xia+i-1)
  vie-ia+1 ← f
  v
  
```

Ergebnisse:

ie = 780

Standardabweichung:

stand = 0.0037

ga1 := G(1)

ga2 := G(min(2, ng))

ga3 := G(min(3, ng))

ga4 := G(min(4, ng))

f₁ := ga1_{ie-ia+1}

Parameter der Gaußpeaks (Amplitude(r), Erwartungswert(μ), Streuung(σ), Fläche(f)):

f₂ := ga2_{ie-ia+1}

f₃ := ga3_{ie-ia+1}

f₄ := ga4_{ie-ia+1}

r := zero(r)

μ := zero(μ)

σ := zero(σ)

f := zero(f)

1. Gaußpeak:

r₁ = 0.13

μ₁ = 1702.4

σ₁ = 13.64

f₁ = 4.5

xmin := xa - 0.05 * (xe - xa)

xmax := xe + 0.05 * (xe - xa)

d := ymax - ymin

ymin := ymin - 0.05 * d

ymax := ymax + 0.05 * d

2. Gaußpeak:

r₂ = 0.11

μ₂ = 1741.7

σ₂ = 20.24

f₂ = 5.5

j := 1..ie - ia

t_j := x_{ia+j-1}

u_j := z_{ia+j-1}

g₁ := xa

g₂ := xc

h₁ := y_{ia}

h₂ := y_{ie}

3. Gaußpeak :

r₃ = 0.16

μ₃ = 1785

$$\sigma_3 = 11.02$$

$$f_3 = 4.3$$

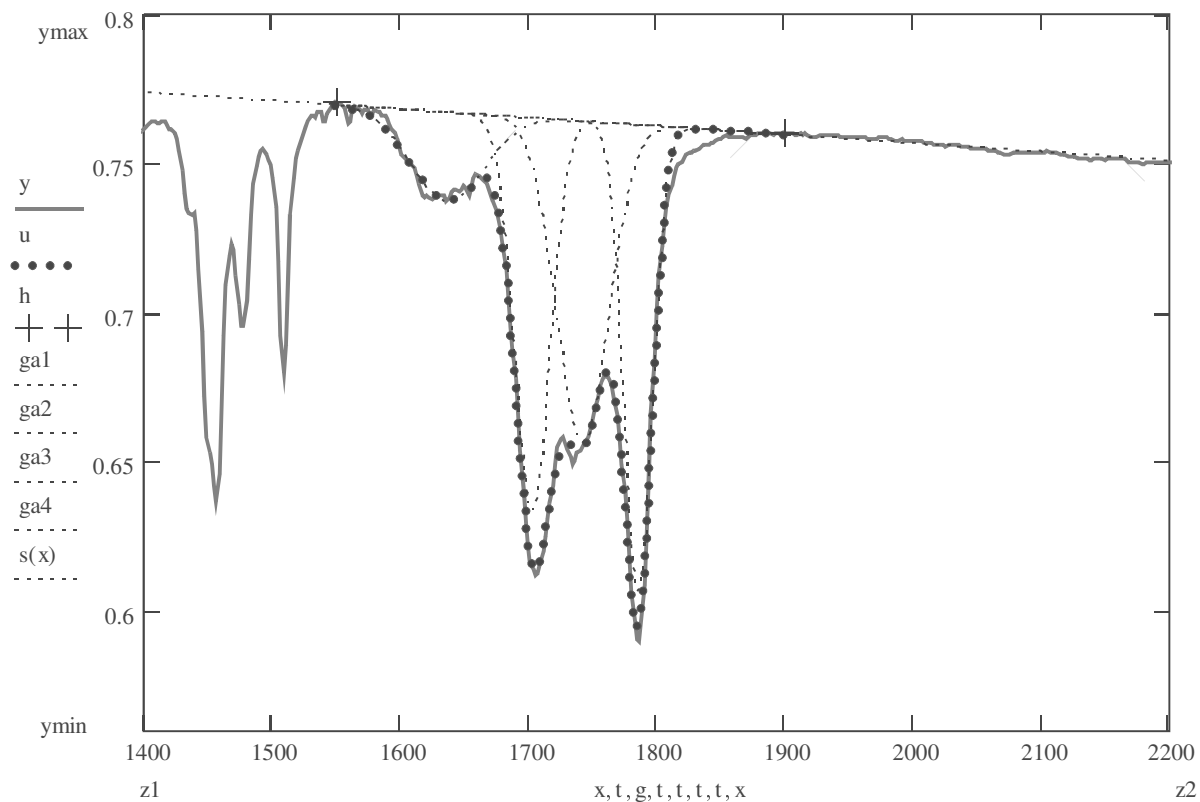
4. Gaußpeak :

$$r_4 = 0.03$$

$$\mu_4 = 1636.4$$

$$\sigma_4 = 28.48$$

$$f_4 = 2.1$$



8.5 Molmassenbestimmungen mittels Dampfdruckosmometrie

8.5.1 Tabellen

Die Versuchsnummern entsprechen den Nummern in Kap. 3.7 zur Norbornen-CO-Copolymerisation.

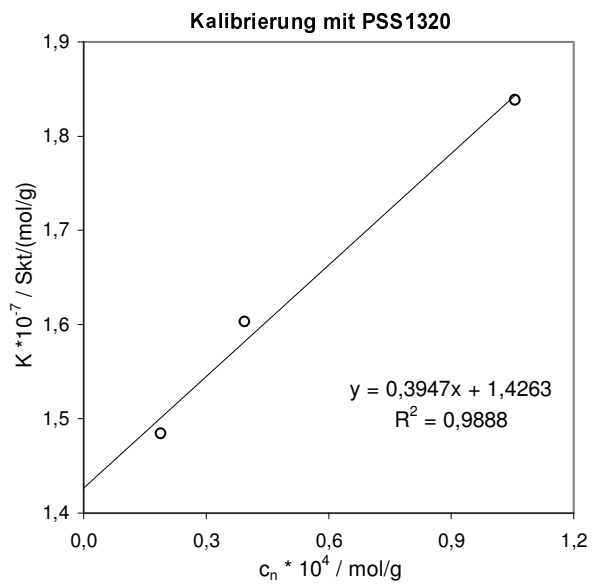
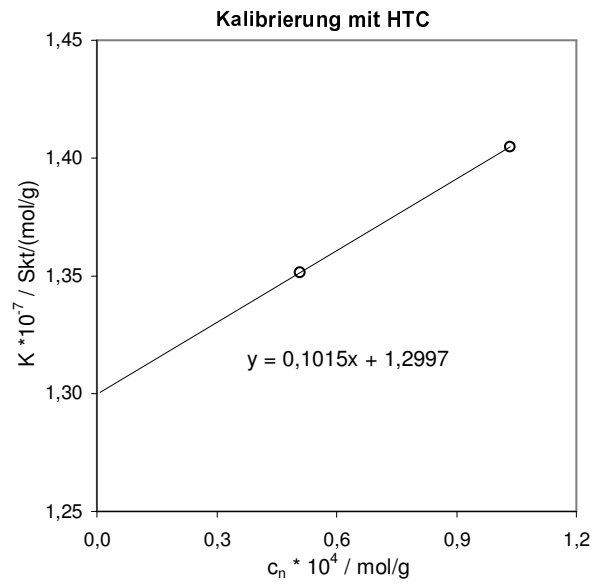
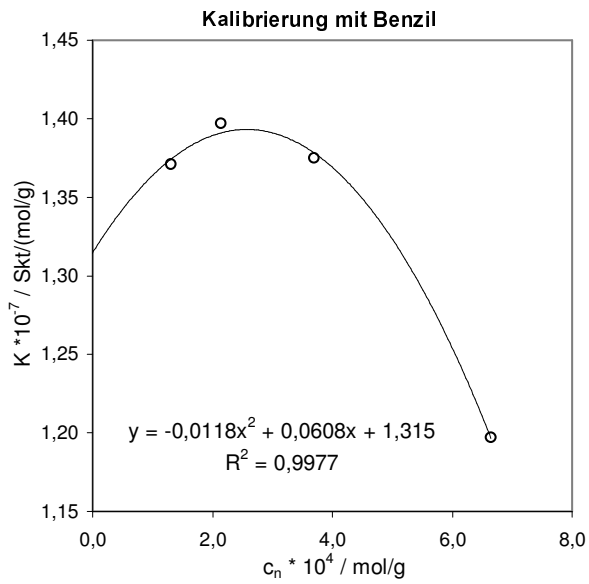
Nr.	Ausbeute	Probe	$m_P /$ mg	$m_{LM} /$ g	ES	Null	A / Skt	B / Skt	C / Skt	S / Skt	$c_m /$ 10^2 g/g	$K_{Mess} /$ $10^4 (a)$	$K_0 /$ $10^4 (a)$	Eich- substanz	$M_n /$ g/mol
13	A	a	29,7	1,0863	2	23,3	99,5	100,0	102,8	178,2	2,66	0,670	0,659	PSS1320	2164
	A	b	60,3	1,0809	4	25,0	93,6	94,6	92,2	348,9	5,28	0,660	0,659	HTC	1973
	A	c	118,5	1,2085	8	27,0	79,2	79,7	78,9	607,1	8,93	0,680	0,659	Benzil	2212
	A	d	113,1	1,0554	8	31,0	85,9			656,2	9,68	0,678	0,659	PS 2340	2449
	B	a	32,9	1,2304	4	27,0	80,4	87,6	85,7	311,3	2,60	1,195	1,129	PSS1320	1263
	B	b	61,9	1,1156	8	27,0	80,6	80,0	80,8	616,7	5,26	1,173	1,129	HTC	1151
	B	c	68,5	0,5907	16	27,0	86,2	86,7	86,3	1355,4	10,39	1,304	1,129	Benzil	1291
18	A	a	33,9	1,1657	4	41,5	64,5	65,7	67,5	222,1	2,83	0,786	0,760	PSS1320	1877
	A	b	64,1	1,1720	8	43,8	52,1	52,8	51,9	374,4	5,19	0,722	0,760	HTC	1711
	A	c	74,9	0,6100	16	46,0	55,4	55,8	55,5	843,1	10,94	0,771	0,760	Benzil	1919
	B	a	35,1	1,1826	4	46,3	90,2	95,0	95,4	327,8	2,88	1,137	1,123	PSS1320	1270
	B	b	72,8	1,0447	8	27,6	97,5	97,9	97,7	754,0	6,51	1,157	1,123	HTC	1158
	B	c	71,9	0,5413	16	8,9	85,5	87,8	88,3	1386,3	11,73	1,182	1,123	Benzil	1298

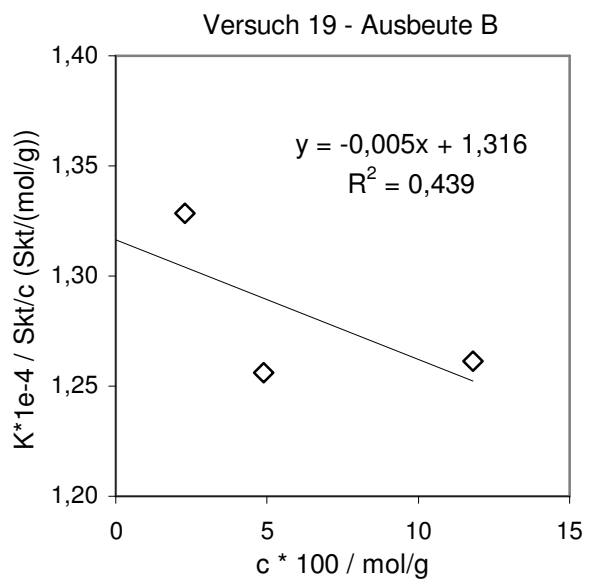
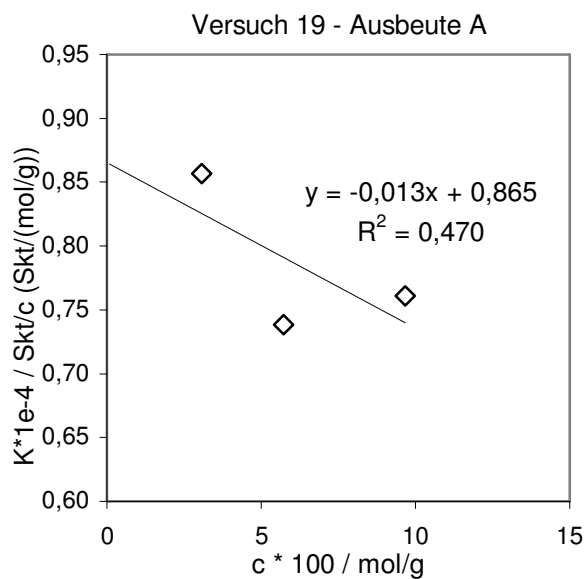
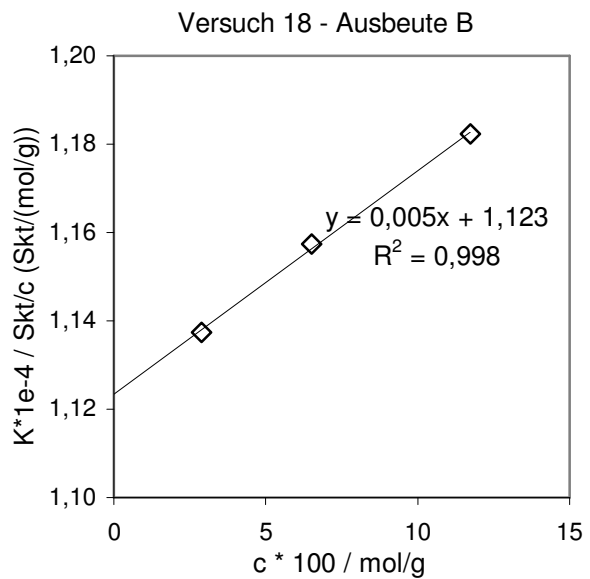
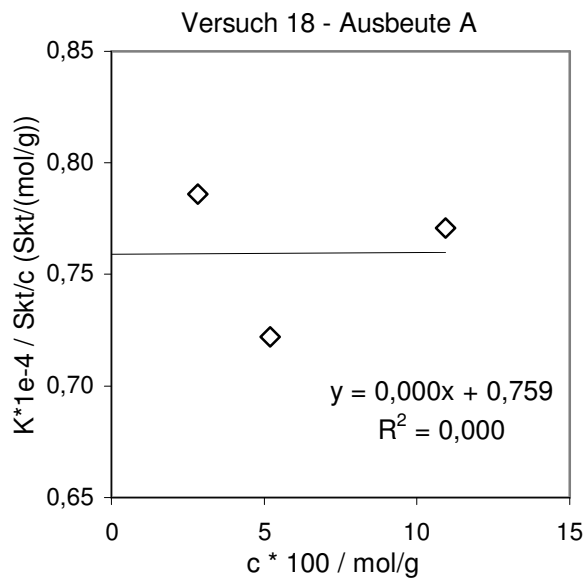
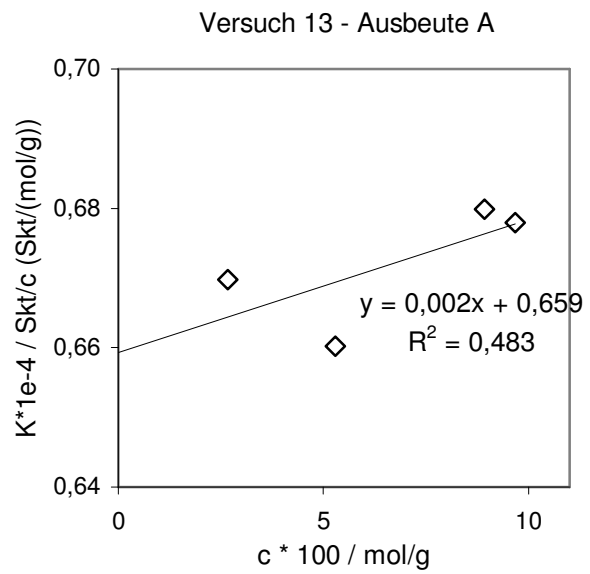
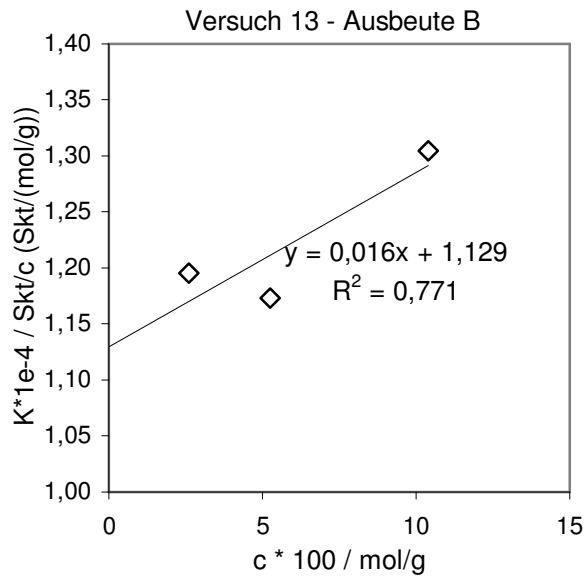
Nr.	Ausbeute	Probe	$m_P /$ mg	$m_{LM} /$ g	ES	Null	A / Skt	B / Skt	C / Skt	S / Skt	$c_m /$ 10^2 g/g	$K_{Mess} /$ $10^{4(a)}$	$K_0 /$ $10^{4(a)}$	Eich- substanz	$M_n /$ g/mol
19	A	a	34,2	1,0783	4	8,9	67,3	67,1	69,8	263,4	3,07	0,857	0,865	PSS1320	1649
	A	b	65,8	1,0833	8	25,2	56,5	55,6	55,9	422,9	5,73	0,738	0,865	HTC	1503
	A	c	115,9	1,0837	16	41,4	48,3	47,5	49,8	735,1	9,66	0,761	0,865	Benzil	1686
	B	a	28,2	1,2061	4	-1,0	79,7	75,1	72,1	303,5	2,28	1,329	1,316	PSS1320	1084
	B	b	60,8	1,1806	8	-1,0	76,5	77,7	76,1	615,1	4,90	1,256	1,316	HTC	988
	B	c	129,2	0,9646	16	-1,0	91,5	93,2	94,5	1490,1	11,81	1,261	1,316	Benzil	1108
20	A	a	32,4	1,0069	4	-4,4	50,2	56,0	52,0	215,3	3,12	0,691	0,675	PSS1320	2113
	A	b	60,6	1,0111	8	8,6	53,0	54,0	53,4	419,1	5,65	0,741	0,675	HTC	1926
	A	c	119,7	1,0029	16	21,5	50,5	52,5	53,5	813,2	10,66	0,763	0,675	Benzil	2160
	B	a	31,3	1,0841	4	34,5	86,0	90,4	93,1	324,8	2,81	1,158	1,103	PSS1320	1293
	B	b	61,4	1,0019	8	29,5	86,1	94,6	95,0	705,7	5,77	1,222	1,103	HTC	1179
	B	c	118,3	1,0003	16	24,6	88,5	88,3	88,6	1390,9	10,58	1,315	1,103	Benzil	1322

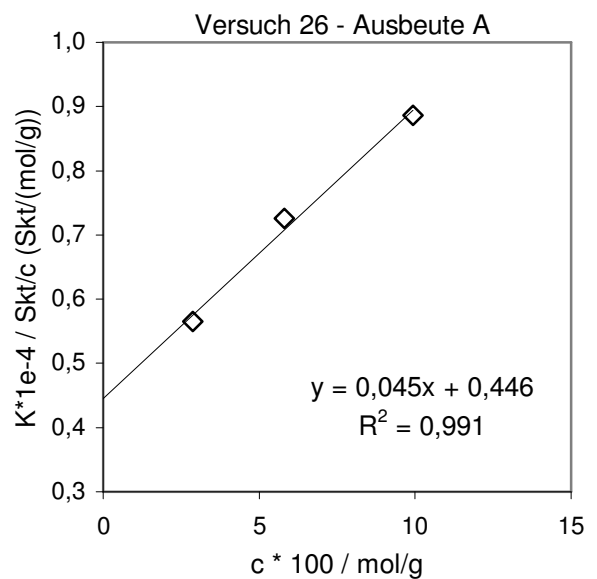
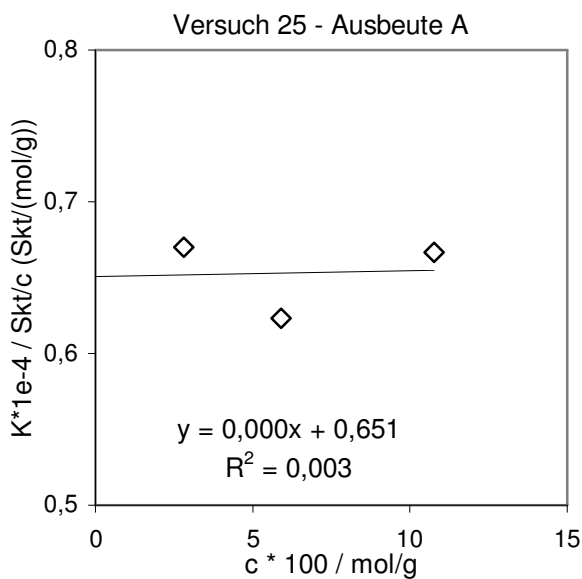
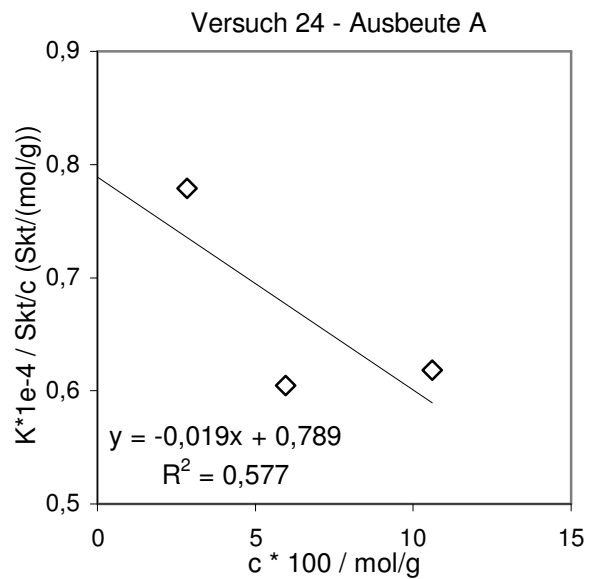
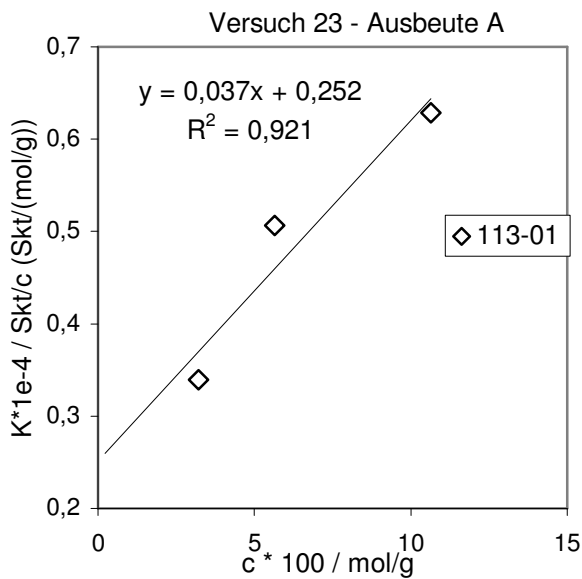
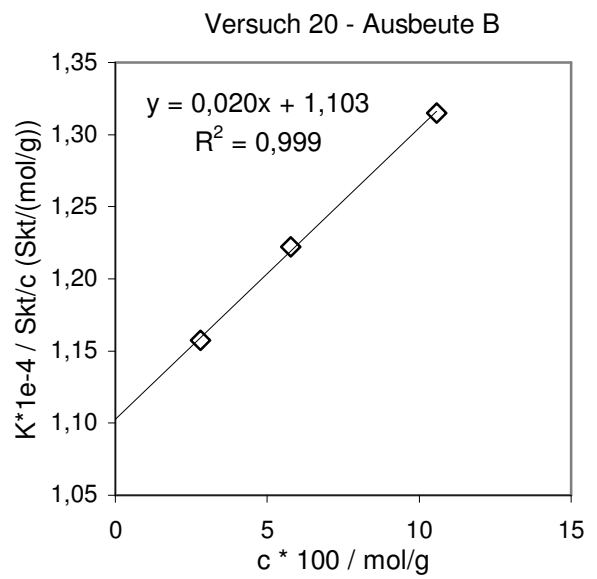
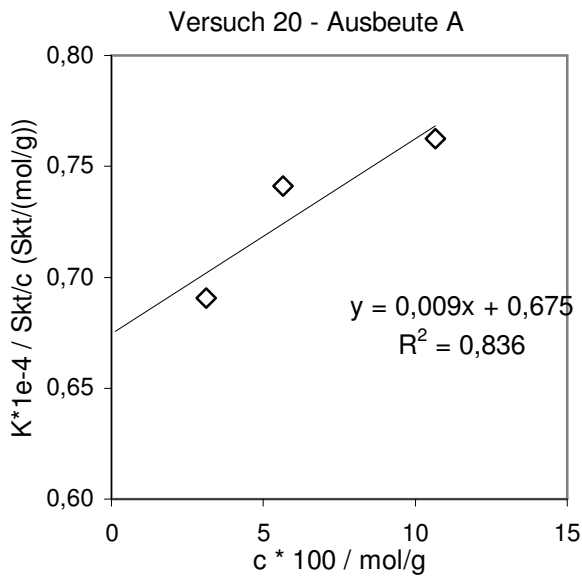
Tab. 8-12

Nr.	Ausbeute	Probe	$m_P /$ mg	$m_{LM} /$ g	ES	Null	A / Skt	B / Skt	C / Skt	S / Skt	$c_m /$ 10^2 g/ g	$K_{Mess} /$ $10^4 (a)$	$K_0 /$ $10^4 (a)$	Eich- substanz	$M_n /$ g/ mol
23	A	a	33,5	1,0078	4	55,1	38,3	42,7	42,2	109,2	3,22	0,339	0,252	PSS1320	5659
	A	b	60,0	1,0011	4	35,3	80,2	81,3	79,8	286,4	5,65	0,507	0,252	HTC	5159
	A	c	120,6	1,0137	8	15,4	84,6	85,9	85,9	668,3	10,63	0,629	0,252	Benzil	5786
24	A	a	30,4	1,0379	4	-15,0	53,2	51,5	50,3	221,7	2,85	0,779	0,789	PSS1320	1807
	A	b	64,5	1,0192	4	-9,0	84,3	89,0	89,9	359,9	5,95	0,605	0,789	HTC	1648
	A	c	121,8	1,0265	8	-3,0	82,2	81,3	81,3	655,8	10,61	0,618	0,789	Benzil	1848
25	A	a	30,4	1,0526	2	3,0	91,4	93,7	101,6	188,1	2,81	0,670	0,651	PSS1320	2190
	A	b	63,4	1,0108	8	20,0	49,4	48,4	47,6	367,7	5,90	0,623	0,651	HTC	1997
	A	c	122,7	1,0170	8	37,0	92,4	95,9	94,7	717,7	10,77	0,667	0,651	Benzil	2240
26	A	a	29,9	1,0108	4	54,0	50,5	54,0	57,7	162,3	2,87	0,565	0,446	PSS1320	3197
	A	b	62,4	1,0118	8	54,0	58,4	59,2	60,7	421,5	5,81	0,726	0,446	HTC	2915
	A	c	112,1	1,0155	16	54,0	58,1	58,4	58,9	881,5	9,94	0,887	0,446	Benzil	3269

8.5.2 Graphische Auftragungen







9 Literaturverzeichnis

- [1] Wilke, G. in *Ziegler Catalysts: Recent Innovations and Technological Improvements* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger), Springer, Berlin, 1995, S. 3
- [2] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. DE 973626, **1953**
- [3]
- (a) Breslow, D.S. USP 537039, **1955**
- (b) Breslow, D.S.; Newburg, N.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072
- (c) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M.; *Chim. Ind. (Paris)* **1957**, 39, 19
- (d) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975
- [4]
- (a) Andresen, A.; Cordes, H.G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.J. *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689
- (b) Sinn, H.; Kamisky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396
- [5] Wild, F.R.W.P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233

- [6] Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507
- [7] Kaminsky, W.; Bark, A.; Arndt, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83
- [8] Cherdron, H.; Brekner, M.-J.; Osan F. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121
- [9] Land, H.-T.; Niedernberg, D. *Kunststoffe* **1995**, *8*, 85
- [10] Ash, C.E. *J. Mater. Educ.* **1994**, *16*, 1
- [11] Drent, E.; Budzelaar, P.H.M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663
- [12] Bianchini, C.; Meli, A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 35
- [13] EP 0229408, **1987**
- [14] Drent, Eit USP 4788279, **1988**
- [15] M. Arndt, Dissertation, Universität Hamburg **1993**
- [16] Bergström, C.H.; Sperrlich, B.R.; Ruotoistenmaki, J.; Seppälä, J.V.J. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1633
- [17]
- (a) Wendt, R.A.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3490
- (b) Wendt, R.A.; Mynott, R.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2531

- (c) Wendt, R.A.; Mynott, R.; Hauschild, K.; Ruchatz, D.; Fink, G.
Macromol. Chem. Phys. **1999**, *200*, 1340
- [18] Wendt, R. A. *Dissertation* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2001**
- [19] Arndt, M.; Engehausen, R.; Kaminsky, W.; Zoumis, K. *J. Mol. Catal. Part A: Chem.* **1995**, *101*, 171
- [20] Arndt, M.; Kaminsky, W. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 225
- [21]
- (a) Arndt, M.; Beulich, I. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1221
- (b) Arndt-Rosenau, M.; Beulich, I. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7335
- [22]
- (a) Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacchi, M.C.; Locatelli, P.; Ferro, D.R.; Provasoli, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 279
- (b) Provasoli, A.; Ferro, D.R.; Tritto, I.; Boggioni, L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6697
- (c) Tritto, I.; Marestin, C.; Boggioni, L.; Zetta, L.; Provasoli, A.; Ferro, D.R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8931
- [23] D. Ruchatz, *Dissertation* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1997**
- [24] Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674
- [25] R. A. Wendt, *Diplomarbeit*, Heinrich Heine Universität Düsseldorf
1997

[26]

(a) Kellen, T.; Tüdos, F. *J. Macromol. Sci-Chem.* **1975**, *A9*, 1

(b) Kellen, T.; Tüdos, F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*,
2277

(c) Kellen, T.; Tüdos, F. *Reaction Kin. and Cat. Letter* **1974**, *4*, 487

[27] C. Karafilidis, Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf
2000

[28] McKnight, A.L.; Waymouth, R.M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2816

[29] Bergström, C.H.; Väänänen, T.L.J.; Seppälä, J.V.J. *J. Appl. Poly. Sci.*
1997, *63*, 1071

[30] Tritto, I.; Boggioni, L.; Sacci, M.C.; Locatelli, P. *J. Mol. Catal. A:
Chemical* **1998**, *133*, 139

[31] Montag, P.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Kaut. Gummi Kunst.* **1996**, *49*, 582

[32] Lasarov, H.; Mönkkönen, K.; Pakkanen, T. T. *Macromol. Chem. Phys.*
1998, *199*, 1938

[33] A. Bilge, Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf **2002**

[34]

(a) Van der Leek, Y.K.; Angermund, K.; Reffke, M.; Kleinschmidt, R.;
Goretzki, R.; Fink, G. *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 585

(b) Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V.R., Kleinschmidt, R. *Chem.*

- Rev.* **2000**, *100*, 1457
- (c) Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V.R., Kleinschmidt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 91
- [35] *Eur. Chem. News* **1996**, *66* (1727), 22
- [36] *Plastverarbeiter* **1997**, *48* (4), 104
- [37] van Opstal, M. *Chemisch Weekblatt* **1995**, (4/28, Januar)
- [38] Ash, C.E. *Int. J. Polym. Mater.* **1995**, *30*, 1
- [39] Reppe, W.; Magin, A. USP 2577208 **1950**
- [40]
- (a) Teichmann, Ludwig; Ballauf, F.; Bayer, Otto DE 863711, **1941**
- (b) Brubaker, M.M.; Ford, C. USP 2495286, **1950**
- [41]
- (a) Colombo, P.; Kukacka, L.E.; Fontana, J.; Chapman, R.N.; Steinberg, M. *J. Polym. Sci. A-1*, **1966**, *4*, 29
- (b) Russo, S.; Munari, S. *Polym. Lett.* **1967**, *5*, 827
- [42] Zhao, A.X.; Chien, J.C.W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2735
- [43] Abu-Surrah, A.S.; Eckert, G.; Pechhold, W.; Wilke, W.; Rieger, B. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 559

- [44] Reddy, K.R.; Chi-Li, C.; Yi-Hung, L.; Shie-Ming, P.; Jwu-Ting, C.; Shih-Tzung, L. *Organometallics* **1999**, *18*, 2574
- [45] Bianchini, C.; Lee, H.M.; Meli, A.; Oberhause, W.; Vizza, F.; Brüggeller, P.; Haid, R.; Langes, C. *Chem. Commun.* **2000**, 777
- [46] Huhn, W.E.; Hollmann, F.; Hild, S.; Kriewall, T.; Rieger, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *283*, 115
- [47] Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R.I. *Chem. Commun.* **2002**, 964
- [48] Sen, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303
- [49] Drent, E.; van Broekhoven, J.A.M.; Doyle, M.J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235
- [50] Drent, E.; Broekhoven, J.A.M.; Doyle, M.J.; Wong, P.K. in *Ziegler Catalysts: Recent Innovations and Technological Improvements* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger), Springer, Berlin, 1995, S. 481
- [51] Der-Jang Liaw; Jang-Shiang Tsai *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1157
- [52] Ayusman Sen; Ta-Wang Lai, *Organometallics* **1984**, *3*, 866
- [53] Milani, B.; Corso, G.; Mestroni, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3435
- [54] Jian-Chao Yuan; Shi-Jie Lu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2919

- [55] Zuideveld, M.A.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M; Klusener, P.A.A.; Stil, H.A.; Roobeek, Cornelis *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7977
- [56] Jwu-Twig Chen; Ayusman Sen *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1506
- [57] Ayusman Sen; Jwu-Ting Chen; Vetter, W.M.; Whittle, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 148
- [58] Margl, P.; Ziegler, T. *Organometallics* **1996**, *15*, 5519
- [59] Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7337
- [60] Svensson, M.; Matsubara, T.; Morokuma, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 5568
- [61] Rix, F.C.; Brookhart, M.; White, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746
- [62] Batistini, A.; Consiglio, G. *Organometallics* **1992**, *11*, 1766
- [63] Jiang, Z.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455
- [64] Drent, Eit EP 0351023, **1989**
- [65] Ayusman Sen; Ta-Wang Lai *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520
- [66] Brumbaugh, J.S.; Whittle, R.R.; Parvez, M.; Sen, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1735
- [67] Roberto, D.; Catellani, M.; Chiusoli, G.P. *Tetrahedron Letters* **1988**, *29(17)*, 2115

- [68] Der-Jang Liaw; Biing-Ferng Lay *Polym. J.* **1996**, *28*, 266
- [69] Kawaguchi, T.; Kanno, M.; Yanagihara, T.; Inoue, Y. . *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *143*, 253
- [70] Novikova, E.V.; Belov, G.P. *Polymer Science, Ser. A*, **2002**, *44*, 1100
- [71] Stoebenau, E. J.; Jordan, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3222
- [72] Kläui, W.; Bongards, J.; Reiß, G.J. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4077
- [73] Spektrum Nr. 25377 in The Sadtler Standart Infrared Spectra Vol 26, Sadtler Research Laboratories, Inc., PA. 19104, Philadelphia, USA
- [74] Reddy, K.R.; Chi-Li, C.; Yi-Hung, L.; Shie-Ming, P.; Jwu-Ting, C.; Shih-Tzung, L. *Organometallics* **1999**, *18*, 2574
- [75] Domhöver, B.; Kläui, W.; Kremer-Aach, A.; Bell, R.; Mootz, D. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3218
- [76] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Thieme Verlag, 2002
- [77] Ayusman Sen; Ta-Wang Lai *Organometallics* **1982**, *1*, 415
- [78] Der-Jang Liaw; Jang-Shiang Tsai; Biing-Ferng Lay *Polym. J.* **1996**, *28*, 608
- [79] Ivin, K.J.; Mol, J.C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**, S. 407.

- [80] Gaylord, N.G.; Mandal, B.M.; Martan, M. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 555
- [81] Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1977**, *A11(5)*, 1053
- [82] Gaylord, N.G.; Mandal, B.M.; Martan, M. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 613
- [83] Mehler, C.; Risse, W. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1991**, *12*, 255
- [84] Kaminsky, W. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 101
- [85] Lee, B.Y.; Kim, Y.H.; Shin, H.J.; Lee, C.H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3481
- [86] Arndt, M.; Gosmann, M. *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 433
- [87] Haselwander, T.F.A.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3435
- [88] Borkar, S.; Saxena, P.K. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 167
- [89]
- (a) Janiak, C.; Lassahn, P.-G. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 479
- (b) Janiak, C.; Lassahn, P.-G. *J. Mol. Catal., A.: Chem.* **2001**, *166*, 193
- (c) Janiak, C.; Lassahn, P.-G. *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 539

- [90] Rigaudy, J.; Klesney, S.P. *Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, **1979**
- [91] Haselwander, T.F.A.; Heitz, W.; Maskos, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 689
- [92] Hasan, T.; Nishii, K.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8935
- [93] Ahmed, S.; Ludovice, P.J.; Kohl, P. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **2000**, *10*, 221
- [94] Lassahn, P.-G.; Janiak, C.; Oh, J.-S. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 16
- [95] Dorkenoo, K.D.; Pfromm, P.H.; Rezac, M.E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 797
- [96] Chun-tian Zhao; Do Rosario Ribeiro, M.; de Pinho, M.N.; Subrahmanyam, S.; Gil, C.L.; de Lima, A.P. *Polymer* **2001**, *42*, 2455
- [97] Abu-Surrah, A.S.; Thewalt, U.; Rieger, B. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 58
- [98] Bondarenko, G.N.; Gorbacheva, L.I.; Golenko, T.G.; Bykov, V.I.; Fateev, O.V.; Makovetsky, K.L. *Polymer Science, Ser. A.* **1996**, *38(3)*, 284

- [99] Gribov, L.A. Teoriya infrakrasnykh spektrov polimerov (A Theory of the Infra-Red Spektra of Polymers), Moscow: Nauka, **1977** (Zitat einer Quelle aus [98])
- [100] Gribov, L.A.; Dement'ev, V.A. Metody i algoritmy vychislenii v teorii kolebatel'nykh spektrov molekul (Methods and Algorithms of Calculations in the Theory of Vibrational Spectra of Molecules), Moscow: Nauka, **1981** (Zitat einer Quelle aus [98])
- [101] Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255
- [102] Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167
- [103] Linnolahti, M.; Pakkanen, T.A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9205
- [104] Karafilidis, C.; Hermann, H; Ruffínska, A.; Gabor, B.; Mynott, R.J.; Breitenbruch, G; Weidenthaler, C.; Rust, J.; Joppek, W.; Brookhart, M.S.; Thiel, W.; Fink, G. *Angew. Chem.* **2004**, im Druck
- [105] Thompson, M.E.; Baxter, S.M.; Bulls, A.R.; Burger, B.J.; Nolan, M.C.; Santarsiero, B.D.; Schaefer, W.P.; Bercaw, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- [106] Bruno, J.W.; Marks, T.J.; Day, V.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7357.

- [107] Woo, T.K.; Margl, P.M.; Ziegler, T.; Blöchl, P.E. *Organometallics* **1997**, *16*, 3454.
- [108] Hermann, H. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, persönliche Mitteilung.
- [109] Siemeling, U.; Kölling, L.; Stammler, A.; Stammler, H.G.; Kaminski, E.; Fink, G. *Chem. Commun.* **2000**, 1177
- [110] P. Montag, *Dissertation* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1995**
- [111] K. Hauschild, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 45470 Mülheim a. d. Ruhr
- [112] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition 1995-1996, CRC Press Inc.