

Erdalkalimetallkomplexe zur Polymerisation polarer Monomere

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin
Alexandra Steffens
Berlin

Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Herbert Schumann
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Springer
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. September 2005

Berlin 2005

D 83

Erdalkalimetallkomplexe zur Polymerisation polarer Monomere

Alexandra Steffens

In der vorliegenden Arbeit wurden Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Verbindungen von Mg, Ca und Sr hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der Lösungspolymerisation polarer Monomere, insbesondere des Methylmethacrylats (MMA), untersucht.

Alle Verbindungen katalysieren die Polymerisation von MMA. Bei Anwesenheit eines Aluminiumalkyls als Cokatalysator entsteht bei niedrigen Temperaturen in hohen Ausbeuten lösliches syndiotaktisches PMMA mit großer molekularer Einheitlichkeit. Die Molmasse des Polymers kann über das eingesetzte Monomer/Katalysator-Verhältnis gesteuert werden. Die Polymerisation folgt einem lebenden Mechanismus. So ist es möglich, definierte Blockcopolymere durch sequentielle Dosierung des Comonomers herzustellen. Die Temperaturstabilität des Katalysators nimmt mit der Größe des Zentralions zu. Für $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ konnten Kinetiken zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ durch Verfolgung des Umsatzes über die momentane Molmasse aufgenommen und die temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Bei Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ überwiegen mit zunehmender Temperatur Abbruchreaktionen. Dennoch konnten über den Molmassen-Zeit-Verlauf durch numerische Anpassung die Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstums- und Abbruchreaktion bestimmt werden.

Ohne Cokatalysator entsteht auch bei Raumtemperatur PMMA, das vernetzt und vorwiegend isotaktisch ist. Damit unterscheidet es sich deutlich von dem PMMA, das mit den gleichen Katalysatoren aber mit Cokatalysator bei niedrigen Temperaturen synthetisiert werden kann.

Die Modifizierung des Katalysatorsystems gelingt durch Reaktion von $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ und $\text{Mg}(n\text{Bu})_2$ mit Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen. Die Röntgenstrukturanalysen an $\{\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ zeigen einen C-verbrückten dimeren Komplex, während $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ monomer kristallisiert. Eine weitere heteroleptische Verbindung, $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$, kristallisiert dimer über Kohlenstoffatome verbrückt. Hier wird ein Abknicken der Acetylidliganden beobachtet, das auf eine zusätzlich π -Wechselwirkung mit dem Metall hinweist. Diese Struktur konnte auch anhand von DFT-Berechnungen bestätigt werden. Der Austausch eines cp^{H} -Liganden gegen einen Acetylidliganden zieht allerdings keine Verbesserung der katalytischen Aktivität nach sich, vielmehr gehen die Molmassenkontrolle und die hohe molekulare Einheitlichkeit des resultierenden PMMAs verloren.

1	Einleitung	1
1.1	Lebende Polymerisationen	2
1.1.1	Radikalische Polymerisation	3
1.1.2	Ionische Polymerisation	4
1.1.3	Koordinative Polymerisation	5
1.2	Kinetik lebender Polymerisationsreaktionen	8
1.3	Polymere Netzwerke	9
2	Bisheriger Kenntnisstand	11
2.1	Erdalkalimetallverbindungen als Polymerisationskatalysatoren	11
2.1.1	Di-cyclopentadienyl-Calcium als Katalysator für die MMA-Polymerisation	12
2.1.2	Andere Erdalkaliverbindungen als Katalysatoren für die MMA-Polymerisation	12
2.1.3	Erdalkalimetallverbindungen als Katalysatoren für die Polymerisation anderer Monomere	13
2.2	Cyclopentadienylverbindungen von Magnesium, Calcium und Strontium	14
2.2.1	Metallocene von Magnesium, Calcium und Strontium	14
2.2.2	Einige wichtige heteroleptische Verbindungen von Magnesium, Calcium und Strontium	15
3	Experimentelle Methodik	17
3.1	Methoden zur Charakterisierung der Kinetik von Polymerisationsreaktionen	17
3.2	Polymereigenschaften und ihre Analyse	17
3.2.1	Molmassen und Molmassenbestimmung	17
3.2.2	Taktizität und ihre Bestimmung mittels NMR	19
3.2.3	Thermische Charakterisierung mittels Differenzkalorimetrie und Dynamisch-mechanische Analyse zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur	20
3.2.4	Charakterisierung polymerer Netzwerke	21
4	Material und experimentelle Umgebung	23
4.1	Arbeiten unter Schlenkbedingungen	23
4.2	Analytik	23
4.2.1	NMR	23
4.2.2	CHN	24
4.2.3	Kristallographie	24
4.3	Polymerisationsversuche	24
4.3.1	Polymerisation ohne Aufnahme einer Kinetik	24
4.3.2	Kinetikversuche	25
4.3.3	Copolymerisation	25
4.3.4	Aufarbeitung	25
4.3.5	Folienpräparation	26
4.4	Polymeranalytik	26
4.4.1	GPC	26
4.4.2	Lichtstreuung	26
4.4.3	Quellungsmessungen	27

4.4.4	DSC	27
4.4.5	FT-IR	27
4.4.6	DMA	28
4.4.7	TGA	28
5	Ergebnisse der Polymerisation mit einem Aluminiumorganyl als Cokatalysator	29
5.1	Versuche mit Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Magnesium, -Calcium und -Strontium	29
5.1.1	Monomere	29
5.1.2	Cokatalysatoren	29
5.2	Katalysatoraktivität bei 25 °C	30
5.3	Reaktionen bei tiefen Temperaturen	31
5.3.1	Reaktionen bei tiefen Temperaturen mit $Mg(cp^{*H})_2$	31
5.3.2	$Ca(cp^{*H})_2$ -katalysierte Polymerisationen bei tiefen Temperaturen	32
5.3.3	$Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierte Polymerisationen bei tiefen Temperaturen	34
5.4	Kinetik der $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierten Polymerisation	35
5.4.1	Bestimmung des Umsatzes aus dem jeweiligen Wert der Molmasse M_n	36
5.4.2	Bestimmung der Kinetik der $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation	37
5.4.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie	41
5.4.4	Stereokontrolle	42
5.5	$Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierte lebende Polymerisation	44
5.6	PMMA-b-Polyalkylmethacrylat-Copolymere	46
5.6.1	Kalorimetrische Untersuchungen	49
5.7	Aktivitätserhalt der Wachstumszentren	51
5.8	Kinetik der $Ca(cp^{*H})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation	53
5.8.1	Stereokontrolle	56
5.8.2	Reaktionsgeschwindigkeiten	57
5.8.3	Theoretische Überlegungen zu Abbruchreaktionen bei $Ca(cp^{*H})_2$ - katalysierten Polymerisationen	57
5.8.4	Anpassung an experimentelle Daten	59
5.9	Mechanismus der Polymerisation	62
6	Polymerisation ohne Cokatalysatoren	67
6.1	Polymerisationskatalyse mit $Mg(cp^{*H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator	67
6.1.1	Lösemittelabhängigkeit	67
6.1.2	Einfluss von Katalysatorkonzentration und Temperatur auf den Umsatz	68
6.2	Reaktionen mit $Ca(cp^{*H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator	69
6.2.1	Einfluss der Temperatur	69
6.3	Reaktionen mit $Sr(cp^{*H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator	71
6.4	Quellung von Polymerproben	72
6.4.1	Quellversuche	73
6.4.2	Niedermolekulare Anteile	76
6.5	Überlegungen zum Mechanismus der Vernetzung	77
6.6	Untersuchung einer PMMA-Folie	79

6.6.1	NMR-Untersuchung	80
6.6.2	Quellungsverhalten	80
6.6.3	Untersuchung niedermolekularer Anteile	80
6.6.4	Kalorimetrische Untersuchung	81
6.6.5	TGA	83
6.6.6	DMA	84
7	Modifizierung des Katalysatorsystems und Einsatz als Polymerisationskatalysator	87
7.1	Modifizierung des Katalysatorsystems	87
7.1.1	Magnesium-Amide	87
7.1.2	Heteroleptische Amidkomplexe	88
7.1.2.1	$\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ (3)	88
7.1.2.2	$\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (2)	90
7.1.3	Heteroleptische Tetramethylcyclopentadienyl-Mg-Komplexe	91
7.1.3.3	$\{\text{Mg}(\text{cp}^{*\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (4)	91
7.1.3.4	$\text{Mg}(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (5)	95
7.1.4	Ca- und Sr-Verbindungen	95
7.1.4.5	$\text{Ca}(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})$ (10)	96
7.2	Polymerisationsversuche mit den heteroleptischen Verbindungen	96
7.2.1	Versuche mit $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (3)	96
7.2.2	Polymerisation von MMA mit $\{\text{Mg}(\text{cp}^{*\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (4)	98
7.2.3	Polymerisation von MMA mit $\text{Mg}(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (5)	100
7.2.4	Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolakton	102
7.2.5	Polymerisation von MMA und ϵ -CL mit $\text{Ca}(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})_2$ (10)	103
7.3	Fazit	103
8	Zusammenfassung	105
9	Anhang	111
9.1	Verwendete Symbole und Abkürzungen	111
9.2	Numerische Anpassung der Polymerisation mit $\text{Ca}(\text{cp}^{*\text{H}})_2$	114
9.2.1	Simulation für einen Abbruch nullter Ordnung	118
9.2.2	Simulation für einen Abbruch erster Ordnung	119
9.2.3	Simulation für einen Abbruch zweiter Ordnung	120
9.2.4	Simulation eines Abbruchs erster Ordnung mit molmassenabhängiger Abbruchrate	122
9.2.5	Simulation eines Abbruchs erster Ordnung mit quadratischer Molmassenabhängigkeit der Abbruchrate	123
9.2.6	Abbruch zweiter Ordnung, molmassenabhängige Abbruchrate	124
9.3	Arbeitsvorschriften	126
9.3.1	Bis(bis(trimethylsilylamido))-Magnesium(II) (1)	126
9.3.2	Phenylacetylido-bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Magnesium (II) (2)	126
9.3.3	Trimethylsilylacetylido-bis(trimethylsilyl)amido-tetrahydrofuran-Magnesium (II) (3)	127
9.3.4	Phenylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-Magnesium (II) (4)	127

9.3.5	Trimethylsilylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-bis(tetrahydrofuran)-Magnesium (II) (5)	128
9.3.6	Bis(bis(trimethylsilyl)amido-Zinn(II) (6))	129
9.3.7	Bis(bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Calcium (II) (7))	129
9.3.8	Bis(bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Strontium (II) (8))	130
9.3.9	Bis(trimethylsilyl)amido-tetramethylcyclopentadienyl-Calcium (II) (9)	130
9.3.10	Phenylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-Calcium (II) (10)	131
9.4	Kristallstrukturdaten	132
9.4.1	$\{\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{N}(\text{SiCH}_3)_2)(\text{THF})\}_2$ (3)	132
9.4.2	$\{\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{THF})\}_2$ (4)	139
9.4.3	$\text{Mg}(\text{cp}^{*\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (5)	144
10	Literaturverzeichnis	149

1 Einleitung

Synthetische Polymere, so genannte Kunststoffe, sind wegen ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten aus der modernen Welt nicht mehr wegzudenken. Umgerechnet auf den Pro-Kopf-Verbrauch, entfielen 2003 auf jeden EU-Bürger 38,1 kg [1]. Neben den Polyolefinen, Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), die in Deutschland 2003 42% des Gesamtkunststoffverbrauchs ausmachten [2], hat ein weiterer Thermoplast, Polymethylmethacrylat (PMMA), mit 0,9% nur einen vergleichsweise geringen Anteil am Verbrauch, obwohl die Anwendungsmöglichkeiten von PMMA, das unter den Namen Plexiglas, Plexalloy^a, Lucryl^b gehandelt wird, sehr vielseitig sind. Es besitzt interessante Materialeigenschaften wie eine geringe Dichte und eine hohe Oberflächenhärte (Kratzfestigkeit). Es ist lichtdurchlässig, UV-beständig und vielseitig verarbeitbar.

PMMA wird deshalb nicht nur als Bestandteil von Gebrauchsgegenständen wie Möbeln, Abdeckungen, Haushaltsgeräten, oder Konstruktionsteilen wie Scheiben oder Dächern (z.B. im Münchner Olympiastadion) eingesetzt, sondern findet auch hochspezielle Anwendungen in der Medizin und in der Optik. In der plastischen Chirurgie werden PMMA-Partikel (engl. microspheres) zur Faltenglättung implantiert [3]. Aus solchen Implantaten können auch Medikamente freigesetzt werden (engl. drug release) [4]. Seit Jahrzehnten wird es in der Dentaltechnik und als Knochenzement in der Orthopädie eingesetzt. PMMA ist auch ein Bestandteil von Kontaktlinsen oder intraokularen Linsen zur Behandlung von grauem Star oder Fehlsichtigkeit. Auch optische Linsen und Prismen, Karosserieteile und Informationsträger wie beispielsweise DVDs bestehen aus PMMA.

Die chemische Zusammensetzung, in diesem Fall aus Methacrylsäuremethylester-($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)-Grundeinheiten, bestimmt nicht allein die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polymeren. Wichtig ist auch, wie viele dieser Wiederholungseinheiten sich in einem Molekül befinden (mittlere Molmasse des Polymers) und wie sich die Molmassen der einzelnen Kettenmoleküle verteilen (molekulare Einheitlichkeit).

Die gezielte Herstellung von Kunststoffen hinsichtlich Molmasse, Molmassenverteilung und Taktizität^c sowie die Synthese von (Block-)Copolymeren ist nach wie vor eine

a. Handelsmarken der Degussa

b. BASF AG

c. Auf die Charakteristika Molmasse, Verteilung und Taktizität wird näher in Abschnitt 3 eingegangen.

Herausforderung, die durch das Verständnis und die Konzeption von Initiatorsystemen und deren intelligenten Einsatz gemeistert werden kann [5]. Mit lebenden Polymerisationen (s. Abschnitt 1.1) können enge Molmassenverteilungen erreicht und Molmassen gezielt eingestellt werden.

Hierzu zählt die kontrollierte Polymerisation auch polarer Monomere wie Methacrylsäuremethylester (MMA) mittels homogener Katalyse durch Lanthanoidocene. Sie entwickelte sich in den letzten Jahren zu einem interessanten Forschungsschwerpunkt [6].

Aus den übereinstimmenden Ionenradien der schweren Erdalkalimetalle Ca^{2+} (106 pm) und Sr^{2+} (121 pm) und der Lanthanoide Yb^{2+} (108 pm) und Sm^{2+} (122 pm) sowie der ähnlichen Struktur vieler Verbindungen resultiert die Motivation, die Ergebnisse zur katalytischen Polymerisationsaktivität Lanthanoid-organischer Verbindungen an Verbindungen der 2. Hauptgruppe zu überprüfen.

1.1 Lebende Polymerisationen

Die Attribute *lebend* [7], *pseudo-lebend* oder *kontrolliert* werden in der Regel auf Polyreaktionen bezogen, bei denen Abbruchreaktionen in vernachlässigbar kleinem Umfang stattfinden und die durch den vollständigen Umsatz des Monomers oder die Zugabe von Abbruchreagenzien beendet werden. Nach Szwarc [8] halten *lebende* Polymere über lange Zeit die Fähigkeit aufrecht, nach Monomerzugabe spontan auf die gewünschte Größe zu wachsen, während Abbruch- und Übertragungsraten sehr klein bleiben. Die Einheitlichkeit der resultierenden Polymere sollte unberücksichtigt bleiben, da sie viel mehr von der Gleichzeitigkeit der Initiierung als von der Art der Polyreaktion abhängig ist [9].

In einer weiteren Definition bezeichnet Boutevin [10] eine Polymerisation dann als lebend, wenn Abbruch- und Übertragungsreaktionen reversibel sind, während Yasuda [11] dafür Polymereigenschaften definiert, indem er fünf eindeutige Bedingungen^a an Molmasse und Einheitlichkeit stellt. Der Wert für die Einheitlichkeit ist allerdings keine absolute Größe, sondern hängt stark von der Leistungsfähigkeit der angewendeten analytischen Methode ab. Insofern ist die Forderung nach kleinen Polydispersitäten, ob nun beispielsweise 1,01 oder 1,10, beliebig, da sie praktisch nur schwer zu überprüfen ist.

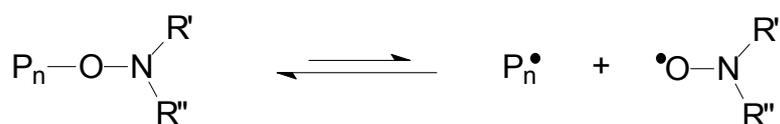
- a. Die Ausbeute soll mindestens 98% betragen, die Molmasse soll auf über 10.000 g/mol ansteigen können. Die Einheitlichkeiten sollten bei $D < 1,15$ für Molmassen M_n über 10.000 g/mol und $D < 1,25$ für M_n über 100.000 g/mol liegen. Die Molmasse soll linear mit dem Umsatz wachsen und die Herstellung von Block-Copolymeren mit hoher Katalysatorausbeute sollte möglich sein.

1.1.1 Radikalische Polymerisation

Die für die radikalische Polymerisation notwendigen Radikale werden durch Homolyse, Redoxreaktionen oder fotochemische Reaktionen aus Initiatoren gebildet. Nur in seltenen Fällen gelingt der Start der Polymerisation rein thermisch durch einfaches Erhitzen des Monomers. Ein Beispiel dafür ist Styrol. Dadurch, dass nicht alle Radikale sofort zur Verfügung stehen, sondern erst generiert werden müssen und die Polyradikale durch Kombination und Disproportionierung sowie durch Nebenreaktionen, wie Radikalübertragungen auf Lösemittel-, Monomer- und Polymermoleküle deaktiviert werden, führen radikalische Polymerisationen in der Regel zu breiten Molmassenverteilungen.

Die Kontrolle radikalischer Polymerisationen beruht auf der Deaktivierung von Polyradikalen, die in so genannte *schlafende* Spezies überführt werden. Dadurch sinkt die Konzentration an Radikalen in der Reaktionsmischung. Da die Radikalkonzentration mit der Potenz 2 in die Abbruchrate durch Übertragungs- und Kombinationsreaktionen eingeht, sinkt der Anteil *toter* Ketten.

Für die Deaktivierung besteht ein breites Spektrum an Möglichkeiten. Zunächst sei die Reaktion mit nicht-initiierenden Monoradikalen wie TEMPO genannt. Bei diesen Nitroxid-vermittelten Polyreaktionen (NMP) kombiniert ein Polyradikal P_n^\bullet mit dem Monoradikal und ist anschließend als *schlafende* Kette für Abbruchreaktionen deaktiviert. Durch schwache Aktivierung wie Licht oder Wärme kann diese labile Bindung wieder gebrochen werden und das freigesetzte Polyradikal mit weiteren Monomeren M reagieren. Diese Methode versagt jedoch bei Methacrylaten.



Schema 1.1-1: Nitroxid-vermittelte Polymerisation

Eine andere Möglichkeit ist die Atomübertragungspolymerisation (engl. atom transfer radical polymerization, ATRP), deren Konzept von Matyjaszewski [12] veröffentlicht wurde. Dabei wird ein Übergangsmetallkomplex, z.B. $CuX/2,2'$ -Bipyridin ($X=Cl, Br$), als Halogenüberträger auf das Polyradikal benutzt.

PhMgBr werden für die stereoselektive Polymerisation funktionalisierter Monomere auf Methacrylatbasis unter milden Bedingungen eingesetzt [19].

1.1.3 Koordinative Polymerisation

Die bekannteste koordinative Polymerisation ist die Ziegler-Natta-Katalyse: Übergangsmetallverbindungen mit einer metallorganischen Verbindung der I.-IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente als Cokatalysator initiieren^a die Polymerisation von Olefinen und Dienen [20].

Durch Zusatz von Donorverbindungen als Lewisbasen (Ziegler-Natta-Katalysatoren der zweiten Generation) oder durch Fixierung auf einem Träger aus $MgCl_2$ (dritte Generation) konnte die Katalysatoreffizienz bedeutend erhöht werden. Bei den Katalysatoren der vierten Generation handelt es sich um Metallocene und die Cokatalysatoren Methylalumoxan oder Triphenylboran. Die Luftbeständigkeit der Aluminium-organischen Cokatalysatoren kann durch intramolekulare Donorstabilisierung erhöht werden [21].

Essentielle Schritte der Polymerisation sind die Monomerkoordination, die Aktivierung der Monomer-Doppelbindung und die Insertion in die Metall-Alkylbindung, weshalb dieser Mechanismus auch als Insertionspolymerisation bezeichnet wird. Der Abbruch geschieht in der Regel über Kettentransfer oder β -H-Eliminierung.

Polare Monomere mit Ziegler-Natta-Katalysatoren zu polymerisieren, stellte lange Zeit ein größeres Problem dar. Dennoch gelang es Collins im Jahr 1992, MMA mit dem Zirconocen (cp_2ZrMe_2) syndiotaktisch zu polymerisieren [22]. Vorgeschlagen wird ein Gruppentransfer-Mechanismus [23], der einen bimetallichen Übergangszustand beinhaltet. Andere (ansa-)Zirconocene wie $Me_2C(cp)(Ind)ZrMe(THF)^+BPh_4^-$ oder $Me_2C(cp)_2ZrMe(THF)^+BPh_4^-$ fungieren als *single-site-Katalysatoren* für die stereospezifische MMA-Polymerisation zu syndiotaktischem PMMA [24]. Hier wird ein kationischer Ester-Enolat-Komplex als aktive Spezies in Betracht gezogen. Von eher akademischen Interesse sind die Versuche zur Polymerisation von MMA mit $(cp_2ZrMe_2)/Ph_3CB(C_6F_5)_4$, die nur unter Zusatz von sehr großen Mengen $ZnEt_2$ gute Umsätze (wenn auch mit langen Reaktionszeiten) versprechen [25]. Die technisch interessante Copolymerisation von α -Olefinen mit dem polaren MMA gelingt z.B. mit $Me_2C(cp)(Ind)Zr/B(C_6F_5)_3$. Dabei wandelt sich der Katalysator von einem kationischen

a. Auf die Bezeichnungen Katalysator und Initiator wird in Abschnitt 2.1 vertiefend eingegangen.

Alkylkomplex (während der Ethylenpolymerisation) zu einem kationischen Ester-Enolat-Komplex um, der für MMA aktiv ist [26]. Einen Überblick über die stereospezifische Polymerisation von Methacrylaten vermittelt beispielsweise [27].

Die Polymerisation von polaren Monomeren gelingt hervorragend mit Lanthanoidkomplexen. So können neben Alkylacrylaten, Acrylnitrilen, Alkylisocyanaten auch zyklische Monomere wie Laktone [28, 29], Oxirane, Laktide [29] und zyklische Carbonate sowie natürlich Olefine und Diene polymerisiert und block-copolymerisiert [30] werden. Einen guten Überblick liefert ein Review-Artikel von Yasuda [31]. Das Samarocen $\text{Sm}(\text{cp}^{\text{Et}})_2\text{Me}$ erlaubt auch die Synthese von flüssigkristallinen Polymethacrylaten. Die hochfunktionalisierten calamitischen Seitenketten haben dabei keinen Einfluss auf die Polymerisation [32].

Die ersten Polymerisationen von MMA mit Organolanthanoid(III)-Komplexen wurden von Yasuda 1993 veröffentlicht [33]. Ihm gelang es, sehr einheitliches, hochmolekulares ($M_n > 10^5$ g/mol, $D < 1,05$) Polymethylmethacrylat herzustellen. Die Röntgenstrukturanalyse des 1:2-Adduktes aus Katalysator und Monomer ($\text{cp}^*_2\text{SmMMA}_2\text{H}$) zeigt einen 8-Ring, der folgenden Initiierungsmechanismus wahrscheinlich macht:

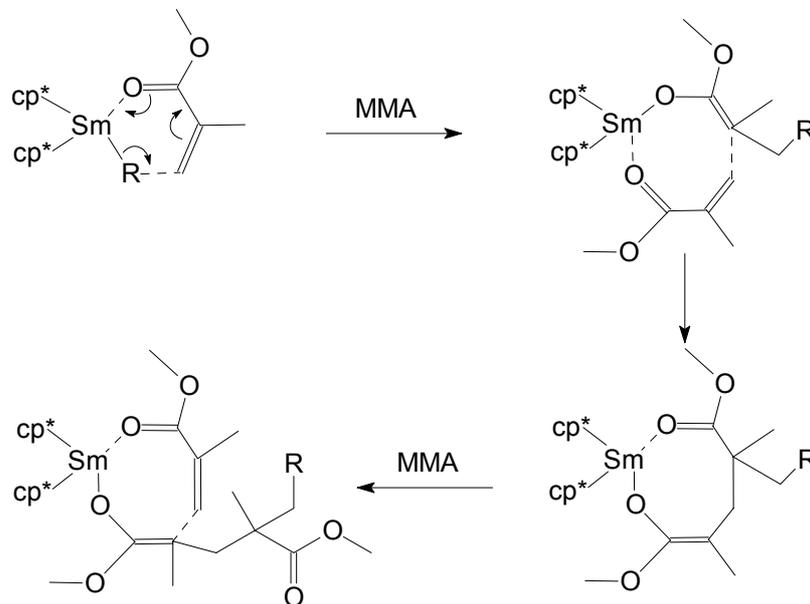


Abb. 1.1-1: Initiierungsmechanismus für die Polymerisation von MMA mit $\text{Sm}(\text{cp}^*)_2\text{H}$ nach Yasuda [33]

Durch die Koordination der Carbonylgruppe des MMAs wird die Doppelbindung für einen nukleophilen Angriff durch den Liganden R aktiviert. Das Kettenwachstum ist

dann eine Folge von Koordinations- und Insertionsschritten, wobei die Kette jeweils auf das koordinierte Monomer migriert. Dieser Stellungswechsel führt in der Regel zu syndiotaktischem PMMA.

Da durch Röntgenstrukturuntersuchung Protonen nicht sichtbar gemacht werden können, steht der Beweis einer Monomerinsertion in die Sm-R-Bindung (für R=H) aus. Andere Ansätze verfolgen die Bestimmung der Endgruppe des Polymers. Mit MALDI-TOF-Experimenten^a konnte R als Endgruppe des resultierenden Polymers nachgewiesen werden [34].

Für Polyreaktionen mit Sm(II)-Verbindungen stammt ein mechanistischer Vorschlag von Boffa und Novak [35]: Vom zweiwertigen Zentralatom wird ein Elektron auf das Monomer übertragen, dabei entsteht ein Anionenradikal. Aus der Kombination zweier Anionenradikale entsteht ein Bisinitiatorsystem, das durch die wachsende Kette verbunden ist und zu Polymeren führt, deren Molmasse dem doppelten Verhältnis aus Monomer und Initiator entspricht.

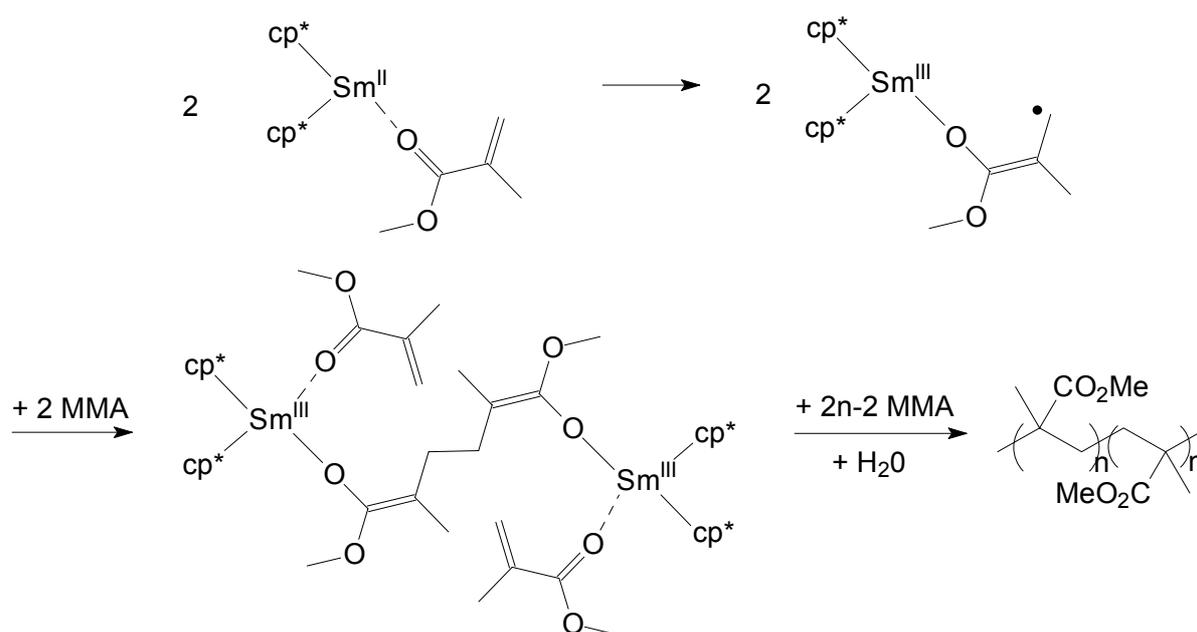


Abb. 1.1-2: Initiierungsmechanismus für die Polymerisation von MMA mit $\text{Sm}^{\text{II}}(\text{cp}^*)_2$ nach Boffa und Novak [35]

a. MALDI-TOF = engl. matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight

1.2 Kinetik lebender Polymerisationsreaktionen

Lebende Polymerisationen gehorchen bezüglich der Monomerkonzentration einem Wachstumsgesetz erster Ordnung. D.h., in den Potenzansatz der Bruttogeschwindigkeit der Polyreaktion geht die Monomerkonzentration mit dem Exponenten $n=1$ ein.

$$v_{\text{brutto}} = k[I]^m[M]^n \quad \text{Gleichung 1-1}$$

Im einfachsten Fall der bimolekularen Wachstumsreaktion (mit der Geschwindigkeitskonstante k_w) zwischen der wachsenden Spezies P^* und dem Monomeren kann die Wachstumsgeschwindigkeit v_w ausgedrückt werden durch:

$$v_w = k_w[P^*][M] = k_w f[\text{Kat}][M] \quad \text{Gleichung 1-2}$$

Die Konzentration der Wachstumszentren P^* ergibt sich aus dem Ausbeutefaktor f und der Katalysatorkonzentration^a $[\text{Kat}]$. Dieser Ausbeutefaktor gibt an, welcher Anteil der zugegebenen Katalysatormenge wirklich Ketten startet. Er lässt sich für den einfachsten Fall, in dem von jedem aktiven Zentrum eine Kette wächst, aus dem Quotienten des erwarteten und des experimentell gefundenen Zahlenmittels der Molmasse bestimmen. Das erwartete Zahlenmittel der Molmasse ergibt sich aus dem Verhältnis von Monomer- und Katalysatorkonzentration $[M]_0/[Kat]_0$, der Molmasse der Wiederholungseinheit M_M und der Ausbeute der Polymerisation.

$$f = \frac{M_{n, \text{theo}}}{M_n} = \frac{\frac{[M]_0}{[Kat]_0} M_M \cdot \text{Ausbeute}}{M_n} \quad \text{Gleichung 1-3}$$

Da bei lebenden Polymerisationen die Konzentration der wachsenden Ketten nicht durch Abbruch- oder Übertragungsreaktionen verringert wird, kann mit Hilfe einer scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{app} die Wachstumsgeschwindigkeit ausschließlich als Funktion der momentanen Monomerkonzentration $[M]_t$ ausgedrückt werden.

$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{app}}[M]_t \quad \text{Gleichung 1-4}$$

a. Auf die Bezeichnungen *Katalysator* und *Initiator* wird in Abschnitt 2.1 vertiefend eingegangen.

Die Intergration von Gleichung 1-4 führt zu

$$\ln[M]_t - \ln[M]_0 = -k_{\text{app}} t + c \quad \text{Gleichung 1-5}$$

Durch halblogarithmische Auftragung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur im Arrhenius-Plot kann die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion als Geradensteigung nach Gleichung 1-6 bestimmt werden.

$$\ln k_{\text{app}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Gleichung 1-6}$$

1.3 Polymere Netzwerke

Im Gegensatz zu linearen Polymeren bilden vernetzte Polymere ein dreidimensionales Netzwerk aus, so dass im Extremfall eine Probe als ein einziges „Molekül“ aufgefasst werden muss. Daraus leiten sich besondere Materialeigenschaften ab. Prominentestes Beispiel ist Naturkautschuk, der nach Vulkanisierung mit Schwefel gummielastische Eigenschaften aufweist [36]. Im Allgemeinen werden Netzwerke durch Copolymerisation mit einem di- oder multifunktionellen Monomer, das durch statistischen Einbau in gleich zwei Ketten für intermolekulare Vernetzung sorgt, oder durch polymeranaloge Umsetzung hergestellt. Die polymeranaloge Umsetzung setzt das Vorhandensein von funktionellen Gruppen im Polymeren voraus. Von einigen metallocen-katalysierten Olefin-Polymerisationen wird berichtet, dass durch Abbruchreaktionen Makromere mit einer Doppelbindung am Kettenende gebildet werden. Über diese werden sie in andere Ketten eingebaut und führen somit zu Vernetzung [37].

Methacrylate werden in der Regel durch Zusatz difunktionaler Linker, vorzugsweise Ethylglycoldimethylmethacrylat, vernetzt [38].

2 Bisheriger Kenntnisstand

2.1 Erdalkalimetallverbindungen als Polymerisationskatalysatoren

Unter Katalysatoren versteht man im engen Sinne Verbindungen, die die Reaktion beschleunigen, ohne dabei selbst verändert (oder verbraucht) zu werden [39]. Initiatoren hingegen werden in der Startreaktion verbraucht und im Reaktionszyklus nicht zurückgebildet. Klassische Initiatoren in der Polymerchemie sind beispielsweise Dibenzoylperoxid oder Azobutyronitril (AIBN), die bei ihrem Zerfall Radikale bilden, bei deren Reaktion mit der Doppelbindung eines geeigneten Monomers wie Styrol eine Polykette gestartet wird. Die Polymerisationskatalyse wie sie beispielsweise bei Lanthanoidocen-vermittelten Polyreaktionen, auf die bereits in Abschnitt 1.1.3 eingegangen wurde, stattfindet, umfasst im Grunde zwei Schlüsselschritte: Zum einen den Start der Polyreaktion, in diesem Beispiel durch Insertion eines Monomers in eine Sm-C-Bindung. In diesem Schlüsselschritt wäre die Samariumverbindung eher ein Initiator, denn diese Insertion ist nicht reversibel, die Verbindung kann nicht zurückgewonnen werden und den Start anderer Ketten initiieren. Zum anderen sind die Wachstumsschritte auch im klassischen Sinne katalysiert durch die Koordination weiterer Monomermoleküle an das Metallzentrum und ihre Insertion.

Dieser Katalysezyklus kann im Idealfall ohne Abbruch viele Male durchlaufen werden, die katalytisch aktive Spezies liegt nach jedem Zyklus der Koordination und Insertion wieder vor. Da in diesem Sinne bei koordinativen Polymerisationsmechanismen ein Katalysator der Wachstumsreaktion vorliegt, und nur die Wachstumsreaktion ist es ja, die sich in der Bildung von Polymeren bemerkbar macht, wird in der vorliegenden Arbeit bei koordinativen Polymerisationen nicht zwischen Initiator und Katalysator unterschieden, zumal sich in der internationalen Literatur, vielleicht zu Unrecht, der Begriff des Katalysators durchgesetzt hat.

Die Synthese von Polymeren, insbesondere von solchen, die wie PMMA und Polyester medizinische und pharmazeutische Anwendungen [40] finden, mit nicht-toxischen Katalysatoren ist immer dann vorteilhaft, wenn die restlose Entfernung des Katalysators oder seiner Abbauprodukte nicht garantiert werden kann. Die Erdalkalimetallionen Mg^{2+} und Ca^{2+} sind am tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel [41] beteiligt und stellen keine Gefahr für den Organismus dar.

Erste Bemühungen, Polymerisationen mit Erdalkalimetallen zu starten, gehen bis in die siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. Die Gruppe um François [42] benutzte fein verteilten Metallstaub von Ca, Sr und Ba, mit dem sie in der Lage waren, MMA, Styrol und andere Monomere in heterogenen Systemen zu polymerisieren. Sie postulieren die Entstehung von Radikalanionen durch Elektronentransfer vom Metall zum Monomer als Polymerisationsmechanismus [43]. Mit MgO und CaO sowie Mg- und Ca-Stearaten kann L-Laktid in Masse polymerisiert werden [44].

2.1.1 *Di-cyclopentadienyl-Calcium als Katalysator für die MMA-Polymerisation*

Schon 1974 machten Lindsell et al. [45] – allerdings nicht sehr erfolgreiche – Versuche zur Polymerisation von MMA mit Dicyclopentadienylcalcium. In Dimethylether (DME) wurde innerhalb von 12 h bei 0 °C MMA mit 8 % Ausbeute syndiotaktisch (94% rr) polymerisiert. Auf der Suche nach Methoden zur stereoselektiven Synthese von PMMA untersuchten Brittain et al. [46] das gleiche System, erzielten ähnlich schwache Ausbeuten, konnten jedoch die Taktizität nicht reproduzieren. Mit dem besser löslichen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium wurden bei Temperaturen von 0 °C in DME und Tetrahydrofuran (THF) hohe Ausbeuten von 81% erreicht. Allerdings war das PMMA multimodal verteilt mit Einheitlichkeiten von D=3-5 und Syndiotaktizitäten unter 60% rr. Die Katalysatorausbeutefaktor^a betrug zwischen 9 und 57%. Bei tieferen Temperaturen (unter -20 °C) wurde sehr wenig oder kein MMA umgesetzt, so dass die Autoren schlussfolgerten, dass diese Calcium-Verbindungen als Katalysatoren vollkommen unattraktiv wären.

2.1.2 *Andere Erdalkaliverbindungen als Katalysatoren für die MMA-Polymerisation*

Triphenylmethyl-Verbindungen von Ca, Sr und Ba wurden von Lindsell et al. [47] erfolgreich an MMA getestet. Sie konnten breit verteiltes, multimodales und vorwiegend syndiotaktisches PMMA herstellen: Die Ausbeuten variierten zwischen 13 und 100%, das resultierende PMMA wies Molmassen M_n zwischen 18000 und 78000 g/mol und Einheitlichkeiten von 2-13 auf, wobei kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Molmasse und anfänglicher Katalysatorkonzentration festgestellt werden konnte. Die Syndiotaktizität war bei Verwendung von Ca-haltigen Initiatoren höher als bei solchen mit den schweren Metallen Sr oder Ba.

a. Als Katalysatorausbeutefaktor bezeichnet man den Anteil der ursprünglich eingesetzten Menge an Katalysator, der zur Bildung von Polyketten führt.

2.1.3 Erdalkalimetallverbindungen als Katalysatoren für die Polymerisation anderer Monomere

Polymerisation cyclischer Ester

Einen allgemeinen Überblick über Polymerisationsmöglichkeiten cyclischer Ester [48, 49] und insbesondere über mit Lanthanoidverbindungen katalysierte Ringöffnungspolymerisationen geben [50, 51]. An Bedeutung zunehmen könnten enzymatisch gesteuerte ringöffnende Polymerisationen mit Lipasen, die sich auch mit „chemischen“ Methoden an bifunktionelle Initiatoren kombinieren lassen [52].

Die cyclischen Esther L-Laktid und ϵ -Caprolakton können mit in situ aus $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ generierten Ca-Alkoxiden, $\text{Ca}(\text{O}i\text{Pr})_2$ [53] und $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ [54], kontrolliert homo- und copolymerisiert werden. Das Edukt $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ initiiert zwar die Polymerisation, führt jedoch zu geringen Katalysatorausbeuten und schlechten Einheitlichkeiten. Die Reaktionskinetik mit Alkoxiden spricht für einen lebenden Mechanismus. Das Kettenwachstum erfolgt durch Bindungsbruch und anschließende Insertion des Monomers in die Ca-Alkoxid-Bindung.

Auch Amino-Komplexe des Calciums, die aus der Reaktion von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid mit $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ in situ hergestellt werden, weisen katalytische Aktivität auf [55]. Auf dem gleichen Prinzip basiert die Polymerisation von Caprolakton und L-Laktid mit Isopropoxyl-Strontium, das aus der Reaktion von metallischem Sr mit Propylenoxid in flüssigem Ammoniak gewonnen wird [56].

Mit Ca-Acetylacetonat können Copolymere aus Polyglycolid und -laktid hergestellt werden [57].

Styrolpolymerisation

Benzylverbindungen des Calciums initiieren nach Harder [58-61] stereoselektiv die Polymerisation von Styrol. Die Autoren schlagen einen anionischen Mechanismus vor. Das Konzept sieht einen heteroleptischen Komplex vor, bestehend aus einem inaktiven, sterisch anspruchsvollen Spectator-Liganden (trimethylsilyl- oder hypersilyl-stabilisiertes Fluorenyl) und einer reaktiven Gruppe (Benzyl), deren Dimethylamin-Substituent durch intramolekulare Koordination den Komplex stabilisiert. Die Polymerisationsaktivität beruht auf der Nukleophilie des Komplexes und der Koordination der Doppelbindung des Styrols mit anschließender kettenendkontrollierter Insertion des Monomers.

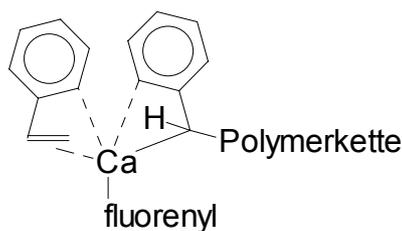


Abb. 2.1-1: Schematische Darstellung der polymerisationsaktiven Spezies auf Basis von heteroleptischen Ca-Komplexen

Von analogen Benzylkomplexen des Sr sind bisher keine Daten zur Polymerisationsaktivität veröffentlicht worden.

2.2 Cyclopentadienylverbindungen von Magnesium, Calcium und Strontium

Die intensive Forschung zur Synthese, Struktur und Reaktivität von Erdalkalimetallocenen manifestiert sich in zahlreichen Übersichtsartikeln [62-64]. Die Chemie der Magnesiumverbindungen unterscheidet sich meist signifikant von der Chemie der schweren Elemente der zweiten Gruppe, Ca, Sr und Ba, die auch als schwere Erdalkalimetalle bezeichnet werden.

2.2.1 *Metallocene von Magnesium, Calcium und Strontium*

Cotton [65] und Wilkinson [66] stellten bereits in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts das hochsymmetrische Magnesocen $Mg(cp)_2$ her. Die Herstellung erfolgt durch die Umsetzung von Magnesiumbisalkylen mit Cyclopentadien oder seinen Derivaten, von metallischem Magnesium mit Cyclopentadien bei 500 °C oder von $MgCl_2$ mit Nacp und anschließender Verschiebung des Schlenkgleichgewichts des zunächst vorliegenden $Mg(cp)Cl$.

Die schweren Homologen können aus den Metallhydriden und Cyclopentadien bei 400 °C, durch Umsetzung der Diiodide mit Licp, der Bis(bis-trimethylsilyl)amide mit Cyclopentadien oder aus den Metallen und Cyclopentadien bzw. seinen Derivaten in flüssigem Ammoniak [67] gewonnen werden. In der Regel sind zusätzliche lewisbasische Donoren koordiniert, die für die Absättigung der Koordinationssphäre sorgen. Die (substituierten) cp-Ringe sind in den Verbindungen von Ca und Sr gewinkelt angeordnet. Mit dem sterischen Anspruch der Substituenten des cp-Rings weitet sich dieser Winkel auf.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{*H}})_2$, $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{*H}})_2$ und $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{*H}})_2$ wurden von Glanz und Gottfriedsen [68, 69] durch Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Tetramethylcyclopentadien in Heptan bzw. durch Reaktion der Metalle Ca und Sr mit Tetramethylcyclopentadien in Ammoniak/THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Diese Verbindungen sind vollständig charakterisiert.

2.2.2 Einige wichtige heteroleptische Verbindungen von Magnesium, Calcium und Strontium

Von Erdalkalimetallen sind nur wenige Halbsandwichkomplexe bekannt. Im $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{*}})\text{I}(\text{THF})_2$ [70], $\text{Ca}(\text{cp}^{1,2,4\text{-SiMe}_3})\text{I}(\text{THF})$ [71] und $\text{Ca}(\text{cp}^{1,2,3,4\text{-iProp}})\text{I}(\text{THF})$ [72] liegen über Iod verbrückte Dimere vor. Die Dimere der gemischten Acetylid-Komplexe des Calciums mit der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{cp}^{1,2,3,4\text{-iPr}})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{THF})_x$ ($\text{R}=\text{Ph}$, SiMe_3 , Si^iPr_3 , SiPh_3) verbrücken über die Acetylid-Liganden [73].

$\text{Mg}(\text{cp})(\text{C}\equiv\text{CPh})$ wurde als Acetylid-verbrücktes Tetramer und sein THF-Addukt als Dimer durch Reaktion von Dimethylmagnesium mit Biscyclopentadienylmagnesium und Phenylacetylen in Diethylether oder THF hergestellt [74]. Verbrückte Acetylidliganden liegen ebenfalls im dimeren $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-NR}_2)_2\text{Mg}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $t\text{Bu}$) vor [75], während andere Acetylid-Komplexe des Magnesiums terminale Acetylidliganden enthalten, wie sie im durch Solvatation stabilisierten $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})(\text{tmeda})_2$ [76] vorliegen.

3 Experimentelle Methodik

3.1 Methoden zur Charakterisierung der Kinetik von Polymerisationsreaktionen

Die Kinetik von Polymerisationsreaktionen kann durch verschiedene Methoden verfolgt werden.

Die Viskosimetrie bietet die Möglichkeit, über die Zunahme der *Viskosität* die Bildung von Polymeren zu verfolgen.

Die *Dilatometrie* registriert die Volumenabnahme der Reaktionsmischung, die die im Vergleich zum Monomer erhöhte Dichte des Polymers verursacht, mit zunehmendem Umsatz [77, 78]. Der Umsatz kann u.a. mit Kernspinspektroskopie (NMR) oder Infrarotspektroskopie (IR) beobachtet werden. Aus dem Verhältnis der Integrale von Polymer- und Monomersignalen in *NMR*-Spektren [79] oder der Intensitätsabnahme charakteristischer *IR*-Banden [80] können die Konzentrationsverhältnisse errechnet werden. Andere Methoden beruhen auf der Bestimmung des *Dampfdrucks des Monomers*, der Änderung der *dielektrischen Konstante* oder auf einer kalorimetrischen Untersuchung der *Temperaturänderung*. Die Konzentration an Radikalen kann mit Elektronenspinrezonanz- (*EPR*-)Messungen verfolgt werden [81], ebenso ist die *Pulsed-Laser Photopolymerisation* für die Charakterisierung der Kinetik radikalischer Polymerisationen von Bedeutung [82]. Die Gelpermeationschromatographie (*GPC*) ermöglicht die Verfolgung des Umsatzes durch den Vergleich der Signalintensitäten des Polymers und des Monomers oder eines der Probe zugesetzten Standards [24].

Indirekt ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante aus der Molmassenverteilung zugänglich [83]. Durch periodische Zugabe von schnell dissoziierendem Initiator oder durch periodische Fotoinitiiierung können in der Molmassenverteilung Vielfache einer charakteristischen Kettenlänge beobachtet werden, die in direkter Proportionalität zur Wachstumskonstante stehen.

3.2 Polymereigenschaften und ihre Analyse

3.2.1 Molmassen und Molmassenbestimmung

Die wohl am häufigsten im Zusammenhang mit katalytischen Untersuchungen bestimmte Eigenschaft ist die Molmasse. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Anzahl von Wiederholungseinheiten einer Polykette (=Polymerisationsgrad P) und deren Formel-

masse. In Kunststoffen liegen nie Polymerketten nur eines Polymerisationsgrades, sondern immer eine von der Kinetik der Polyreaktion abhängige Verteilung verschiedener Polymerisationsgrade vor. Deshalb werden im Allgemeinen Angaben zum Zahlenmittel M_n und zum Massenmittel M_w gemacht, je nachdem, ob nach dem zahlenmäßigen oder dem Masseanteil der Ketten einer Molmasse an der Gesamtprobe gewichtet wird. Beide errechnen sich aus der Meyerhoff-Formel nach

$$M_\beta = \frac{\sum m_i M_i^\beta}{\sum m_i M_i^{\beta-1}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Dabei bezeichnet m_i die Masse einer Fraktion mit der Molmasse M_i . Für $\beta=0$ liefert Gleichung 3-1 das Zahlenmittel M_n , für $\beta=1$ das Massenmittel M_w [84]. Der Quotient aus M_w und M_n wird als Einheitlichkeit (D) bzw. Polydispersität bezeichnet und liefert eine Aussage über die Verteilungsbreite.

Die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC)^a trennt Moleküle (innerhalb der Ausschlussgrenzen des verwendeten Säulenmaterials) aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens V_h und nicht aufgrund chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen mit der stationären Phase: Je kleiner das hydrodynamische Volumen eines Makromoleküls ist, desto tiefer kann es in die Poren der stationären Phase eindringen und desto später wird es eluiert. Zwischen dem Logarithmus der Molmasse und dem Elutionsvolumen besteht im einfachsten Fall ein (empirischer) linearer Zusammenhang. Die Säule muss mit geeigneten Standards bekannter Molmasse kalibriert werden, es handelt sich bei der SEC also um ein Relativverfahren.

Die Konzentration der eluierten Fraktion wird über UV- und Refraktionsindex (RI)-Detektoren, bei modernen Systemen auch durch Lichtstreuungsdetektoren und Viskosimeter oder bei geeigneten Proben auch mit Fluoreszenz- oder Leitfähigkeitsdetektoren bestimmt.

Einzelheiten über diese Methode sind in [85] nachzulesen.

Besonders interessant ist die Kopplung mit Lichtstredetektoren, wenn diese nicht nur als Konzentrations- sondern als Molmassendetektoren eingesetzt werden. Die Lichtstreuung ist ein Absolutverfahren, und somit ist eine Kalibrierung der Säule nicht

a. Da die stationäre Phase aus gequollenen Gelen besteht, spricht man auch von Gelpermeationschromatographie (GPC). Beide Begriffe werden analog verwendet.

notwendig, wenn auch das Brechungsinkrement $\partial n/\partial c$ bekannt sein muss. Zu jeder bei V_{elu} eluierten, idealerweise monodispersen Fraktion wird die Molmasse bestimmt und ihr Anteil an der Probe mit einem konzentrations sensitiven Detektor ermittelt. Die Auftragung des Massenanteils gegen die Molmasse ergibt dann die Molmassenverteilung. Einen Überblick über die Grundlagen der Streulichtmethode liefert [86].

3.2.2 Taktizität und ihre Bestimmung mittels NMR

Mit *Taktizität* bezeichnet man die sterische Anordnung (Konfiguration) aufeinander folgender asymmetrischer Kohlenstoffatome entlang einer Polymerhauptkette. Die Taktizität ist vom Mechanismus der Polyreaktion abhängig und beeinflusst die Eigenschaften des Polymers wie z.B. den Glasübergang oder die Fähigkeit zur Kristallisation.

In Polymethacrylaten ist jedes zweite Kohlenstoffatom asymmetrisch. Sind drei aufeinander folgende Zentren gleich (meso) konfiguriert, spricht man von isotaktischen Triaden (mm). Wechselt die Konfiguration zwischen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, liegen syndiotaktische (rr) vor, andernfalls hat man es mit heterotaktischen (mr) Triaden zu tun.

Die Analyseverfahren der Wahl ist die NMR-Spektroskopie, da die chemische Verschiebung des Signals der α -Methylgruppe im magnetischen Feld von der Konfiguration der benachbarten Stereozentren abhängt. Eine kompliziertere Aufspaltung erleben die Signale der Methylengruppen, die eine Zuordnung zu Pentaden (unter Einbeziehung der nächsten und übernächsten Nachbarn) möglich macht.

Aus dem Integral der Signale können die Anteile der jeweiligen Triaden bestimmt werden. Dies macht eine statistische Auswertung möglich:

Der Anteil an iso- und syndiotaktischen Diaden (x_m bzw. x_r) ergibt sich aus dem Stoffmengenanteil der jeweiligen Triaden nach

$$x_m = x_{mm} + \frac{x_{mr}}{2} \quad x_r = x_{rr} + \frac{x_{mr}}{2} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Daraus sind die Zahlenmittel der taktischen Sequenzlänge ($X_{n,m}$ und $X_{n,r}$) zugänglich:

$$X_{n,m} = \frac{2x_m}{x_{mr}} \quad X_{n,r} = \frac{2x_r}{x_{mr}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Aus den Wahrscheinlichkeiten für einen isotaktischen oder syndiotaktischen Verknüpfungsschritt lässt sich abschätzen [87], ob der zuletzt am Wachstumszentrum eingebaute Grundbaustein einen Einfluss auf die Art der Verknüpfung hat. Man unterscheidet Markov-Mechanismen nullter bis zweiter Ordnung, je nachdem, wie viele Grundbausteine die Verknüpfung kontrollieren. Bei einem Markov-Mechanismus erster Ordnung spielt nur die vorhergehende Einheit bei der Art der neuen Verknüpfung eine Rolle. Es handelt sich dann um eine Kettenend-Kontrolle.

Wird bei koordinativen Polymerisationen die Stereochemie durch die Wechselwirkung zwischen Monomer und Metallzentrum reguliert (engl. enantiomorphic-site control), kann man einen Markov-Mechanismus nullter Ordnung (Verteilung einer Bernoulli-Statistik) erwarten [88].

Einen Hinweis auf das Vorliegen einer solchen Statistik liefern sowohl die kumulative Häufigkeit gekreuzter Verknüpfungen $P_{mr} + P_{rm} = 1$ als auch die Identität der aus den unterschiedlichen Triadenanteilen x_i errechneten Wahrscheinlichkeiten für eine Meso-Verknüpfung P_m [89].

$$P_m = \sqrt{x_{mm}} = 1 - \sqrt{x_{rr}} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{x_{mr}}{2}} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

3.2.3 Thermische Charakterisierung mittels Differenzkalorimetrie und Dynamisch-mechanische Analyse zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur

In der Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird die Änderung der Wärmekapazität Δc_p mit der Temperatur verfolgt. Es wird die Wärmemenge detektiert, die notwendig ist, um während eines Heiz- oder Abkühlprozesses eine Temperaturkonstanz zwischen Probe und Referenz zu erreichen. Phasenübergänge erster Ordnung finden sich als exo- bzw. endotherme Peaks im Thermogramm wieder. Glasübergänge manifestieren sich als Stufe oder Knick [90]. Da der Glasübergang kein Gleichgewichtszustand ist, wird seine Lage von den Messbedingungen und der thermischen Vorgeschichte der Probe beeinflusst.

Die Glasübergangstemperatur von Proben mit gleichen Grundeinheiten ändert sich im Wesentlichen mit der Taktizität, der Molmasse und dem Verzweigungsgrad [91].

Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) erlauben die temperatur- und frequenzabhängige Bestimmung von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' sowie des Dämpfungsfaktors $\tan\delta$. Die Probe „antwortet“ mit einer um den Verlustwinkel δ

phasenverschobenen Deformation auf eine sinusförmige oszillierende Belastung.

Mit dieser Methode können neben dem Glasübergang auch andere Phasenübergänge des Materials und Nebenrelaxationen bestimmt sowie Informationen zu viskoelastischen Eigenschaften gewonnen werden. Aus der Höhe des Kautschukplateaus sind Rückschlüsse auf die Vernetzungsdichte möglich.

3.2.4 Charakterisierung polymerer Netzwerke

Da Netzwerke unlöslich sind, können sie nicht mit der üblichen Analytik, die auf Makromoleküle in Lösung abzielt (z.B. Lichtstreuung und GPC), charakterisiert werden. Mit mechanischen Analysen, z.B. DMA und Zug-Dehnungs-Versuche, sowie Quellungsmessungen können sie dennoch gut untersucht werden. Bei genügend hoher Konzentration an Vernetzungspunkten ist auch eine spektroskopische Auswertung möglich. Außerdem lassen sich mit dieser Methode u.a. Aussagen über die Heterogenität der Vernetzungsstellen machen [92]. Transportphänomene werden durch Fluoreszenz-Analysen verfolgt [93].

Netzwerke werden durch die Netzkettlänge beschrieben. Als Netzketten versteht man die Kettensegmente zwischen zwei Vernetzungspunkten. Das Molmassenmittel der Netzketten ist ein Maß für die Netzkettlänge und wird oft fälschlicherweise auch als Netzkettlänge bezeichnet.

Vernetzte Polymere sind, obwohl unlöslich, so doch in der Lage, unter Quellung bis zu einem maximalen Quellungsgrad Q_{\max} Lösemittel aufzunehmen. Dieser maximale Quellungsgrad ist im thermodynamischen Gleichgewicht definiert als Quotient aus der Masse des Gels m_{Gel} und der des trockenen Polymers m_{P} .

$$Q_{\max} = \frac{m_{\text{Gel}}}{m_{\text{P}}} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Q_{\max} ist neben der Temperatur auch von der Güte des Lösemittels, die einen Einfluss auf die Mischungsenthalpie hat, abhängig.

Des Weiteren bestimmt der Vernetzungsgrad, wie weit das Polymer aufquellen kann. Bei kleinen Vernetzungsgraden und damit großen Netzkettlängen wird Q_{\max} größer sein als in stärker vernetzten Proben. Auf die Thermodynamik von Polymerlösungen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Einblicke liefern einschlägige Lehrbücher, z.B. [91].

Die Flory-Rehner-Gleichung [94] erlaubt für ideale^a, schwach vernetzte und maximal gequollene Netzwerke die Berechnung der mittleren Molmasse der Netzketten M_c aus dem Volumenbruch ϕ_P des Polymers im Gel, den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , dem partiellen molaren Volumen des Lösemittels $V_{m,LM}$ und der Dichte ρ_P des ungequollenen Polymers nach

$$M_c = V_{m,LM} \rho_P \frac{\phi_P^{1/3} - \phi_P/2}{\ln(1-\phi_P) + \phi_P + \chi \phi_P^2} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Der Volumenbruch ϕ_P hängt mit dem Quellungsgrad folgendermaßen zusammen:

$$\phi_P = \frac{V_P}{V_{Gel}} = \left(1 + \frac{\rho_P}{\rho_{LM}} (Q_{max} - 1)\right)^{-1} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ ist aus dem zweiten osmotischen Virialkoeffizient A_2 , der mit Streulichtmessungen bestimmt werden kann, zugänglich nach

$$\chi = 0,5 - A_2 \rho_P^2 V_{m,LM} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Eine vereinfachte Form der Flory-Rehner-Gleichung [95] setzt den maximalen Quellungsgrad Q_{max} und die Molmasse M_c der Netzketten direkt ins Verhältnis:

$$M_c = \rho_P \cdot V_{m,LM} \cdot (0,5 - \chi)^{-1} Q_{max}^{5/3} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Aus Q_{max} sind zwar keine absoluten Molmassen zu erwarten, jedoch sollte der Vergleich unterschiedlich stark vernetzter Proben aus dem gleichen Grundbaustein gut gelingen [96].

a. ohne freie Kettenenden

4 Material und experimentelle Umgebung

4.1 Arbeiten unter Schlenkbedingungen

Alle Versuche mit metallorganischen Reagentien fanden unter Standard-Schlenk-Bedingungen statt. Die Glasgeräte wurden vor der Verwendung ausgeflammt und mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet.

Die verwendeten Lösemittel wurden vor der Benutzung über Natrium/Benzophenon unter Zusatz von Tetraethylglycoether in Stickstoffatmosphäre getrocknet und frisch destilliert.

Die verwendeten Methacrylate und ϵ -Caprolakton (ϵ -CL) wurden im Vakuum entgast, 12 h über CaH_2 gerührt, abdestilliert (unter vermindertem Druck bei Caprolakton) und im Kühlschrank aufbewahrt. Durch die Entfernung des stabilisierenden Radikalfängers Hydrochinons neigt das Monomer mitunter zu radikalischer Polymerisation. Durch Umkondensation konnte das Monomer jedoch vom Polymer einfach getrennt werden. L-Laktid wurde zur Reinigung unter Schutzgasatmosphäre sublimiert.

Tetramethylcyclopentadien, Phenyl-, Trimethylsilyl- und Tertiärbutylacetylen sowie Hexamethyldisilazan wurden vor der Benutzung umkondensiert und als farblose Flüssigkeiten eingesetzt.

Zinndichlorid wurde über mehrere Stunden bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Die als Cokatalysatoren eingesetzten Verbindungen Triethylaluminium (TEA) und Trimethylaluminium (TMA) lagen als 1,9 molare Lösung in Toluol vor. Sie wurden für eine bessere Dosierbarkeit verdünnt eingesetzt.

4.2 Analytik

4.2.1 NMR

Luftempfindliche Verbindungen wurden in 5 mm Glasröhrchen im Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschmolzen. Die verwendeten deuterierten Lösemittel wurden über Na (THF und Benzol) und Molsieb (Pyridin) getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Die Messungen erfolgten an den Geräten ARX 200 (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50,32 MHz) und ARX 400 (^1H : 400 MHz; ^{13}C : 100,64 MHz) der Firma Bruker. Als interner Standard wurde der Restprotonengehalt des deuterierten Lösemittels genutzt. ^{13}C -Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen.

4.2.2 CHN

Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte durch Analyse der Pyrolyseprodukte auf einem Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400. Luftempfindliche Verbindungen wurden in der Glovebox in Zinnkapseln gasdicht eingeschlossen und anschließend verbrannt.

4.2.3 Kristallographie

Die Daten für die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an einem Siemens SMART CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit Tieftemperaturanlage gewonnen (Graphitkristall-Monochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda=0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit direkten oder Patterson-Methoden gelöst und mit allen Reflexen nach F^2 mit dem Programm SHELX-97 [97] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in berechneten Position mit festen isotropen Temperaturfaktoren (0.08 Å) verfeinert. Absolute Strukturparameter wurden mit Hilfe von SHELX-97 bestimmt. Das Programm SADABS [98] wurde für die Absorptionskorrekturen benutzt^a.

Die Kristallstrukturen wurden mit den Programmen PLATON Version 1.04 [99], ORTEP-3 Version 1.08 [100] und MERCURY Version 1.3 [101] und Diamond Version 1.3 visualisiert.

4.3 Polymerisationsversuche

4.3.1 Polymerisation ohne Aufnahme einer Kinetik

In einen vorbereiteten Schlenkkolben wurden die notwendigen Volumina des Monomers, Lösemittels und eventuell einer Lösung des Cokatalysators mit Spritzen transferiert und auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Die metallorganischen Verbindungen lagen kristallin oder in Pulverform vor. Sie wurden in einer Glovebox aufbewahrt, dort ausgewogen und an der Schlenkanlage mit Lösemittel versetzt. Die Lösung wurde zur Monomer/Lösemittel-Mischung unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer hinzugegeben. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol mit wenig HCl abgebrochen.

a. Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dipl.-Chem. Markus Hummert.

4.3.2 Kinetikversuche

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der katalysierten Polymerisation von MMA wurden gleiche Reaktionsansätze aus insgesamt 50 mL Toluol, 5 mL 0,2 molarer TEA-Lösung ($n=1\text{ mmol}$, $c=17\text{ mmol/L}$) und 5 mL frisch destilliertem MMA ($m=4,7\text{ g}$, $n=47\text{ mmol}$, $c=780\text{ mmol/L}$) und 62 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2(\text{THF})_2$ in Toluol ($n=0,13\text{ mmol}$, $c=2,2\text{ mmol/L}$) bzw. 50 mg $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2(\text{THF})_2$ ($n=0,13\text{ mmol}$, $c=2,2\text{ mmol/L}$) benutzt.

Toluol, Cokatalysator und MMA wurden in einem Doppelwandgefäß etwa eine halbe Stunde lang temperiert, die Katalysatorlösung wurde mit einer Spritze transferiert. Die Zugabe des Katalysators markiert den Start der Reaktion.

Im Verlauf der Reaktion wurden über ein Drei-Wege-Ventil im Stickstoffgegenstrom kleine Mengen ($<0,5\text{ mL}$) der Reaktionslösung entnommen, mit einem Tropfen Methanol deaktiviert, am Rotationsverdampfer die flüchtigen Bestandteile Toluol und unreaktiertes MMA entfernt und das so getrocknete PMMA in THF gelöst, um es anschließend gelchromatographisch zu untersuchen.

4.3.3 Copolymerisation

Zu Reaktionsansätzen aus insgesamt 50 mL Toluol, 5 mL 0,2 molarer TEA-Lösung ($n=1\text{ mmol}$, $c=17\text{ mmol/L}$) und 5 mL frisch destilliertem MMA ($m=4,7\text{ g}$, $n=47\text{ mmol}$, $c=780\text{ mmol/L}$) und 62 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2(\text{THF})_2$ in Toluol wurden nach etwa 20 min 5 mL des Comonomers MMA ($m=4,7\text{ g}$, $n=47\text{ mmol}$), EMA ($m=4,55\text{ g}$, $n=40\text{ mmol}$, $c=615\text{ mmol/L}$) oder BuMA ($m=4,45\text{ g}$, $n=31\text{ mmol}$, $c=480\text{ mmol/L}$) zudosiert. Vor der Zugabe des Comonomers wurden 0,5 mL der Reaktionslösung entnommen, um die Molmasse des ersten (PMMA-)Blocks zu bestimmen. Die Copolymerisation wurde durch Zugabe von MeOH/HCl beendet, das Copolymerisat in EtOH gefällt und bei 10^{-2} mbar getrocknet.

4.3.4 Aufarbeitung

Das Polymer wurde in Methanol oder Ethanol mit dem Zehnfachen des Volumens der Reaktionslösung ausgefällt und anschließend abfiltriert. Bei geringen Ausbeuten wurde das Polymer durch Zentrifugation von der Alkohol/Toluol-Lösung getrennt. Anschließend wurde es mehrere Stunden bei 10^{-2} mbar an der Anlage getrocknet.

4.3.5 Folienpräparation

Unter starkem Rühren wurde in der Siedehitze ein Gel des Polymers in CH_2Cl_2 gewonnen, durch Filtration durch ein Metallsieb homogenisiert und in horizontal justierte abgedeckte Petrischalen gegossen. Das Lösemittel verdunstete über mehrere Tage bei Raumtemperatur. Der Polymerfilm ließ sich gut mit destilliertem Wasser ablösen, die Folien wurden anschließend über mehrere Tage bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

4.4 Polymeranalytik

4.4.1 GPC

Die GPC-Analytik erfolgte mit einer Anlage 150C der Firma Waters mit einer mixed-bed-Säule (PLgel 5 μm -Mixed-C, Polymer Laboratories) bei Raumtemperatur.

Die Säule wurde mit engverteilten PMMA- und PS-Standards mit Molmassen zwischen 3000 und 4.000.000 g/mol der Firmen PSS und Polyscience und mit Hilfe der Software PSS GPC-Kalibration V 3.11 kalibriert. Als Eluent diente über SnCl_2/KOH destilliertes THF mit einer Flussrate von 1 mL/min.

Die Konzentration wurde über eine Refraktionsindex (RI)-Detektor, Modell Optilab DSP der Firma Wyatt Technology bei einer Wellenlänge von 633 nm aufgenommen. Die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software WinGPC 4 der Firma PSS.

Alle Proben wurden in THF mit 0,1 Vol% Toluol als innerem Standard gelöst und durch 45 μm Spritzenfilter filtriert, um Schwebepartikel zu entfernen. In einigen Fällen mit sichtbaren Verunreinigungen wurde die Probe zunächst durch Filtration über ein Kieselgelbett geklärt.

4.4.2 Lichtstreuung

In manchen Fällen wurde durch gekoppelte Lichtstreuung die absolute Molmasse bestimmt. Dazu wurde ein Lichtstredetektor Dawn DSP von Wyatt Technology, der mit einer Wellenlänge von 333 nm arbeitet, an die GPC angeschlossen.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software ASTRA der Firma Wyatt. Das zur Bestimmung der Molmassen notwendige Brechungsinkrement $\partial n/\partial c$ wurde der Literaturdatenbank [102] entnommen.

	$\partial n/\partial c$ /L/mol
PMMA	0,086
Poly- ϵ -caprolakton	0,079
Polystyrol	0,195

Tabelle 4.4-1: Brechungsinkremente in THF bei $\lambda=332$ nm, 23°C

4.4.3 Quellungsmessungen

Jeweils drei Proben mit einer Masse von je etwa 0,3 g Polymer wurden in Rollrand-schnappdeckelgläschen mit einem Überschuss an THF versetzt. Nach 5 Tagen wurde das überschüssige THF dekantiert und durch frisches ersetzt und dieses wiederum nach 2 Tagen erneut ausgetauscht. Das dekantierte THF wurde einrotiert, um so eventuell gelöste oder mitgerissene Polymeranteile gravimetrisch zu quantifizieren.

Die gequollenen Gele wurden trockengetupft und ausgewogen. Anschließend wurden die Gele mehrere Tage bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entquollen, um so die Masse des im Gel enthaltenen Polymers zu bestimmen.

4.4.4 DSC

Kalorimetrische Untersuchungen wurden auf einer DSC-7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Anlage wurde gegen die Schmelzenthalpie und -temperatur eines Indium-Standards kalibriert. Etwa 5 mg Probe wurden in ein verschließbares Aluminiumpfännchen eingewogen und gegen ein leeres Pfännchen als Referenz mit einer Rate von 10 K/min nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm erhitzt und abgekühlt. In der Regel wurde die zweite Heizkurve zur Auswertung herangezogen. Als Glasübergangstemperatur wurde die Temperatur bei halber Stufenhöhe angegeben. Erfassung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Pyris (Version 3.81) von Perkin Elmer.

4.4.5 FT-IR

IR-Spektren vom Feststoff wurden auf einer Spectrum One (Universal ATR mit Sampling Accessory Diamant/ZnSe) der Firma Perkin Elmer gemessen, die Daten wurden mit der Software Spectrum (Version 3.01) erfasst und ausgewertet.

4.4.6 DMA

DMA-Messungen wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung auf einer Netzsch DMA 242 C im Temperaturbereich von -100 bis +200 °C und Frequenzen von 1, 3,33 und 10 Hz durchgeführt.

4.4.7 TGA

Die thermogravimetrische (TGA) Untersuchung wurde auf einer Thermowaage Typ STA 405 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt.

5 Ergebnisse der Polymerisation mit einem Aluminiumorganyl als Cokatalysator

5.1 Versuche mit Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Magnesium, -Calcium und -Strontium

Zunächst sollten alle drei metallorganischen Komplexe auf ihre Aktivität hinsichtlich der Polymerisation polarer Monomere getestet werden.

5.1.1 Monomere

Methylmethacrylat wurde als Standardmonomer eingesetzt. Andere Methacrylsäure-derivate, die sich in der Länge der Estergruppe unterscheiden, wurden genutzt, um den Einfluss sterisch unterschiedlich substituierter Seitengruppen auf die Reaktion zu testen. Allerdings war hier in einigen Fällen die Aufarbeitung dieser Polymethacrylate als Folge ihrer niedrigen Glas temperatur problematisch und andererseits standen für die Molmassenbestimmung mit der relativen Methode GPC keine geeigneten Standards zur Verfügung, so dass sich diesbezügliche Versuche auf wenige Beispiele konzentrieren.

Eine andere wichtige Klasse von polaren Monomeren sind ringförmige Ester: Laktone und Laktide. Die Untersuchungen beschränken sich auf ϵ -Caprolakton und L-Laktid.

Acrylnitril ist zwar ein polares Monomer und sein Polymer findet interessante Anwendungen, doch wegen dessen hoher Toxizität und der Tatsache, dass Polyacrylnitril weder in den gängigen Lösemitteln THF und Toluol noch in seinem Monomer löslich und somit einer klassischen Polymeranalytik schwer zugänglich ist, wurde es nur in wenigen Fällen für Polymerisationsversuche eingesetzt.

Von den olefinischen Monomeren wurden Versuche mit Styrol, α -Methylstyrol, Isopren und dem „Klassiker“ Ethylen durchgeführt.

5.1.2 Cokatalysatoren

Das als Cokatalysator verwendete Triethylaluminium (Et_3Al , TEA) und Trimethylaluminium (Me_3Al , TMA) lag jeweils als 1,9 molare Lösung in Toluol vor und wurde der besseren Dosierbarkeit wegen 1:10 verdünnt.

Beide Cokatalysatoren sind hinsichtlich der getesteten Monomere unter den Bedingungen einer Lösungspolymerisation im untersuchten Temperaturbereich inaktiv. Sie werden verwendet, um den Katalysator durch Alkylierung zu aktivieren und Restfeuchte aus der Lösung zu entfernen.

5.2 Katalysatoraktivität bei 25 °C

Die in Tabelle 5.2-1 vorgestellten Versuche in THF zeigen, dass alle drei untersuchten Komplexverbindungen keine katalytische Aktivität hinsichtlich der Polymerisation von MMA besitzen. Zwar zeigt eine intensive Gelbverfärbung der farblosen Lösung der Komplexe in THF bei Zugabe von MMA an, dass eine Reaktion stattfindet, jedoch führt diese nicht zur Polymerisation des Monomers.

Eintrag	Katalysator	[Kat]/[TEA]/[MMA]	Dauer /h	Ausbeute /%
1	Mg(cp ^{*H}) ₂	1/5/200	6	0
2	Ca(cp ^{*H}) ₂	1/9/600	5	0
3	Sr(cp ^{*H}) ₂	1/10/300	16,5	0

Tabelle 5.2-1: Versuche in 10 mL THF bei 25 °C
Bedingungen: 20 mg Katalysator, 2 mL 0,2 mmolare TEA, 3 mL MMA

Die Magnesiumverbindung Mg(cp^{*H})₂ zeigt auch im aromatischen Lösemittel Toluol bei 25 °C keinerlei katalytische Aktivität (Abbildung 5.2-2).

Eintrag	[Mg]/[TEA]/[MMA]	Dauer /h	Ausbeute /%
1	1/4/20	6	0
2	1/6/200	2	0

Tabelle 5.2-2: Versuche mit Mg(cp^{*H})₂ in 10 mL Toluol bei 25 °C
Bedingungen: 400 mg (Eintrag 1) bzw. 40 mg (Eintrag 2) Mg(cp^{*H})₂, 0,2 mmolare TEA, 3 mL MMA

Auch Ca(cp^{*H})₂ ist als Polymerisationskatalysator bei Raumtemperatur nur schwach aktiv. Selbst extrem lange Polymerisationszeiten führen nur zu niedrigen Ausbeuten (Tabelle 5.2-3):

Eintrag	[Ca]/[TEA]/[MMA]	Dauer /h	Ausbeute /%
1	1/5/250	3	6
2	1/2,5/200	72	30

Tabelle 5.2-3: Versuche mit Ca(cp^{*H})₂ in 10 mL Toluol bei 25 °C
Bedingungen: 40 mg (Eintrag 1) bzw. 30 mg (Eintrag 2) Ca(cp^{*H})₂, 0,2 mmolare TEA, 3 bzw. 2 mL MMA

Sr(cp^{*H})₂ ist auch in Toluol bei Temperaturen von 25 °C katalytisch nicht aktiv (vgl. Tabelle 5.2-4). Die Wiederholung des Versuchs bei 25 °C über eine deutlich längere

Zeitspanne führte zu immerhin 36% Ausbeute. Allerdings ist diese Aussage mit Skepsis zu betrachten, da bei der Trocknung mit anschließender Destillation des MMA auch der Inhibitor entfernt wird, so dass eine radikalische Polymerisation des Monomers, wie sie oft auch im Vorratsbehälter im dunklen Kühlschrank beobachtet wurde, nicht auszuschließen ist.

Eintrag	Temperatur /°C	[Sr]/[TEA]/[MMA]	Dauer /h	Ausbeute /%
1	25	1/6/300	3	0
2	25	1/6/300	50	36
3	50	1/6/300	3	0

Tabelle 5.2-4: Versuche mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in 10 mL Toluol bei verschiedenen Temperaturen
Bedingungen: 40 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 3 mL 0,2 mmolare TEA, 3 mL MMA

5.3 Reaktionen bei tiefen Temperaturen

Die Absenkung der Temperatur hat eine deutliche Erhöhung der Katalysatoraktivität zur Folge, was insofern nicht verwunderlich ist, als auch eine Vielzahl anionischer Polymerisationen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden müssen, um Nebenreaktionen, die zum Abbruch der Polymerisation führen, zu verlangsamen [103].

5.3.1 Reaktionen bei tiefen Temperaturen mit $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$

Die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsversuche bei tiefen Temperaturen mit dem Katalysator $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ sind in Tabelle 5.3-1 zusammengefasst.

Eintrag	[Mg]/[TEA]/[MMA]	Ausbeute /%	$M_{n,\text{theo}}^*/\text{g/mol}$	$M_{n,\text{GPC}}/\text{g/mol}$	D
1	1/3/70	59	4130	4900	1,71
2	1/4/200	22	4400	4900	2,18
3	1/7/400	11	4400	5100	2,18
4	1/1/70	66	unfiltrierbar		

Tabelle 5.3-1: Versuche mit $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$
Bedingungen: 40 mg $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 0,2 mmol TEA, MMA, Dauer: 2 h
 $*M_{n,\text{theo}} = [\text{MMA}]/[\text{Kat}] \cdot M_{\text{MMA}} \cdot \text{Ausbeute}/100$

Auch bei niedrigen Temperaturen können mit dieser Verbindung nur Ausbeuten um 50% erreicht werden. Es ist bemerkenswert, dass die prozentuale Ausbeute umso höher ausfällt, je weniger Monomer eingesetzt wird, und vom Verhältnis $[\text{Mg}]/[\text{MMA}]$ etwa

die gleiche mittlere Molmasse erreicht wird. Diese stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit dem erwarteten Wert $M_{n,theo}$ überein, obwohl sich die Molmassen von ca. 4000 g/mol im untersten Bereich der Säulenkalibrierung befinden.

Die Einheitlichkeiten um 2 erreichen bei weitem nicht die Werte, die mit anderen Katalysatorsystemen für *lebende* Polyreaktionen erzielt werden. Die Molmassen-Verteilungskurven der Einträge 2 und 3 sind symmetrisch und nahezu identisch. Die Verteilungskurve von Eintrag 1 weist deutlich eine niedermolekulare Flanke auf (Abbildung 5.3-1).

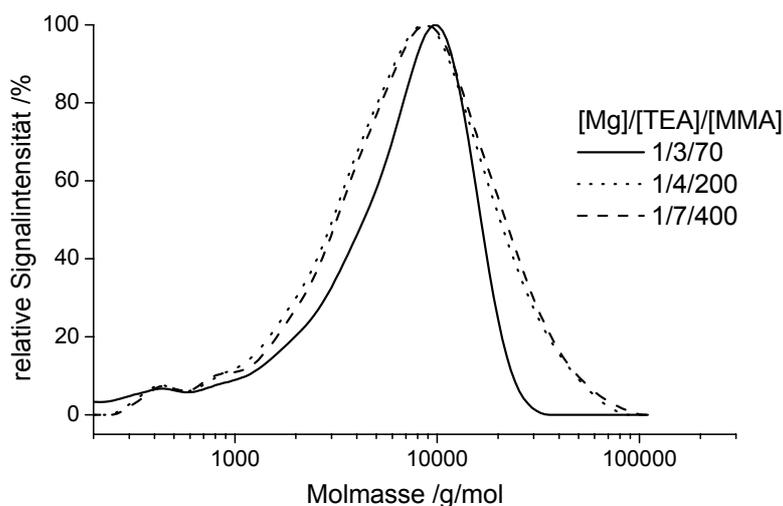


Abb. 5.3-1: Molmassen-Verteilungskurven des mit $Mg(cp^{*H})_2$ hergestellten PMMA aus Einträgen 1-3, Tabelle 5.3-1 (GPC, RI-Detektion)

Sinkt der Anteil der aluminoorganischen Verbindung unter 2 Äquivalente relativ zur Magnesiumkonzentration, wird zwar nicht weniger MMA umgesetzt, das resultierende Polymer ist jedoch nicht mehr filtrierbar.

5.3.2 $Ca(cp^{*H})_2$ -katalysierte Polymerisationen bei tiefen Temperaturen

In Tabelle 5.3-2 sind einige Beispiele von MMA-Polymerisationen mit variiertem $[Ca]/[MMA]$ -Verhältnis gezeigt. Unabhängig vom gewählten Verhältnis kann bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ immer nahezu quantitativ polymerisiert werden, allerdings nur, wenn genügend Cokatalysator zugegeben wird. Bei weniger als zwei Äquivalenten TEA, bezogen auf die Katalysatormenge, wird kaum noch MMA umgesetzt und es werden Ausbeuten von 5% erzielt (Eintrag 6, Tabelle 5.3-2). Außerdem gibt es eine untere kritische Grenze der eingesetzten Katalysatormenge. Werden weniger als 20 mg der Ca-Verbindung eingesetzt, beträgt die Ausbeute nur 30%. Wahrscheinlich zersetzt sich ein Teil der sehr

empfindlichen Verbindung beim Lösen und Umfüllen, was sich umso gravierender bemerkbar macht, je weniger Substanz eingesetzt wird.

Eintrag	[Ca]/[TEA]/[MMA]	Ausbeute /%	$M_{n, GPC}$ /g/mol	D_{GPC}
1	1/5/250	94	30600	1,11
2	1/6/300	97	30300	1,13
3	1/6/550	95	51900	1,29
4	1/6/830	78	94400	1,31
5	1/19/1010	100	128000	1,20
6	1/1/300	5	nb.	

Tabelle 5.3-2: Ca(cp*H)₂ katalysierte Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei -78 °C und variablen Monomer- und Katalysatorkonzentrationen

Die gemessenen Molmassenmittelwerte liegen nur unwesentlich über den erwarteten, die Einheitlichkeit liegt in der Regel nicht über 1,3. Aus dem Proportionalitätsfaktor 1,11 der linearen Anpassung (Abbildung 5.3-1) ergibt sich ein Katalysatorausbeutefaktor f von $1/1,11=0,90$.

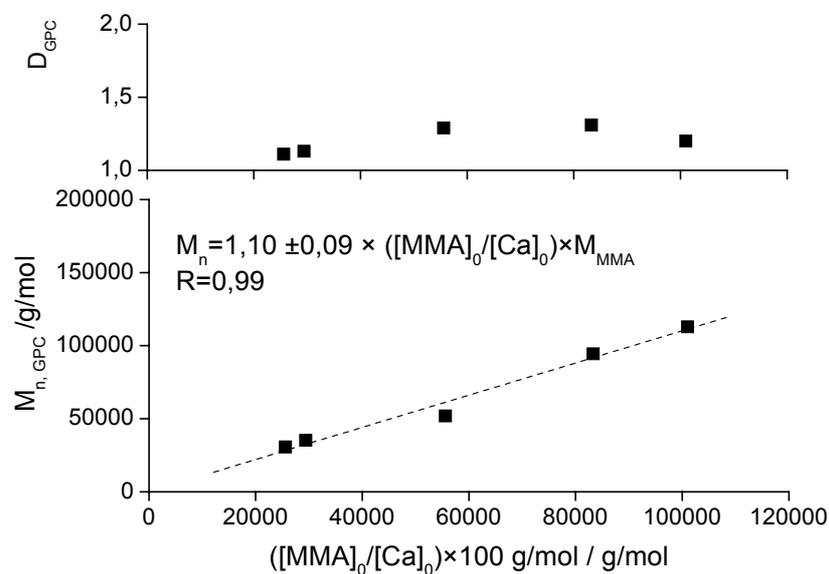


Abb. 5.3-1: Molmasse und Einheitlichkeit in Abhängigkeit des eingesetzten Konzentrationsverhältnisses von Monomer und Katalysator Ca(cp*H)₂
Bedingungen: Toluol, -78 °C, Dauer 2-3 h, [TEA]/[Ca]=4-6

5.3.3 $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierte Polymerisationen bei tiefen Temperaturen

Mit der Strontiumverbindung gelang es nicht immer, in Toluol bei tiefen Temperaturen quantitativ zu polymerisieren. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 5.3-3 zusammengefasst.

Eintrag	[Sr]/[TEA]/[MMA]	Ausbeute /%	$M_{n, GPC}$ /g/mol	D
1	1/7/300	100	38300	1,27
2	1/7/400	92	37900	1,19
3	1/7/500	72	37100	1,14
4	1/7/1000	100	109300	1,37
5	1/19/2000	52	104600	1,30
6	1/22/3000	49	146500	1,26

Tabelle 5.3-3: $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierte Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und variablen Monomer- und Katalysatorkonzentrationen

Die Ausbeuten sinken, wenn relativ zum Katalysator mehr Monomer eingesetzt wird, dennoch bleiben die Einheitlichkeiten mit Werten unter 1,4 moderat.

Da nicht in allen Fällen MMA quantitativ umgesetzt wird, muss die Ausbeute als Faktor in die Bestimmung der theoretischen Molmasse eingehen. In Abbildung 5.3-1 werden die errechneten mit den gemessenen Molmassen verglichen. Sie liegen auf einer Ursprungsgeraden mit einer Steigung von 0,72. Das heißt, dass im Gegensatz zur $Ca(cp^{*H})_2$ -initiierten Polymerisation deutlich mehr Ketten generiert werden, als Komplexmoleküle in der Reaktionslösung vorhanden sind.

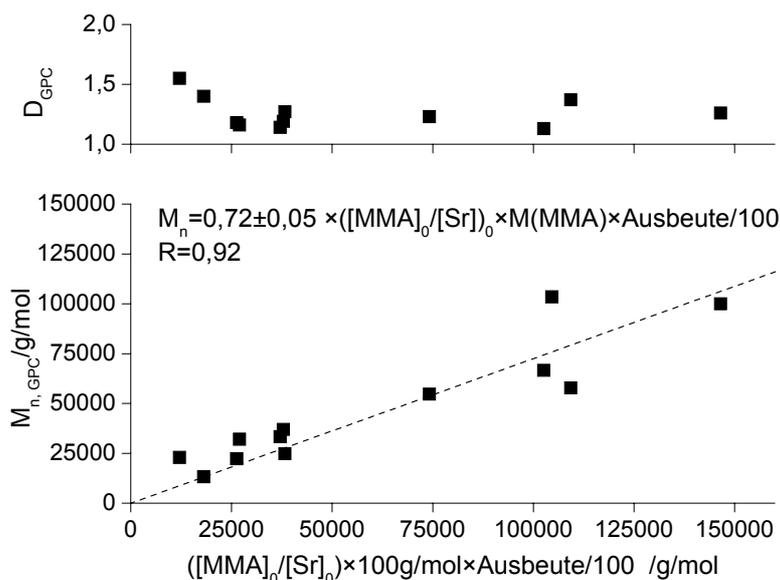


Abb. 5.3-1: Molmassen und Einheitlichkeit in Abhängigkeit des eingesetzten Konzentrationsverhältnisses von Monomer und Katalysator $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$
 Bedingungen: Toluol, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, Dauer 2-3 h, $[\text{TEA}]/[\text{Sr}] = 7-20$

5.4 Kinetik der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Polymerisation

Die Kinetikversuche wurden wie in Abschnitt 4.3 “Polymerisationsversuche” auf Seite 24 beschrieben durchgeführt.

Die bei der Zugabe der Katalysatorlösung auftretende Gelbfärbung der Lösung verschwindet nach wenigen Minuten, was jedoch nicht mit einem Ende der Polymerisation einhergeht. Die Viskosität der Lösung steigt erwartungsgemäß an und erschwert die Probenentnahme.

Da MMA und das Lösemittel Toluol annähernd gleiche Molmassen und ähnliche Moleküldimensionen besitzen, ist eine Umsatzbestimmung über den Vergleich der Signalintensitäten von Edukt und Produkt in einem GPC-Eluogramm nicht möglich. MMA und Toluol müssen vor der chromatographischen Trennung aus dem Gemisch entfernt werden.

Dagegen ist nur möglich, mit dieser chromatographischen Methode die Entwicklung des Zahlenmittels der Molmasse aufzunehmen. Bei Vernachlässigung von Abbruchreaktionen und der Annahme, dass wie bei anderen lebenden Polymerisationen die Molmasse proportional mit dem Umsatz steigt, kann mit Hilfe von Gleichung 1-5 die Kinetik determiniert werden. Dazu ist es notwendig, Monomer- und Katalysatorkonzentrationen zu finden, bei denen diese Untersuchung in einem realisierbaren Zeitintervall möglich ist.

5.4.1 Bestimmung des Umsatzes aus dem jeweiligen Wert der Molmasse M_n

Bei vollständigem Umsatz sollte die resultierende Molmasse nach vollständiger Polymerisation $M_{n,end}$ dem Quotienten aus eingesetzter Menge des Monomers $[M]_0$ und der zugesetzten Katalysatormenge $[Kat]_0$ entsprechen. Der Faktor $1/a$ beinhaltet sowohl die Konzentration an Katalysator als auch einen eventuellen Ausbeutefaktor f :

$$M_{n,end} = \frac{1}{a}[M]_0 \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Zu einer beliebigen Zeit t ist die Molmasse $M_{n,t}$ proportional zu dem bereits umgesetzten Monomer, also zur Differenz aus der Anfangskonzentration des Monomers $[M]_0$ und der noch verbliebenen Monomerkonzentration zur Zeit t $[M]_t$:

$$M_{n,t} = \frac{1}{a}([M]_0 - [M]_t) \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Damit ist die Monomerkonzentration $[M]_t$ zur Zeit t proportional zur Differenz aus maximaler Molmasse $M_{n,end}$ und Molmasse $M_{n,t}$:

$$[M]_t = [M]_0 - aM_{n,t} = aM_{n,end} - aM_{n,t} = a(M_{n,end} - M_{n,t}) \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Daraus folgt:

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = \ln \frac{a(M_{n,end} - M_{n,t})}{[M]_0} = \ln \frac{a(M_{n,end} - M_{n,t})}{aM_{n,end}} = \ln(M_{n,end} - M_{n,t}) + \text{const}$$

Gleichung 5-4

Für die Reaktionskinetik bedeutet dies, dass sich mit Gleichung 1-5 die scheinbare, noch nicht auf die Monomer- und Katalysatorkonzentrationen normierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{app} mit Hilfe der Molmassen $M_{n,end}$ und $M_{n,t}$ bestimmen lässt:

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = \ln(M_{n,end} - M_{n,t}) + \text{const} = -k_{app}t + \text{const}' \quad \text{Gleichung 5-5}$$

Der zunächst eingeführte Faktor a ist nicht mehr relevant, da er keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{app} hat.

5.4.2 Bestimmung der Kinetik der $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation

Die Reaktionsbedingungen der Messreihen und die Ausbeuten nach der Fällung des PMMA in Ethanol sind in Tabelle 5.4-1 angegeben. Durch die laufende Entnahme von insgesamt etwa 10% der Reaktionslösung als Probe für die GPC-Untersuchung, kann der prozentuale Umsatz nur abgeschätzt werden. Er kann für alle Ansätze als quantitativ angenommen werden.

Reaktionstemperatur /°C	Ausbeute / g	
0	4,43	quantitativ
-10	4,34	quantitativ
-30	4,64	quantitativ
-37	4,30	quantitativ
-50	4,27	quantitativ

Tabelle 5.4-1: Gravimetrisch bestimmte Ausbeuten nach Fällung des PMMA in Ethanol
 Polymerisationsbedingungen: 50 mg $Sr(cp^{*H})_2$, 5 mL 0,2 mol TEA, 5 mL MMA, 60 mL Toluol, $[Sr]/[MMA]=1/360$, (vgl. Abschnitt 4.3.2)

In Abbildung 5.4-1 sind exemplarisch für alle Messreihen die Elugramme der Proben aus dem Versuch bei -50 °C dargestellt.

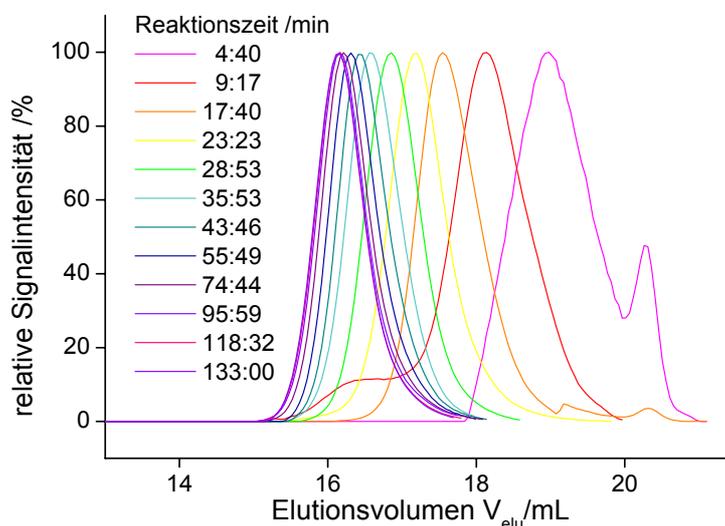


Abb. 5.4-1: Normierte Elugramme zu verschiedenen Zeiten bei -50°C in Toluol

Man erkennt sehr deutlich die Verschiebung der Peakmaxima zu höheren Molmassen, ohne dass eine deutliche Verbreiterung des Peaks auf verstärkte Abbruchreaktionen hinweisen würde.

Aus den Elugrammen kann das jeweilige Zahlenmittel der Molmasse $M_{n,t}$ bestimmt und gegen die Reaktionszeit t wie in Abbildung 5.4-2 aufgetragen werden. Es ist plausibel, dass sich die Geschwindigkeit des Molmassenwachstums mit dem Umsatz bzw. der Polymerisationszeit abschwächt und ein Plateauwert $M_{n,end}$ erreicht wird. Auch geht aus Abbildung 5.4-2 deutlich hervor, dass der Anstieg der Molmasse mit der Reaktionszeit umso steiler erfolgt, je höher die Reaktionstemperatur ist.

Deutlich wird auch, dass es ab Temperaturen über -30 °C aufgrund der erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeit schwierig wird, die Reaktion zu verfolgen.

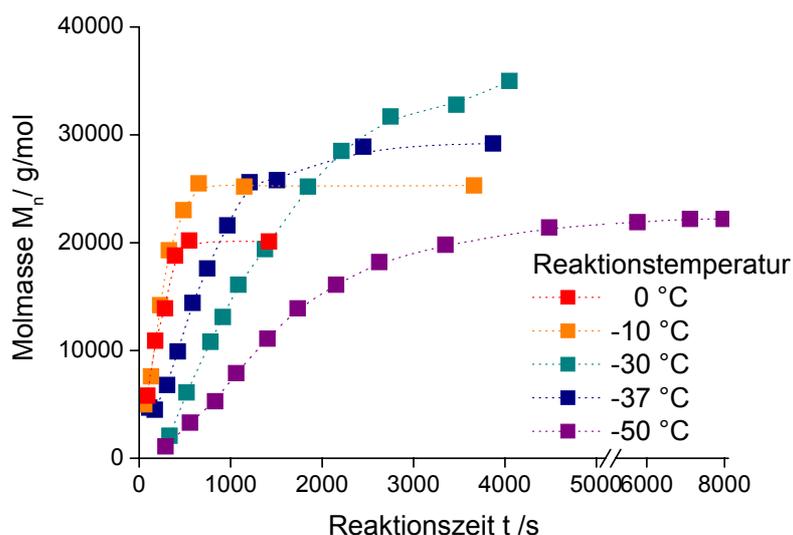


Abb. 5.4-2: Entwicklung der Molmasse $M_{n,t}$ bei der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen ($[\text{Sr}]/[\text{MMA}]=1/360$, Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.2)

Die Endwerte der Molmasse und die Zeit, nach der sie erreicht werden, sind in Tabelle 5.4-2 für die Polymerisation von MMA mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol zusammengefasst.

Reaktionstemperatur / °C	$M_{n,end}$ / g/mol	t_{end} / s
0	22200	550
-10	25500	650
-30	29200	3500
-37	35000	2450
-50	23500	5700

Tabelle 5.4-2: Bei vollständigem Umsatz nach der Zeit t_{end} erreichte Molmassen $M_{n,end}$ bei der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei verschiedenen Temperaturen (Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben)

Auffällig ist die Abnahme der End-Molmasse bei steigender Temperatur, mit Ausnahme des Versuchs bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Abnahme zeigt sich natürlich auch in der Auftragung des Quotienten der gemessenen Molmasse und dem aus dem Verhältnis von eingesetztem Monomer und Katalysator ($[\text{M}]_0/[\text{Kat}]_0=360$) bei vollständigem Umsatz erwarteten Molmasse von 36000 g/mol . Dieser Quotient f kann gleichzeitig als Ausbeutefaktor definiert werden. Ist $f > 1$, so wird von jedem Katalysatorkomplex mehr als eine Kette gestartet, wenn man das vereinfachende Schema einer idealisierten lebenden Polymerisation zu Grunde legt. Bei radikalischen Reaktionen können durch Elektronenübertragung auf schwach gebundene Atome oder Atomgruppen von bspw. Lösemittel-, Monomer- oder Polymermolekülen neue Wachstumszentren geschaffen werden, die zu einer Verbreiterung der Verteilung führen. Im untersuchten System nimmt die Polydispersität mit steigender Temperatur zwar zu (Abbildung 5.4-2), bleibt jedoch im Vergleich bspw. zur radikalischen Lösungspolymerisation insgesamt in einem moderaten Bereich.

Eine bei quantitativem Umsatz niedrigere Molmasse $M_{n,\text{end}}$ als die aus dem ursprünglich eingesetzten Konzentrationsverhältnis von Monomer und Katalysator bei vollständigem Umsatz erwartete Molmasse $M_{n,\text{theo}}$ legt bei gleichzeitig relativ hoher molekularer Einheitlichkeit der Polymere den Schluss nahe, dass von einem Katalysatormolekül zur gleichen Zeit mehrere Polymerketten zu wachsen beginnen. Wenn auf eine Abfolge von Monomerinsertionsschritten ein Abbruch und der Neustart einer Kette erfolgen würden, dann wären viel schlechtere molekulare Einheitlichkeiten und niedrigere Molmassen als hier gefunden zu erwarten.

Da bei den Versuchen bei -78°C und Variation des Monomer-/Katalysatorverhältnisses ebenfalls niedrigere Molmassen als erwartet gefunden wurden (vgl. Abschnitt 5.3.3), ist dieser Befund reproduzierbar und kann als real angesehen werden.

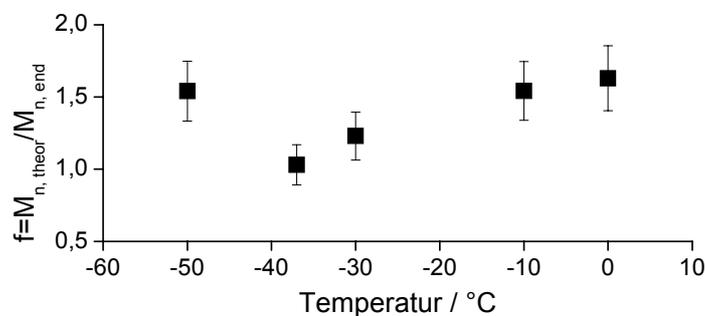


Abb. 5.4-1: Verhältnis von theoretischer und aus GPC-Messungen bestimmter Molmasse in Abhängigkeit von der Temperatur bei der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA (Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben)

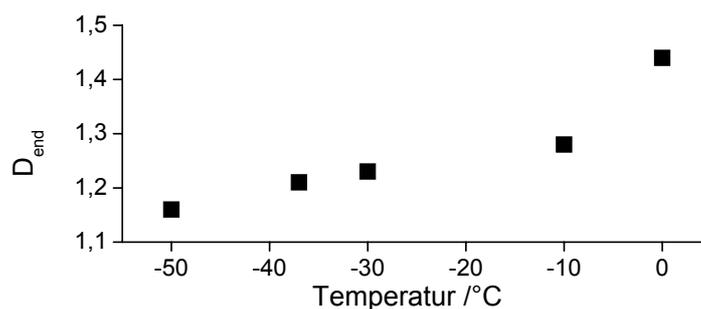


Abb. 5.4-2: Polydispersitäten (aus GPC-Messungen) in Abhängigkeit von der Temperatur bei der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA (Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben)

Aus der Differenz zwischen dem Plateauwert $M_{n,\text{end}}$ und $M_{n,t}$ kann nun nach Gleichung 5-5 durch eine halblogarithmische Auftragung gegen die Zeit die scheinbare Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums k_{app} bestimmt werden, wie es in Abbildung 5.4-3 beispielhaft für die Polymerisation bei -50 °C dargestellt ist. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Genauigkeit von 10% bei der Kalibrierung der Chromatographie-Säule mit monodispersen PMMA-Standards.

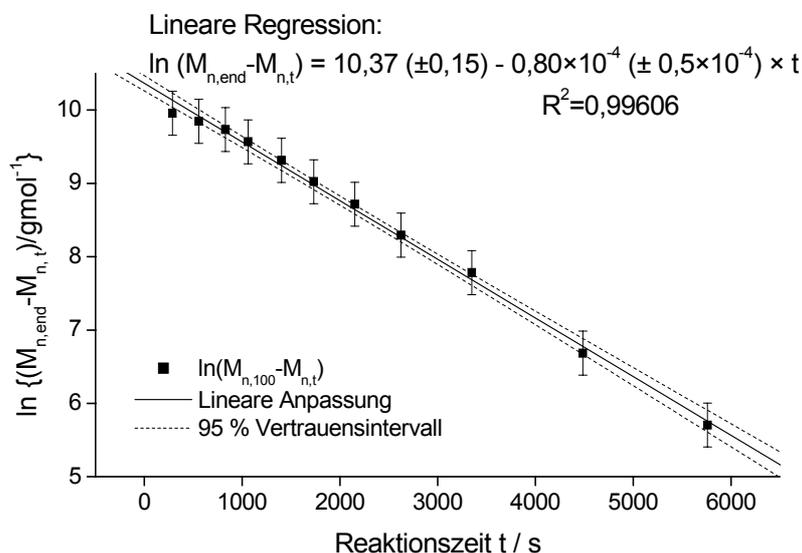


Abb. 5.4-3: Halblogarithmische Auftragung der Differenz der Zahlenmittel der Endmolmasse $M_{n,\text{end}}$ und der Molmasse zur Zeit t $M_{n,t}$ bei -50 °C (Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben)

Alle für die verschiedenen Polymerisationstemperaturen bestimmten scheinbaren Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_{app} sind in Tabelle 5.4-3 zusammengestellt.

T / °C	k_{app} / s^{-1}	$\Delta(k_{app}) / s^{-1}$	R
0	0,0047	0,0008	0,98
-10	0,00378	0,0005	0,96
-30	0,00138	0,0001	0,98
-37	0,00077	0,00006	0,99
-50	0,00070	0,00006	0,99

Tabelle 5.4-3: Scheinbare Wachstumskonstanten k_{app} für $Sr(cp^{*H})_2$ -katalysierte MMA-Lösungspolymerisation bei verschiedenen Temperaturen in Toluol
 Δk_{app} bezeichnet den Fehler von k_{app} , der sich aus der Genauigkeit der GPC-Messung und der linearen Anpassung ergibt, R ist der Korrelationskoeffizient.

Mit der scheinbaren Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_{app} und mit den aus den theoretisch erwarteten und gefundenen Molmassen berechneten Ausbeutefaktoren f (vgl. Abbildung 5.4-1) kann nun für die Konzentration an Initiator von 2,2 mmol/L mit Hilfe der Gleichungen 1-2 und 1-4 die wahre Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w berechnet werden (Tabelle 5.4-4).

T / °C	f	Δf	$k_w / L/mol s$	$\Delta k_w / L/mol s$
0	1,63	0,22	1,3	0,6
-10	1,54	0,20	1,1	0,5
-30	1,23	0,17	0,5	0,19
-37	1,3	0,14	0,34	0,13
-50	1,54	0,21	0,21	0,08

Tabelle 5.4-4: Ausbeutefaktoren f und Wachstumskonstanten k_w für $Sr(cp^{*H})_2$ katalysierte MMA-Lösungspolymerisation bei verschiedenen Temperaturen in Toluol
 Δf und Δk_w bezeichnen die Fehler, die sich aus der Messgenauigkeit der GPC ergeben

5.4.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Durch halblogarithmische Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur im Arrheniusplot kann aus der Geradensteigung $-E_a/R$ (nach Gleichung 1-6) die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

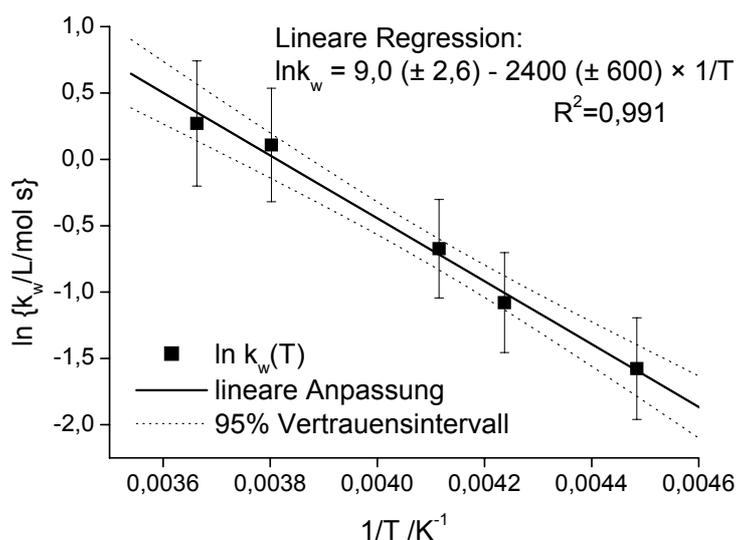


Abb. 5.4-1: Arrheniusplot für die $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ katalysierte Polymerisation von MMA in Toluol, (Reaktionsbedingungen s. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 25)

Die Aktivierungsenergie der $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ initiierten Polymerisation von MMA in Toluol beträgt $20,0 (\pm 3,3)$ kJ/mol. Sie liegt damit im Bereich der Aktivierungsenergie radikalisch initiierten Polymerisationen von MMA [104], für die Werte zwischen 18,0 und 26,4 kJ/mol bestimmt wurden.

5.4.4 Stereokontrolle

Die Untersuchung der Polymerproben hinsichtlich ihrer Taktizität mittels NMR-Spektroskopie (Tabelle 5.4-5) zeigt, dass vorwiegend syndiotaktische Polymere gebildet werden.

T / °C	Triadenhäufigkeit			$P_m + P_r$	Taktische Sequenzlänge	
	mm	mr	rr		$X_{n,m}$	$X_{n,r}$
0	23	45	32	0,91	2,02	2,42
-10	17	42	41	0,89	1,81	2,96
-30	17	37	46	0,81	1,92	3,49
-37	12	36	52	0,86	1,67	3,89
-50	7	33	60	0,92	1,42	4,64

Tabelle 5.4-5: Auswertung der Taktizität des durch Katalyse mit $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ bei verschiedenen Temperaturen hergestellten PMMA durch Analyse des α -Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum

Bei höheren Temperaturen nimmt allerdings der Anteil isotaktischer Triaden zu. Damit einhergehend sinkt die taktische Sequenzlänge von 4,64 bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 2,42 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 5.4-1). Gleichwohl liegt die kummulierte Wahrscheinlichkeit einer Mesoverknüpfung (P_m+P_r) in der Nähe von 1, was allgemein als ein Hinweis auf eine Bernoulli-Statistik gewertet wird [89].

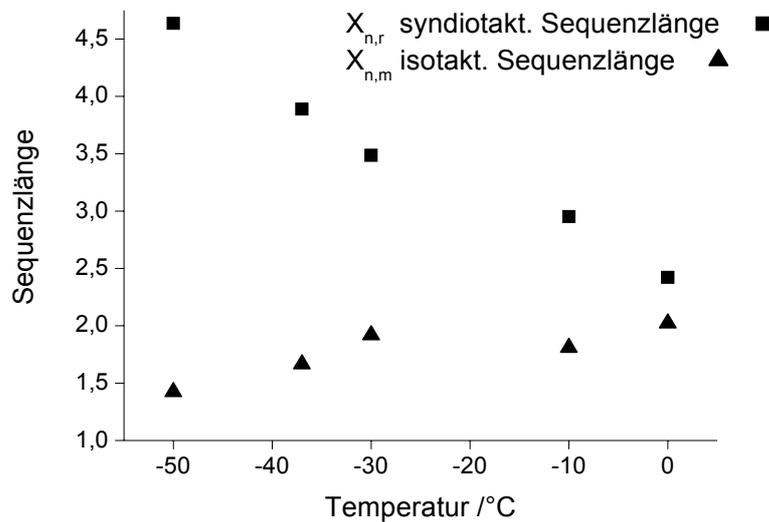


Abb. 5.4-1: Taktische Sequenzlängen (nach Gleichung 3-4) des durch Katalyse mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei verschiedenen Temperaturen hergestellten PMMA in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Auftragung der syndiotaktischen Sequenzlänge gegen die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w unterstreicht noch einmal den Verlust der Stereokontrolle bei höheren Reaktionsgeschwindigkeiten:

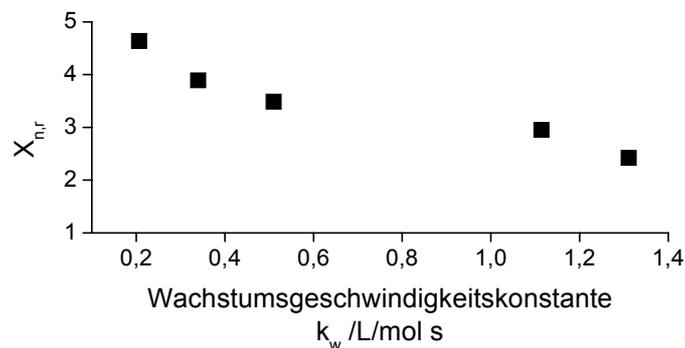


Abb. 5.4-2: Syndiotaktische Sequenzlänge in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w der durch Katalyse mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Abbildung 5.4-1) hergestellten PMMA-Proben

5.5 $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierte *lebende* Polymerisation

Um zu überprüfen, ob die Katalyse mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ lebend abläuft, wurden eine MMA-b-MMA-("Block")-Copolymerisation durchgeführt.

Dazu wurden eine Toluol-Lösung von 62 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ zu einer auf -30 °C temperierten Mischung von 5 mL MMA, 5 mL 0,2 molare TEA in 50 mL Toluol gegeben, und damit die Polymerisation initiiert. Nach 20 min, die gemäß vorangegangener Untersuchungen ausreichen sollten, um das ursprünglich eingesetzte MMA vollständig zum Polymer umzusetzen, wurden wiederum 5 mL MMA nachdosiert. Durch Probenentnahme und Analyse der Molmassen mit der GPC konnte der Verlauf der Polymerisation verfolgt werden.

Die Entwicklung der Molmasse ist in Abbildung 5.5-1 dargestellt.

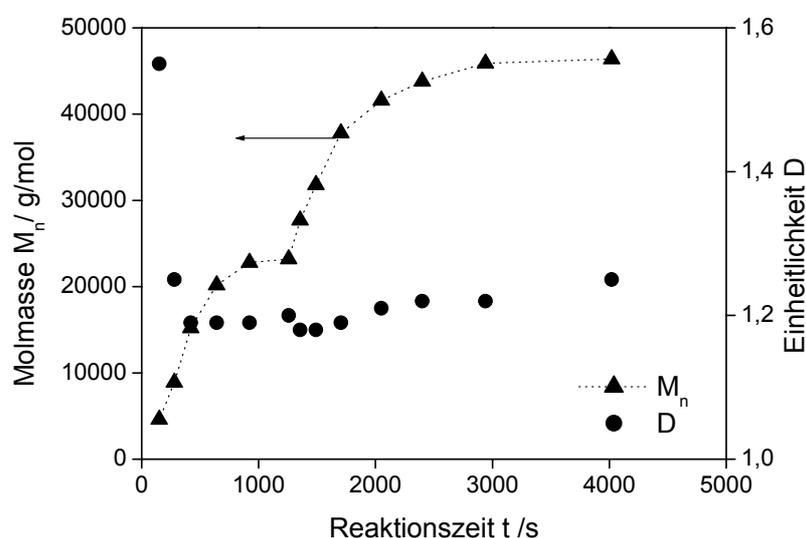


Abb. 5.5-1: Zeitliche Entwicklung des Zahlenmittels der Molmasse und der Einheitlichkeit einer $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA mit Nachdosierung des Monomers nach 1300 s

Bedingungen: 50 mL Toluol, 62 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 5 mL 0,2 molare TEA, 2x 5 mL MMA

Der Verlauf der Kurve entspricht der Erwartung. Nach einem steilen Anstieg der Molmasse, die mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht, verflacht die Kurve, bis sie nach etwa 1000 s den üblichen Plateauwert erreicht. Bei 1300 s, mit der Nachdosierung des Monomers, steigt die Molmasse des Polymers erneut stark an und erreicht nach insgesamt 3000 s einen zweiten Plateauwert. Mit Ausnahme der beiden sehr früh genommenen Proben, deren geringe Molmasse einen hohen Fehler in der Bestimmung der Einheitlichkeit nach sich zieht, bleibt die Polydispersität der Proben

unabhängig von der Polymerisationszeit nahezu konstant bei einem Wert von $D \sim 1,2$. Im direkten Vergleich (Abbildung 5.5-2) wird der nahezu identische Kurvenverlauf bei der Abschnitte deutlich.

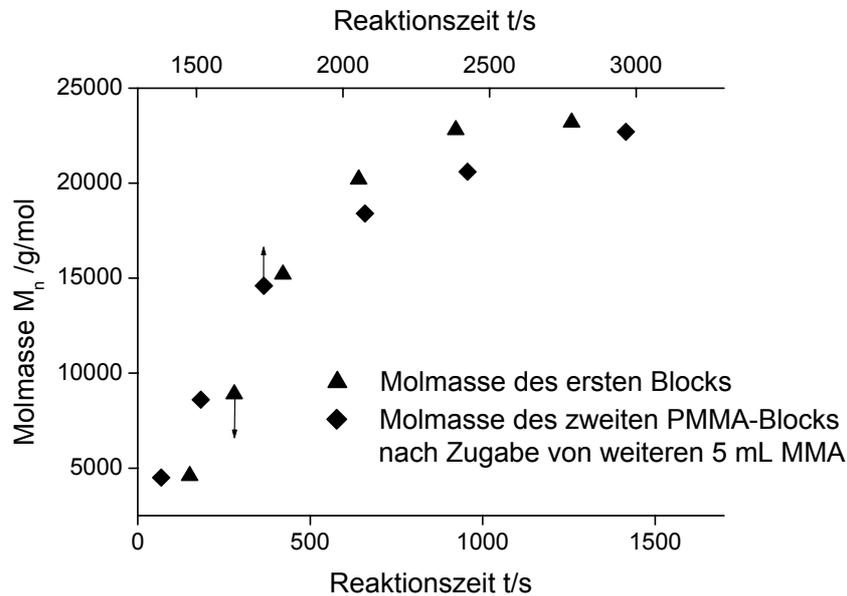


Abb. 5.5-2: Zeitliche Entwicklung des Zahlenmittels der Molmasse bei der Copolymerisation durch sequentielle Monomerdosierung. Die Nachdosierung des Monomers markiert den Start der Bildung des zweiten Blocks.

Wie die Auswertung der Wachstumskinetik beider Blöcke (Abbildung 5.5-3) zeigt, wächst der zweite Block nur wenig langsamer. Durch die Nachdosierung des Monomers steigt das Gesamtvolumen und verringert sich folglich die Konzentration an aktiven Zentren in der Lösung. Die auf die Konzentration an aktiven Polymerisationszentren normierten wahren Wachstumsgeschwindigkeiten stimmen im Rahmen der (sehr großen) Fehlergrenzen noch überein (vgl. Tabelle 5.5-1). Die Verlangsamung der Reaktion könnte unter Umständen darauf zurückgeführt werden, dass sich die Viskosität der Lösung durch die beträchtliche Polymerkonzentration stark erhöht und somit die Diffusion von Monomermolekülen und aktiven Zentren behindert wird.

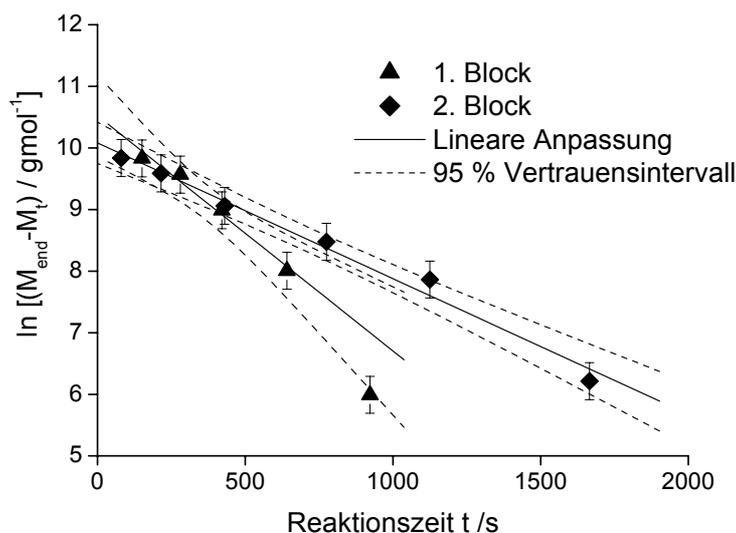


Abb. 5.5-3: Kinetische Auswertung der MMA-b-MMA-Copolymerisation. Die Reaktionszeit des zweiten Blocks wurde auf den Zeitpunkt der Nachdosierung von MMA normiert.

	f	Δf	$k_{\text{app}} / \text{s}^{-1}$	$\Delta k_{\text{app}} / \text{s}^{-1}$	R	$k_w / \text{L/mol s}$	$\Delta k_w / \text{L/mol s}$
1. Block	1,6	0,3	0,0038	0,0008	0,991	1,22	0,5
2. Block	1,6	0,3	0,0022	0,0002	0,992	0,77	0,3

Tabelle 5.5-1: Scheinbare und wahre Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten der MMA-b-MMA-Copolymerisation mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol bei -78°C

Die Tatsache, dass die Einheitlichkeit unverändert hoch bleibt und beide Blöcke mit annähernd gleicher Geschwindigkeit und gleicher Katalysatorausbeute von $f=1,6$ auf identische Blockmolmassen anwachsen, lässt darauf schließen, dass die Zahl an Wachstumszentren über die untersuchten 50 min (3000 s) konstant bleiben. Damit ist ein wichtiges Kriterium für lebende Polymerisationen erfüllt.

5.6 PMMA-b-Polyalkylmethacrylat-Copolymere

Nachdem eine MMA-Polymerisation durch Monomernachdosierung weitergeführt werden kann, stellte sich auch die Frage nach der Herstellung "echter" Block-Copolymere. Hierzu wurden in zwei Ansätzen ein PMMA-b-Polyethylmethacrylat-Copolymer und ein PMMA-b-Poly-*n*-butylmethacrylat-Copolymer durch Zugabe von 5 mL des entsprechenden Alkylmethacrylats nach 20 min hergestellt. Vor der Zugabe des Alkylmethacrylat-Comonomers wurde eine Probe zur chromatographischen Auswertung des PMMA-Blocks entnommen.

In Abbildung 5.6-1 sind die Elugramme der Copolymerisation von MMA und EMA, in Abbildung 5.6-2 die der Copolymerisation von MMA und BuMA dargestellt.

Während das PMMA, von dem vor der Zugabe des Alkylmethacrylats eine Probe genommen und untersucht wurde, eine enge, symmetrische Verteilung aufweist, zeigt das Elugramm (Abbildung 5.6-1) des Produkts der MMA-EMA-Copolymerisation (in der Abbildung als Gemisch bezeichnet) eine Schulter im niedermolekularen Bereich, deren Wendepunkt mit dem Peakmaximum des Homo-PMMA zusammenfällt. Das aus der MMA-BuMA-Copolymerisation resultierende Elugramm (Abbildung 5.6-2) weist ein Tailing auf, das im Bereich der PMMA-Kurve liegt.

Beides ist durch die Deaktivierung eines gewissen Anteils an Homo-PMMA-Ketten zu erklären, die in Folge dessen keine Comonomere mehr anlagern können und somit ihre Molmasse zur Zeit der Comonomerzugabe behalten. Im gefällten Produkt dieser zwei Versuche liegt also ein Gemisch aus Homopolymer und PMMA-b-Alkylmethacrylat-Copolymer vor.

Reduziert man beide Elugramme um den um x verkleinerten PMMA-Peak, so können die (wiederum symmetrischen) Verteilungen des Copolymers bestimmt werden.

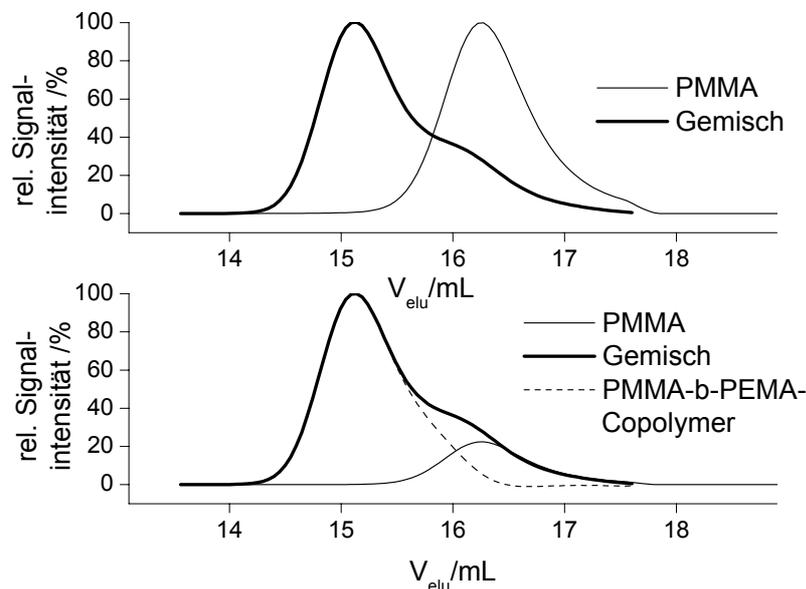


Abb. 5.6-1: Elugramme des Homopolymers vor der Zugabe von Ethylmethacrylat und des gebildeten Reaktionsgemischs aus PMMA-b-PEMA-Copolymer und PMMA sowie der separierte PMMA-b-PEMA-Copolymeranteil an diesem Gemisch

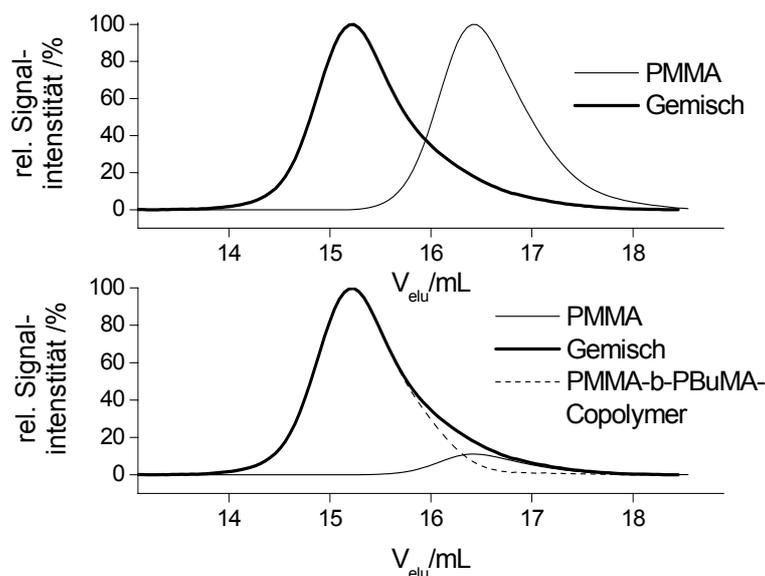


Abb. 5.6-2: Elugramme des Homopolymers vor der Zugabe von n-Butylmethacrylat und des gebildeten Reaktionsgemischs aus PMMA-b-PBuMA-Copolymer und PMMA sowie der separierte PMMA-b-PBuMA-Copolymeranteil an diesem Gemisch

Wie aus den Daten in Tabelle 5.6-1 deutlich wird, sinkt die Einheitlichkeit des resultierenden polymeren Gemischs. Die Einheitlichkeit des Copolymeranteils ist jedoch so hoch wie die des ersten Blocks aus PMMA, was darauf hinweist, dass auch bei dieser anschließenden Polymerisation kaum Abbruchreaktionen stattfinden.

		$M_{n,GPC}^*/g/mol$	D	Massenanteil an Homo-PMMA am Gemisch
PMMA-b-PEMA	PMMA-Block und Homopolymer	18900	1,19	
	Gemisch	41900	1,34	20%
	Copolymer	57500	1,15	
PMMA-b-PBuMA	PMMA-Block und Homopolymer	14800	1,26	
	Gemisch	41400	1,41	10%
	Copolymer	52000	1,22	

Tabelle 5.6-1: Molmassenmittelwerte der PMMA-Blöcke, des erhaltenen Gemischs und des um deaktivierte PMMA-Ketten reduzierten Copolymers

* relativ zu Kalibrierung mit PMMA-Standards

Mit der Annahme, dass sich die Brechungsinckremente der verwendeten Alkylmethacrylate nicht stark voneinander unterscheiden, kann durch Integration der Signalintensitäten über das Elutionsvolumen der Anteil des durch Deaktivierung gebildeten Homo-PMMA bestimmt werden. Er beträgt 20 bzw. 10%.

Für einen Massenanteil an Homopolymer von 20% im Gemisch müssen 40% der Ketten, die den ersten Block bilden, deaktiviert worden sein. Damit sind nur noch 60% der ursprünglich vorhandenen Polymerisationszentren aktiv, und es stehen bei Zugabe der gleichen Stoffmenge an Comonomer weniger Wachstumszentren zur Verfügung, an die dann proportional mehr Comonomermoleküle, die den zweiten Block bilden, angelagert werden können. Deshalb kann für die Molmasse des zweiten Blocks des Copolymers ein um 2/3 (2/5 bei 10% Homopolymeranteil) größerer Wert erwartet werden.

	deaktivierte PMMA-Ketten /%	$M_{n, GPC}$ /g/mol 1. Block	$M_{n, theo}$ /g/mol 2. Block	$M_{n, GPC}^*$ /g/mol 2. Block
PMMA-b-PEMA	40	18900	32000	38600
PMMA-b-PBuMA	20	14800	18000	37200

Tabelle 5.6-2: Theoretisch erwartete und gefundene Molmassen der einzelnen Blöcke des Copolymers

*Säulenkalibration mit PMMA-Standards

Für den Fall der Blockcopolymerisation mit EMA stimmen die erwarteten mit den gefundenen Zahlenmitteln der Molmasse gut überein. Zur Erklärung der großen Abweichung bei der Blockcopolymerisation mit BuMA muss darauf hingewiesen werden, dass die Molmassenbestimmung mit der GPC auf einer PMMA-Kalibrierung beruht und bei Poly-n-Butylmethacrylat ein anderer Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Volumen und der Molmasse als bei PMMA besteht.

5.6.1 Kalorimetrische Untersuchungen

An den Copolymeren wurden DSC-Messungen bei den dafür üblichen Bedingungen durchgeführt und mit Messungen an Homopolymeren verglichen, die auf identische Weise synthetisiert worden sind.

Abbildung 5.6-1 zeigt vergleichend die DSC-Kurven des bei der Synthese angefallenen Gemischs aus PMMA und PMMA-b-PBuMA und die von PMMA und PBuMA.

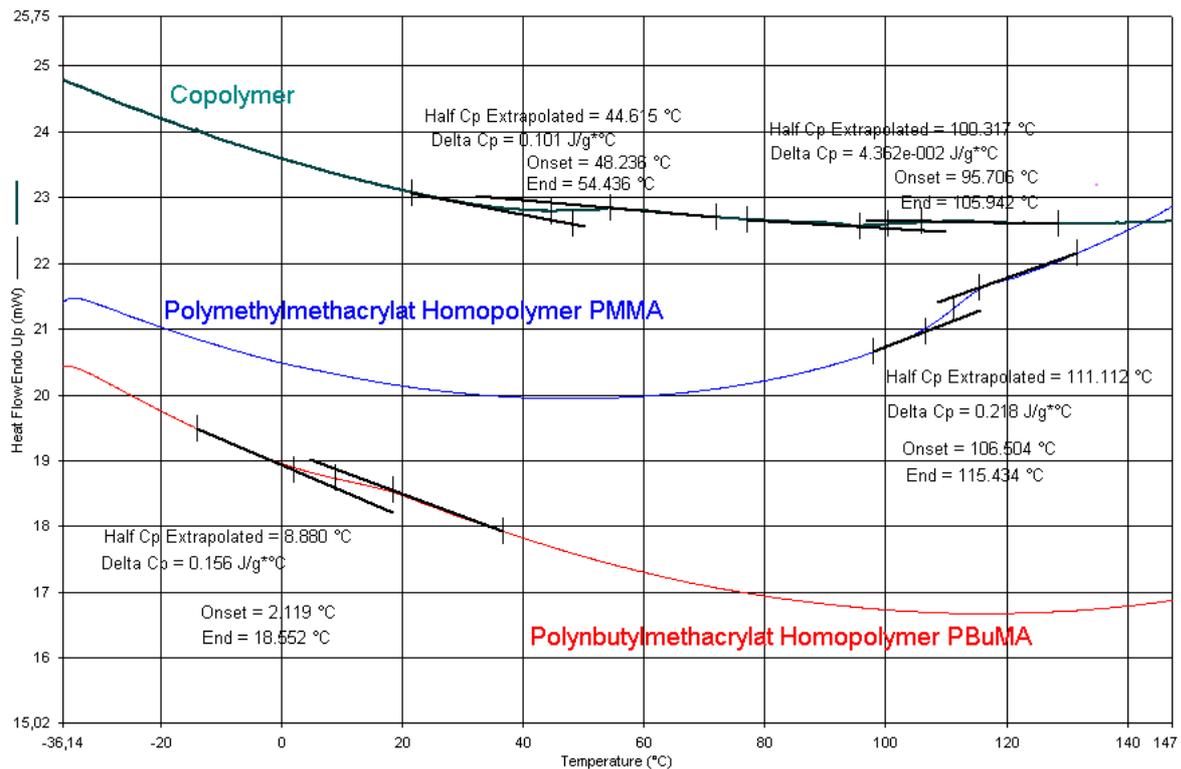


Abb. 5.6-1: Vergleich der Heizkurven der Homopolymere PMMA (rot), PBuMA (blau) und des Gemischs mit einem Anteil von 90% Copolymer (grün) sowie Auswertung der jeweiligen Glasübergänge

Die Homopolymere zeigen Glasübergänge bei 111 °C (PMMA) bzw. 9 °C (PBuMA). Die DSC-Kurve des Gemischs zeigt schwache Stufen, die als Glasübergänge interpretiert werden können, bei 45 und 100 °C. Beide Werte weichen deutlich von den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere ab, obwohl die Molmassen der Blöcke die gleiche Größenordnung wie die der verglichenen Homopolymere haben ($M_n=19500$ g/mol für PMMA und $M_n=26200$ g/mol für PBuMA).

Die Mikrophasenseparation des PMMA-Blocks sowie die des (in geringen Anteil vorhandenen) PMMA-Homopolymers von den PBuMA-Blöcken führt dazu, dass zwei Glasübergangstemperaturen, wenn auch schwach, detektiert werden können. Die mit der längeren Alkylseitenkette ausgestatteten und deshalb flexibleren PBuMA-Blöcke werden in ihrer Beweglichkeit durch die steiferen PMMA-Blöcke gehindert: die Glasübergangstemperatur steigt. Die Kettendynamik der PMMA-Blöcke wiederum kann durch die flexibleren PBuMA-Segmente schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzen, deshalb wird die Glastemperatur schon früher detektiert als beim Homo-PMMA.

Ein ähnliches Zusammenrücken von Phasenübergängen in Blockcopolymeren wur-

de u.a. schon in [32] an smektisch-nematischen Phasenübergängen in flüssigkristallinen Block-Copolymeren gezeigt.

Am Blend aus PMMA und PMMA-*b*-PEMA konnten keine Stufen in der DSC-Kurve festgestellt werden. Die Wiederholungseinheiten der zwei Blöcke unterscheiden sich um nur eine Methylengruppe. Die beiden Blöcke sind sich damit chemisch sehr ähnlich und es ist wahrscheinlich, dass die Mikrophasenseparation der Blöcke nicht stattfindet. In der Mischung von Copolymer und relativ viel Homopolymer verwischen sich die Glasübergangstemperaturen so sehr, dass sie mit der Methode nicht messbar sind.

5.7 Aktivitätserhalt der Wachstumszentren

Um zu prüfen, über welche Zeitspanne die Wachstumszentren aktiv bleiben, wurde ein PMMA-*b*-PMMA-Polymer hergestellt, in dem erst nach 2,5 h Monomer für einen zweiten PMMA-Block zugegeben worden ist.

Nach 1200 s (Reaktionszeit, nach der das zunächst eingesetzte MMA polymerisiert sein sollte) und unmittelbar vor der Zugabe der weiteren 5 mL MMA nach 2,5 h sind Proben zur Analyse der Molmassen mit der GPC entnommen worden.

Die resultierenden Elugramme sind in Abbildung 5.7-1 dargestellt.

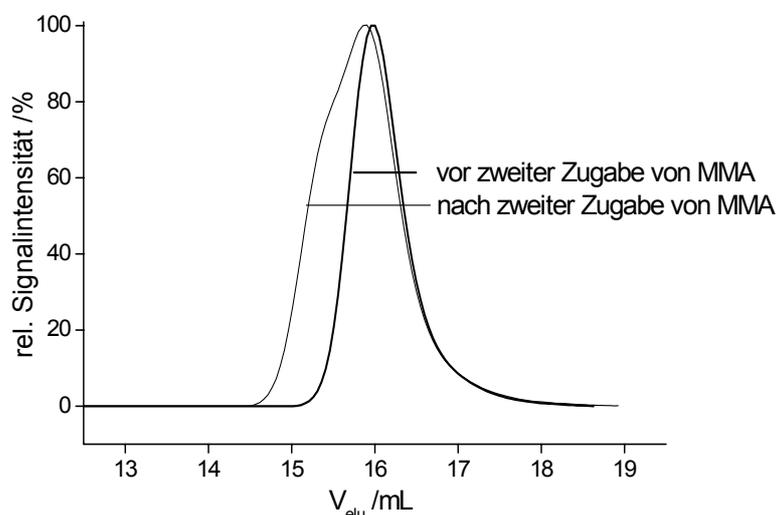


Abb. 5.7-1: Elugramme des ersten PMMA-Blocks nach 20 min und der Reaktionsmischung nach 4 h (nach Nachdosierung von MMA nach 2,5 h)

Das Elugramm des ersten Blocks belegt eine enge symmetrische Verteilung. Das Reaktionsgemisch nach der zweiten Zugabe von Monomer und insgesamt 4 h Reaktionszeit weicht auf der niedermolekularen Flanke nicht vom Elugramm des ersten

Blocks ab, weist aber eine hochmolekulare Schulter auf. Die Verteilung ist insgesamt deutlich breiter geworden. Die Verteilung verschiebt sich erwartungsgemäß zu höheren Molmassen, wobei jedoch das Peakmaximum mit dem des ersten Blocks nahezu übereinstimmt.

Der Vergleich der Elugramme lässt vermuten, dass während der langen Zeit zwischen den Monomerzugaben ein Teil der Wachstumszentren deaktiviert worden ist und nur noch ein deutlich geringerer Teil der Ketten aktiv ist und neue Monomere anlagern kann. Es resultiert also eine Mischung aus deaktivierten Ketten, deren Molmasse sich nach dem Verbrauch der ersten Dosis MMA nicht mehr verändert, und aus Ketten, die nach der ersten Phase noch weiteres Monomer angelagert und so ein vermeintliches PMMA-b-PMMA-Copolymer gebildet haben.

Durch Normierung und Subtraktion des Elugramms des ersten Blocks vom Elugramm der Mischung kann die Verteilung des PMMA-b-PMMA-Copolymers ermittelt werden:

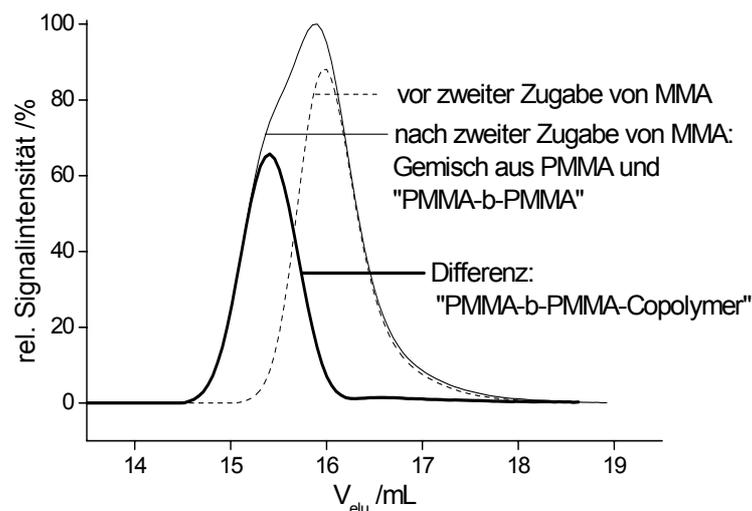


Abb. 5.7-2: Subtraktion der Elugramme vor und nach Zugabe von zusätzlichem MMA (vgl. Abbildung 5.7-1) und daraus resultierende Verteilung des PMMA-b-PMMA-Copolymers

Dieses "Copolymer" weist eine ebenso enge und symmetrische Verteilung wie das PMMA vor der zweiten Zugabe auf. Das bedeutet, dass die „am Leben gebliebenen“ Wachstumszentren mit unveränderter Aktivität MMA anlagern können.

Aus der Fläche unter den normierten Kurven kann der Anteil der deaktivierten Polymerketten ermittelt werden: 40% des Gesamtsignals entfallen auf die Copolymerfraktion. Da diese eine doppelt so große Molmasse aufweist, rührt das Signal von 25% der

Ketten her.^a Daraus folgt, dass 75% der ursprünglich vorliegenden Wachstumszentren im Verlauf der 2,5 h deaktiviert worden sind.

In Tabelle 5.7-1 sind die Molmassen und die Einheitlichkeiten der beiden Fraktionen und ihrer Mischung angegeben.

	M_n /g/mol	M_w /g/mol	D	Massenanteil an der Mischung
1. Block	24600	28700	1,17	
Mischung	34000	39700	1,21	
„b-Copolymer“	51200	55000	1,07	40%

Tabelle 5.7-1: Molmassen und Verteilung der resultierenden zwei Fraktionen

5.8 Kinetik der $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation

Analog zu den vorstehend beschriebenen Versuchen mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ sollte die Kinetik der von $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ katalysierten MMA-Polymerisationen untersucht werden. Da jedoch dieses System noch empfindlicher reagiert, ist ein vollständiger Umsatz nie erreicht worden (Tabelle 5.8-1).

Reaktionstemperatur /°C	Ausbeute / g	Ausbeute /%
0	1,18	27
-10	2,93	68
-30	3,7	87
-37	2,58	60
-50	2,89	67

Tabelle 5.8-1: Durch Fällung des PMMA gravimetrisch bestimmte Ausbeuten bei der Polymerisation von MMA mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen Bedingungen s. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 25

Die Reaktionszeiten sind im Vergleich zur $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ initiierten Polymerisation deutlich länger. Obwohl sich noch nicht umgesetztes Monomer in der Reaktionslösung

- a. Die Molmasse des Copolymer ist doppelt so groß wie die der deaktivierten Ketten. Deshalb erzeugt eine Copolymerkette die doppelte Signalintensität. Mit dem Stoffmengenanteil an deaktivierten Ketten x_{deak} und dem Anteil der Signalintensität, die auf deaktivierte Ketten

und Copolymer entfallen, kann folgende Beziehung aufgestellt werden:
$$\frac{(1-x_{\text{deak}}) \cdot 2}{x_{\text{deak}}} = \frac{40\%}{60\%}$$

und schließlich x_{deak} zu 75% bestimmt werden.

befindet, wird bereits ein Plateauwert erreicht, d.h. die Reaktion bricht ab, bevor alles Monomer verbraucht ist.

Dieser vorzeitige Abbruch geht mit deutlich höheren Polydispersitäten mit Werten zwischen 1,2 und 1,9 einher (vgl. Abbildung 5.8-2), die stark temperaturabhängig sind (Abbildung 5.8-2).

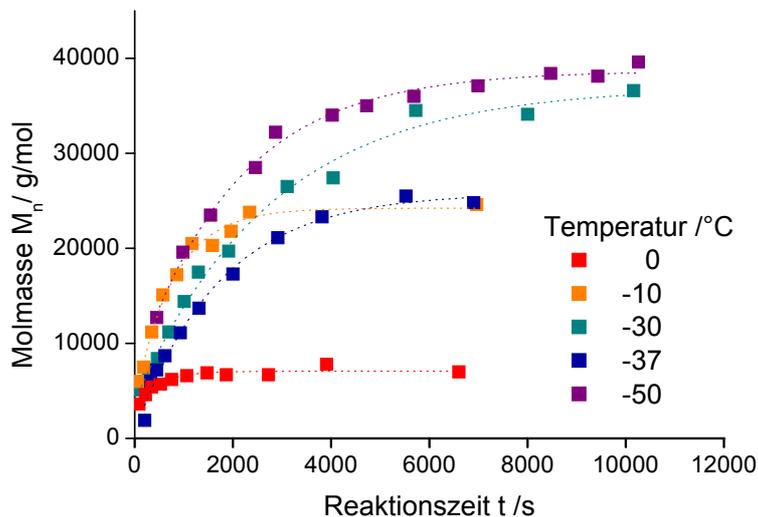


Abb. 5.8-1: Entwicklung der Molmasse M_n mit der Reaktionszeit bei der MMA-Polymerisation mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen
Bedingungen s. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 25

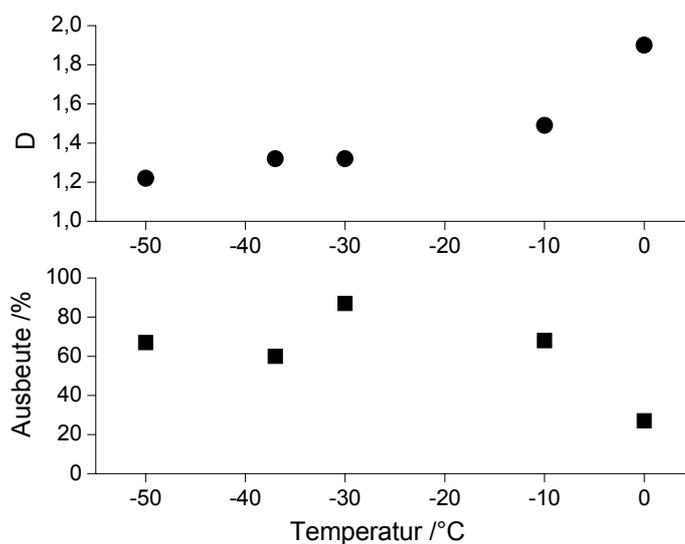


Abb. 5.8-2: Temperaturabhängigkeit der Polydispersität D und der Ausbeute bei der MMA-Polymerisation mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol

Wie bei den Versuchen mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ nimmt die erreichte Kettenlänge mit steigender Temperatur ab.

Reaktionstemperatur /°C	$M_{n,\text{end}}$ /g/mol	t_{end} /s
0	10200	1500
-10	19900	2300
-30	36600	5700
-37	32600	5500
-50	38100	7000

Tabelle 5.8-2: Endwerte des Zahlenmittels der Molmasse und Reaktionszeiten t_{end} , nach denen diese Endwerte erreicht werden, bei verschiedenen Temperaturen Bedingungen s. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 25

Da bei der $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ katalysierten Polymerisation kein quantitativer Monomerumsatz stattfindet, errechnet sich die theoretische Molmasse aus dem um die Ausbeute reduzierten Konzentrationsverhältnis von Monomer und Katalysator.

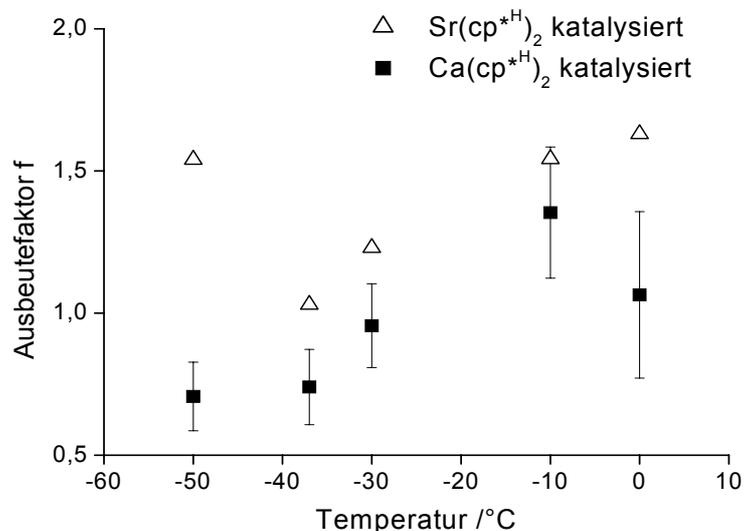


Abb. 5.8-1: Vergleich der Katalysator-Ausbeutefaktoren der Katalysatoren $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ und $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei der MMA-Polymerisation in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 5.8-1 sind die Ausbeutefaktoren und zum Vergleich die Werte für die $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -initiierte Polymerisation als Funktion der Temperatur aufgetragen. Für beide Initiatoren ist ein Trend zu höheren Ausbeutefaktoren mit ansteigender Temperatur zu verzeichnen. Während im Fall von $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ f deutlich größer 1 ist, liegt der Ausbeutefaktor für die Polymerisation mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in der Regel darunter. Dies wird bestätigt

durch die in Abschnitt 5.3.2 auf Seite 32 diskutierten Ergebnisse der Polymerisation bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auch bei diesen Versuchen lag der aus dem Verhältnis von theoretischer und experimentell bestimmter Molmasse bestimmte Ausbeutefaktor f knapp unter 1 und impliziert somit, dass im Fall von $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ als Katalysator jeder Komplex maximal eine Kette startet.

5.8.1 Stereokontrolle

Während bei $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Polymerisationen die syndiotaktischen Verknüpfungen bei allen untersuchten Temperaturen deutlich überwiegen, ist dies bei $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten nur bei sehr tiefen Temperaturen der Fall. Ab $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden sogar mehr isotaktische als syndiotaktische Triaden beobachtet.

T / °C	Triadenhäufigkeit			P_m+P_r	Taktische Sequenzlänge X_n	
	mm	mr	rr		$X_{n,m}$	$X_{n,r}$
0	41	41	18	0,87	3	1,89
-10	36	44	20	0,90	2,64	1,91
-30	27	46	28	0,91	2,17	2,22
-37	27	43	30	0,86	2,26	2,40
-50	18	26	56	0,61	2,38	5,31

Tabelle 5.8-3: Auswertung der PMMA-Taktizität durch Analyse des α -Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum (Polymerisation mit 50 mg $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 5 mL 0,2 molare TEA, 5 mL MMA, 50 mL Toluol bei verschiedenen Temperaturen)

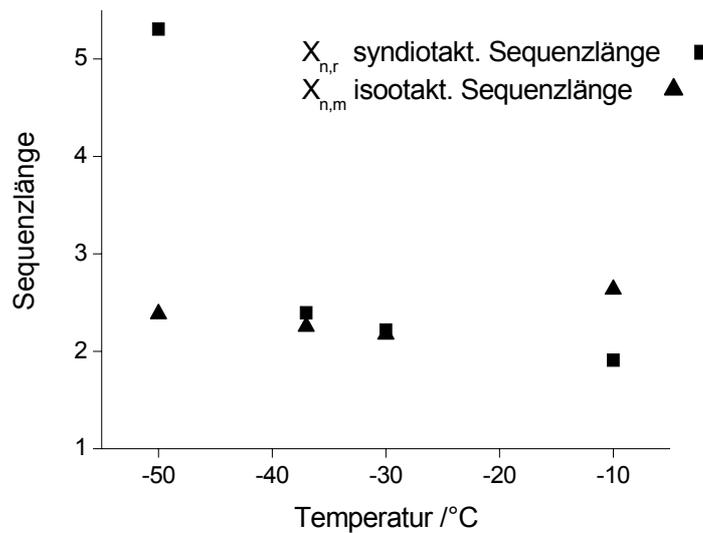


Abb. 5.8-1: Taktische Sequenzlängen (s. Tabelle 5.8-3) in den PMMA-Proben

Folglich sinkt auch die syndiotaktische Sequenzlänge mit der Temperatur.

5.8.2 Reaktionsgeschwindigkeiten

Da im vorliegenden System der $\text{Ca}(\text{cp}^{*\text{H}})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation der Umsatz unvollständig bleibt und die Polydispersitäten relativ hoch sind, dürfen hier nicht mehr die noch im vorigen Kapitel angewendeten Vereinfachungen zur idealen lebenden Polymerisation vorgenommen werden. Die kinetische Auswertung nach dem Muster der in Abschnitt 5.4 auf Seite 35 diskutierten und angewendeten Vorgehensweise darf hier nicht übernommen werden.

5.8.3 Theoretische Überlegungen zu Abbruchreaktionen bei $\text{Ca}(\text{cp}^{*\text{H}})_2$ -katalysierten Polymerisationen

Die Abbruchgeschwindigkeit ist in diesem System nicht mehr vernachlässigbar klein. Wenn der Kettenabbruch durch Inaktivierung des Katalysators erfolgt, hat das eine Verminderung der Konzentration an Wachstumszentren zur Folge. Sind irgendwann alle Wachstumszentren inaktiviert, kann keine Monomeranlagerung mehr stattfinden.

Es liegt nahe, die Konzentration an Wachstumszentren als eine Funktion der Zeit anzunehmen:

$$[\text{P}^*] = f(t)$$

Abbruch nullter Ordnung

Im einfachsten Fall erfolgt die Abnahme der Zahl der Wachstumszentren linear nach

$$[P^*] = [Kat]_0 - k_{abb,0} \cdot t \quad \text{Gleichung 5-6}$$

Dies könnte dann der Fall sein, wenn eine konstante Menge einer Verunreinigung wie beispielsweise eindringende Luft immer die gleiche Menge aktiver Zentren aus der Reaktionslösung entfernt. Die eingesetzte Katalysatorkonzentration $[Kat]_0$ wird in diesem Fall gleichgesetzt mit der maximalen Konzentration an Wachstumszentren, da nach vorangegangenen Experimenten angenommen werden kann, dass jedes $Ca(cp^{*H})_2$ -Molekül genau eine Kette startet.

Abbruch erster Ordnung

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass sich die Konzentration an Wachstumszentren durch unimolekularen Abbruch nach Gleichung 5-7 ändert.

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_{abb,1}[P^*] \quad \text{Gleichung 5-7}$$

$$[P^*]_t = [Kat]_0 \cdot \exp(-k_{abb,1} \cdot t) \quad \text{Gleichung 5-8}$$

Abbruch höherer Ordnung

Auch könnte es sich um einen Abbruch höherer Ordnung beispielsweise durch eine bimolekulare Abbruchreaktion handeln. Dann müsste eine Reaktion a-ter Ordnung formuliert werden.

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_{abb,a}[P^*]^a \quad \text{Gleichung 5-9}$$

Grundsätzlich wäre auch die Beteiligung von anderen in der Reaktionsmischung vorhandenen Spezies wie Monomer, Cokatalysator und Lösemittel denkbar:

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_{abb,n}[P^*]^a[\text{Monomer}]^b[\text{Cokat}]^c[\text{LM}]^d \quad \text{Gleichung 5-10}$$

Abbruch bei Abhängigkeit von der Molmasse

Ferner kann die Abbruchgeschwindigkeit von der Molmasse der lebenden Polyketten am aktiven Zentrum abhängen. Für diesen Fall könnte die Abnahme der Konzentration an aktiven Zentren nach Gleichung 5-11 mit der für molmassenabhängige Abbruchgeschwindigkeiten κ_{abb} genannten Abbruchgeschwindigkeitskonstante, formuliert werden:

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = \kappa_{abb, a} [P^*]^a M_{lk, t}^x \quad \text{Gleichung 5-11}$$

5.8.4 Anpassung an experimentelle Daten

Um zu prüfen, welche der Annahmen zutrifft, ist der Vergleich mit mindestens jeweils einer Messreihe notwendig. Die Messreihe bei -30 °C wurde willkürlich ausgewählt. Die Anfangskonzentrationen $[Kat]_0 = 1,95\text{ mmol/L}$ und $[M]_0 = 0,782\text{ mol/L}$ sind bekannt.

Ein Anhaltspunkt für die jeweiligen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_{abb} folgt aus der Beobachtung, dass bei -30 °C nach etwa 6000 s der Plateauwert erreicht ist. Frühestens zu dieser Zeit sind alle Wachstumszentren deaktiviert. Nach Abbruch der Polymerisation betrug die gravimetrisch bestimmte Ausbeute an PMMA 82%.

Die Verteilungskurve, der erreichte Umsatz und die zeitliche Entwicklung des Zahlenmittels der Molmasse geben weitere Möglichkeiten, die Kinetik des Kettenwachstums und -abbruchs zu diskutieren.

Der momentane Polymerisationsgrad der wachsenden Ketten ergibt sich aus der Summe der pro aktivem Zentrum angelagerten Monomermoleküle.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} \cdot \frac{1}{[P^*]} = \frac{k_w[M][P^*]}{[P^*]} = k_w[M] \quad \text{Gleichung 5-12}$$

Durch Integration der Gleichung 5-12 erhält man einen Ausdruck für den momentanen Polymerisationsgrad P_t :

$$\int_0^P dP_t = k_w \int_0^t [M] dt \quad \text{Gleichung 5-13}$$

Die Monomerkonzentration wiederum ist abhängig davon, wie viele polymerisationsaktive Zentren vorliegen. Da es sich bei der lebenden Polymerisation um eine

Wachstumsgesetz erster Ordnung bezüglich der Konzentration an Monomer und polymerisationsaktiven Zentren handelt, sinkt die Monomerkonzentration umso stärker, je mehr Wachstumszentren vorhanden sind.

Für eine Deaktivierung der Wachstumszentren nullter Ordnung ergibt sich dann für die momentane Monomerkonzentration zur Zeit t ($[M]_t$) folgender Ausdruck:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_w[M][P^*] = k_w[M]([P^*]_0 - k_{abb,0}t) \quad \text{Gleichung 5-14}$$

$$-\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = \int_0^t (k_w[P^*]_0 - k_w k_{abb,0}t) dt \quad \text{Gleichung 5-15}$$

$$[M] = [M]_0 \cdot \exp\left\{k_w t \left([P^*]_0 - \frac{(k_{abb,0}t)}{2}\right)\right\} \quad \text{Gleichung 5-16}$$

Das Einsetzen des Ausdrucks für die Zeitabhängigkeit der Monomerkonzentration in Gleichung 5-13 führt mit $[P^*]_0 = [Kat]_0$ zu:

$$\int_0^P dP_t = k_w \int_0^t [M] dt = k_w [M]_0 \cdot \int_0^t \exp\left\{k_w t \left([Kat]_0 - \frac{(k_{abb,0}t)}{2}\right)\right\} dt \quad \text{Gleichung 5-17}$$

Dieses Integral, das ein Ausdruck für den momentanen Polymerisationsgrad der wachsenden Kette zur Zeit t mit angenommenen Abbruchreaktionen nullter Ordnung ohne einen Einfluss der Molmasse auf die Abbruchrate ist, lässt sich mit Gleichung 5-18 analytisch korrekt beschreiben^a.

$$P_t = [M]_0 \sqrt{\frac{\pi \cdot k_w}{2k_{abb,0}}} \cdot \exp\left(\frac{k_w \cdot [Kat]_0^2}{2k_{abb,0}}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_w k_{abb,0}}{2}} \cdot \left(t - \frac{[Kat]_0}{b}\right)\right) \quad \text{Gleichung 5-18}$$

Andererseits kann das Wachstum auch über in der Polymerchemie gebräuchliche und aussagekräftige Größen berechnet werden. Durch einen iterativen Ansatz kann Gleichung 5-18 analog formuliert und daraus die Konzentration an aktiven Wachstumszentren $[P^*]$, ihr momentaner Polymerisationsgrad P_t bzw. ihre momentane Molmasse M_t und das Zahlenmittel der Molmasse aller vorhandenen Kettenmoleküle $M_{n,t}$ bestimmt werden. Die numerische Simulation ist im Anhang in Kapitel Abschnitt 9.2 detailliert beschrieben.

a. mit Mathsoft MathCad v. 7.0 berechnet

Die numerische Auswertung der experimentellen Daten mit diesen Gleichungen ergab, dass bei Annahme einer Abbruchkinetik erster Ordnung mit linearem Einfluss der Molmasse die experimentellen Daten am besten simuliert werden können. Daraus ergeben sich folgende Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (vgl. Abbildung 9.2-2 im Anhang):

T / °C	k_w / L/mol s	$\kappa_{\text{abb},1,1}$ / g s/mol
0	0,5	$(50 \cdot 10^{-8})$
-10	0,4	$2 \cdot 10^{-8}$
-30	0,25	$1 \cdot 10^{-8}$
-37	0,2	$0,75 \cdot 10^{-8}$
-50	0,3	$0,5 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 5.8-4: Durch numerische Anpassung der experimentellen Daten abgeschätzte Geschwindigkeitskonstanten bei Annahme eines Abbruchs erster Ordnung mit linearer Abhängigkeit von der Molmasse

Mit diesen Werten kann die Aktivierungsenergie des Kettenwachstums abgeschätzt werden.

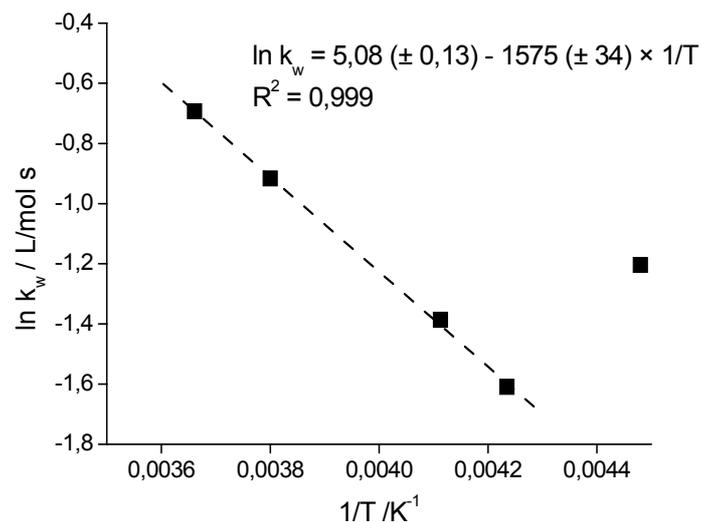


Abb. 5.8-1: Arrhenius-Plot mit Werten für k_w aus Tabelle 5.8-4 nach einer Anpassung mit molmassenabhängiger Abbruchkinetik erster Ordnung

Die Aktivierungsenergie ist mit $1575 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J/Kmol} = 13,1 (\pm 0,3) \text{ KJ/mol}$ deutlich geringer als die für $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -initiierten MMA-Polymerisationen.

Die Temperaturabhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeit ist in Abbildung 5.8-2 dargestellt.

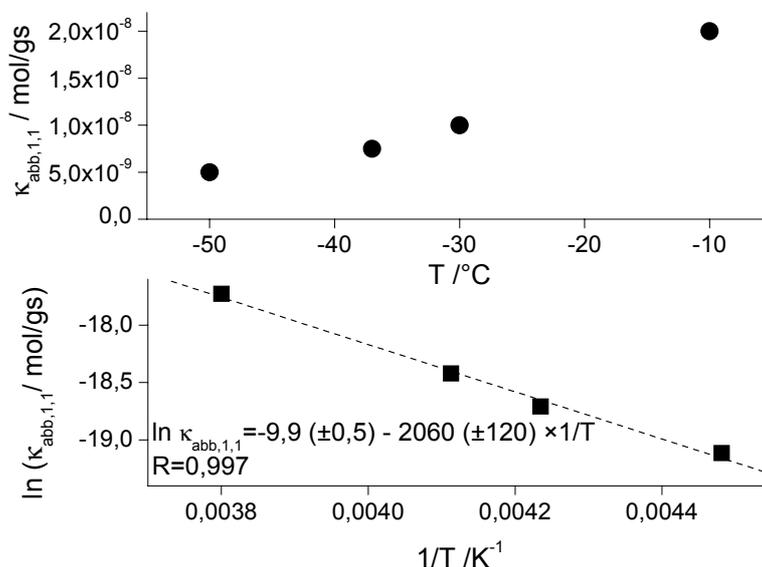


Abb. 5.8-2: Temperaturabhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeitskonstante $\kappa_{\text{abb},1,1}$ mit Werten für k_{W} aus Tabelle 5.8-4 nach einer Anpassung mit molmassenabhängiger Abbruchkinetik erster Ordnung und Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kettenabbruchs

Durch die halblogarithmische Auftragung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur lässt sich die Aktivierungsenergie der Abbrüche mit $17,1 \text{ kJ/mol}$ abschätzen. Sie liegt damit nur unwesentlich über der Aktivierungsenergie des Wachstumsschritts.

5.9 Mechanismus der Polymerisation

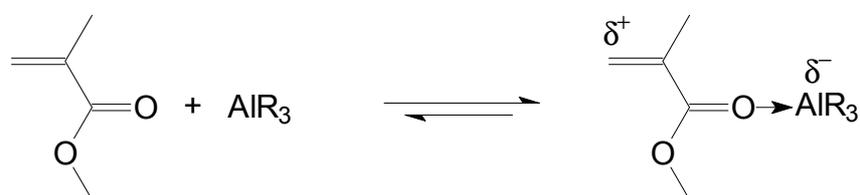
Hanusa [105] konnte das Addukt aus der Reaktion von $\text{Ca}(\text{cp}^*)_2(\text{THF})_2$ mit Trimethylaluminium isolieren und den über das Aluminiumalkyl verbrückten Komplex $[(\text{cp}^*)_2\text{Ca}(\mu\text{-Me}_3\text{Al})(\text{THF})_2]$ röntgenografisch charakterisieren. Mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Erdalkalimetall- $(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -Verbindungen ist dies nicht gelungen.

Die in Kapitel 1.1.3 vorgestellten Mechanismen zur Polymerisation mit Lanthanocenen können so wie dort beschrieben hier nicht übernommen werden. Zum einen gibt es nach den NMR-Daten keine Hinweise auf die Übertragung von cp^{H} -Ringen auf die Polymerkette, die eine Insertion des Monomers in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung

beweisen würde, zum anderen ist die oxidative Addition von MMA und die Entstehung eines Radikalanions aufgrund der elektronischen Situation am zweiwertigen Erdalkalimetallzentrum unmöglich.

TMA oder TEA alkylieren den Bis- cp^*H -Komplex, der damit über eine Abgangsgruppe verfügt. Analog zum Mechanismus, den Yasuda für Sm(III)-Verbindungen vorschlägt, kann dann eine Insertion des Monomers in die Metall-Alkyl-Bindung erfolgen.

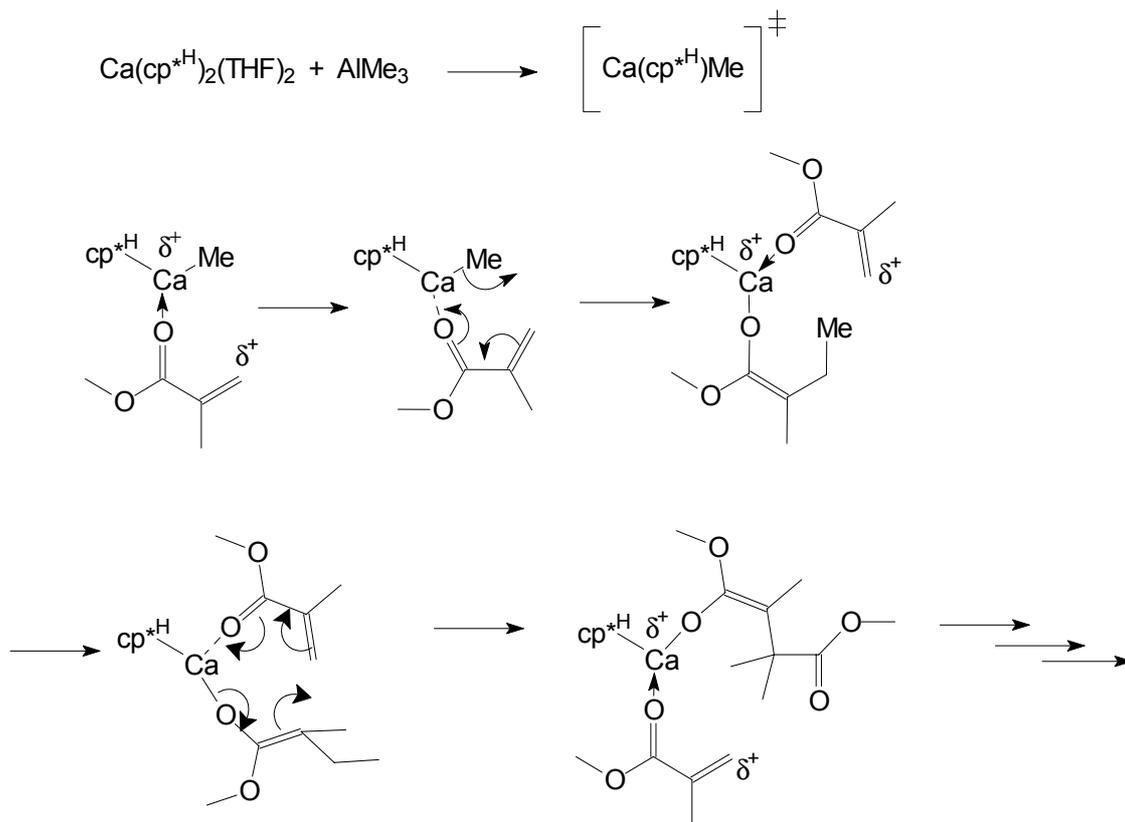
Die auftretende Gelbfärbung von MMA in Anwesenheit von TMA oder TEA deutet ebenfalls auf eine Reaktion zwischen der lewissauren Aluminiumverbindung und dem Methacrylat hin. Schlaad und Müller [106] untersuchten den Einfluss von Aluminiumalkylen auf die anionische Polymerisation von MMA und formulierten aufgrund von NMR-Untersuchungen folgenden Komplex:



Schema 5.9-1: Komplexbildungsgleichgewicht von MMA mit AlR_3

Die Koordination der Carbonylgruppe führt nach Schlaad zu einer Polarisierung und damit Aktivierung der Doppelbindung. Diese Aktivierung allein führt aber nicht zur Polymerisation, da keine Anionen generiert werden, wie Versuche bei verschiedenen Temperaturen, in verschiedenen Lösemitteln und mit unterschiedlichen Monomeren gezeigt haben. So ist zum Beispiel Styrol ein Monomer, das sich bei tiefen Temperaturen unter Auftreten einer charakteristischen Rottfärbung anionisch polymerisieren lässt. Weder mit TMA noch mit irgendeiner Erdalkaliverbindung konnte die Polymerisation oder die typische Färbung des Styrolanions beobachtet werden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Aluminiumalkyl die Erdalkaliverbindung alkyliert und damit eine Abgangsgruppe vorhanden ist, die auf das lewisbasierte koordinierte Monomer übertragen werden kann, dessen Insertion damit möglich wird.



Schema 5.9-2: Angenommener Mechanismus der MMA-Polymerisation

Dieser Insertionsmechanismus steht im Einklang mit der beobachteten Syndiotaktizität des PMMA.

Eine anderer Mechanismus, der prinzipiell in Betracht kommen könnte, ist die intermediäre Bildung eines anionischen Komplexes:



Schema 5.9-3: Mögliche Bildung eines anionischen Sr-Komplexes

Obwohl Barate, die anionischen Verbindungen des Bariums bekannt sind [107], wurden von Sr oder gar dem noch kleineren Ca in der Literatur bisher keine derartigen Verbindungen beschrieben. Es ist davon auszugehen, dass eine potenzielle anionische Verbindung $[\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2\text{R}]^-$ noch instabiler ist als die analoge Verbindung des Sr, womit sich auch die hier beobachtete Reaktivitätsabnahme, die sich in vermehrten Abbruchreaktionen und geringerer Wachstumsgeschwindigkeit manifestiert, erklären würde.

Ein rein anionischer Mechanismus der Polymerisation kann indes mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da sich Styrol oder Isopren nicht mit den Komplexen polymerisieren lassen, obwohl dies bei tiefen Temperaturen beispielsweise mit Butyllithium möglich ist [18].

6 Polymerisation ohne Cokatalysatoren

MMA-Lösungspolymerisationen mit den benannten Komplexen von Mg, Ca und Sr gelingen ohne den Zusatz von Aluminiumorganen auch bei Raumtemperatur. Im Verlauf der Reaktion nimmt jedoch die Viskosität der Lösung dramatisch zu und bei hohen Umsätzen bildet sich ein relativ festes Gel. Dieses Gel wird in für PMMA schlechten Lösemitteln wie Methanol und Ethanol langsam zerstört. Das getrocknete Polymer ist jedoch nicht löslich, sondern quillt nur noch in diversen Lösemitteln zu Gelen.

6.1 Polymerisationskatalyse mit $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator

6.1.1 Lösemittelabhängigkeit

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tabelle 6.1-1 und Abbildung 6.1-1 zusammengefasst. Die Ausbeuten sind stark von der Wahl des Lösemittels abhängig. Während die Polymerisation in Toluol bei niedrigen Temperaturen deutlich effektiver ist als bei höheren Temperaturen, zeichnet sich für THF der umgekehrte Trend ab. In beiden Lösemitteln wird allerdings nie ein vollständiger Umsatz erreicht.

Temperatur /°C	THF	Toluol
	Ausbeute /%	
-78	0 *	37
-50		71
0	58	
25	35	11
50	30	6

Tabelle 6.1-1: Polymerisation von MMA in 10 mL THF mit 40 mg $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 1 mL (10 Vol.-%) MMA, $[\text{Mg}]/[\text{MMA}]=1/100$; Dauer: 2 h (außer *: 12 h)

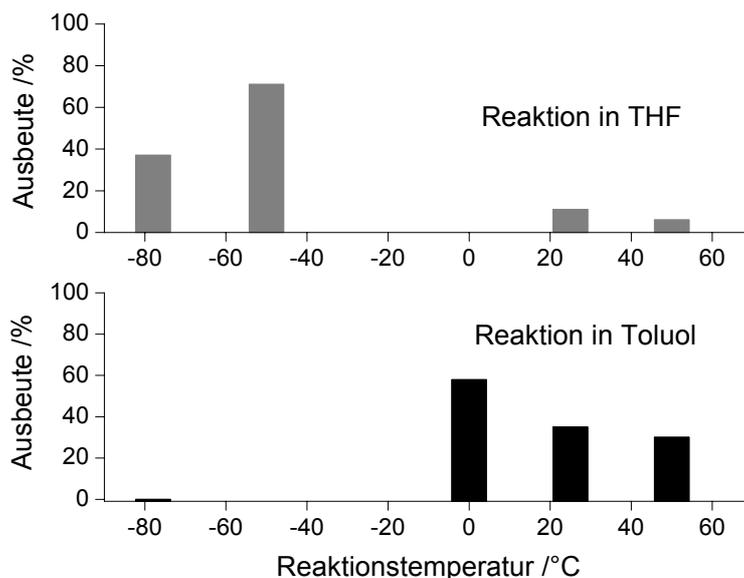


Abb. 6.1-1: Ausbeute bei der $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisationen von MMA ohne Cokatalysator in Abhängigkeit von Temperatur und Lösemittel, mit 40 mg $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 1 mL (10 Vol.-%) MMA, $[\text{Mg}]/[\text{MMA}]=1/100$; Dauer: 2 h

6.1.2 Einfluss von Katalysatorkonzentration und Temperatur auf den Umsatz

Die Ausbeute durchläuft ein Maximum bei -40°C . Bei dieser Temperatur wird nahezu quantitativ MMA umgesetzt. Größere Katalysatorkonzentrationen und andere Temperaturen führen in der Regel zu höheren Ausbeuten. Dagegen hat eine Verlängerung der Reaktionszeit keinen Einfluss auf den Umsatz: In einem Ansatz bei 25°C mit einem Verhältnis von $[\text{Mg}]/[\text{MMA}]=1/60$ wurden nach 24 h 26% PMMA isoliert, während nach nur 3 h eine leicht erhöhte Ausbeute von 34% erzielt wurde.

[Mg]/MMA	Vol.-% MMA	Ausbeute / %				
		Reaktionstemperatur / °C				
		-78	-40	0	25	50
1/60	17	39	85	84	34	13
1/190	23	58	90	31	17	10
1/560	23	37	87	19	9	3

Tabelle 6.1-2: Polymerisation von MMA mit 40 mg $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ ohne Cokatalysator bei verschiedenen Temperaturen in Toluol, Dauer: 3 h

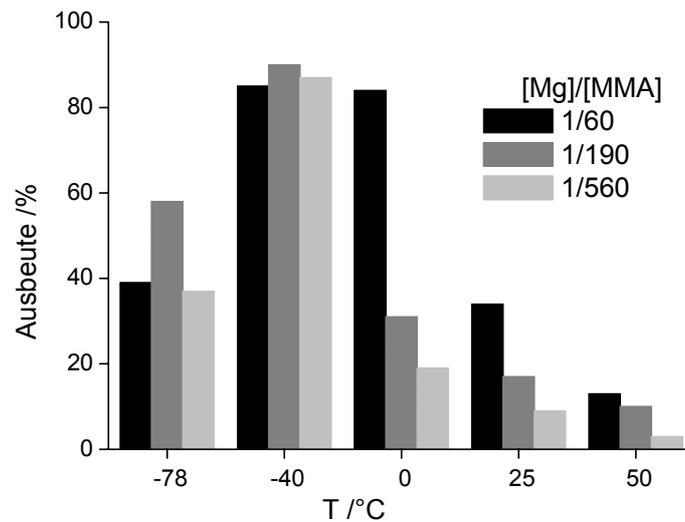


Abb. 6.1-1: Ausbeuten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für verschiedene Verhältnisse von $[Mg]/[MMA]$ bei der $Mg(cp^{*H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA in Toluol, Dauer: 3 h

6.2 Reaktionen mit $Ca(cp^{*H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator

6.2.1 Einfluss der Temperatur

Im Vergleich zur $Mg(cp^{*H})_2$ -katalysierten Polymerisation zeigt sich, dass $Ca(cp^{*H})_2$ als Katalysator weniger temperaturempfindlich ist. Die Ausbeute steigt mit der Temperatur an (Abbildung 6.2-1) und ist für ein Verhältnis $[Ca]/[MMA]$ von 1/250 ab 25 °C nahezu quantitativ. Dies ist bemerkenswert, da bei der Polymerisation ein festes Gel resultiert und erwartet werden kann, dass die Kinetik der Polymerisationsreaktionen durch eine behinderte Diffusion des Monomers zum Wachstumszentrum beeinflusst wird.

[Ca]/[MMA]	Vol.-% MMA	Ausbeute /%			
		Reaktionstemperatur /°C			
		-40	0	25	50
1/80	17	28	83	66	83
1/250	23	12	64	91	100
1/750	23	7	26	73	53

Tabelle 6.2-1: $Ca(cp^{*H})_2$ -katalysierte Lösungspolymerisation von MMA ohne Cokatalysator mit 40 mg $Ca(cp^{*H})_2$ bei verschiedenen Temperaturen in Toluol, Dauer: 3 h

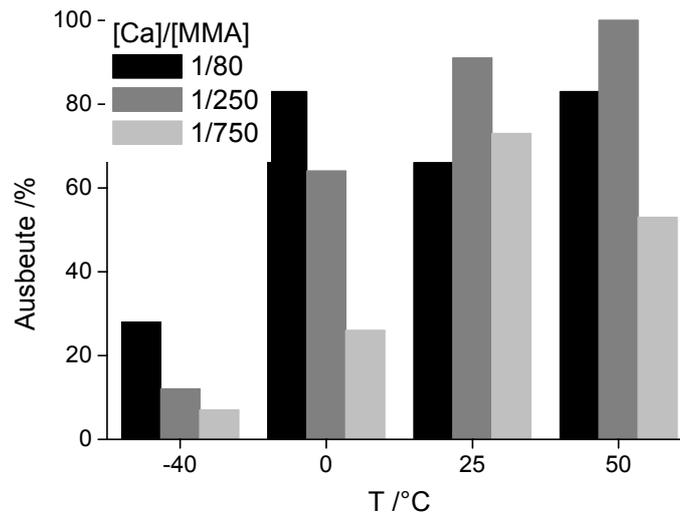


Abb. 6.2-1: Ausbeuten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur für verschiedene Verhältnisse von $[\text{Ca}]/[\text{Monomer}]$ bei der $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA in Toluol, Dauer: 3 h

Der Versuchsaufbau lässt eine Maßstabsvergrößerung des Ansatzes relativ gut zu. Mit 120 g MMA in 1000 mL Toluol werden bei 25 °C durch Zusatz von 0,5 g $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ 1200 g eines festen Gels erhalten, aus dem nach Entfernung des Löse-, dann Quellungsmittels 60 g PMMA gewonnen werden. Die im Vergleich zu kleineren Ansätzen geringe Ausbeute von 50% ist eventuell dem nicht ganz gasdichten Versuchsaufbau zuzuschreiben, da es insbesondere beim Rühren mit einem KPG-Rührer zum Eindringen von Luft und dadurch zur Deaktivierung des empfindlichen Katalysators gekommen sein könnte. Die Abbildungen 6.2-2 bis 6.2-5 demonstrieren den Versuchsaufbau und die Farbänderungen, die im Verlauf der Reaktion auftreten.

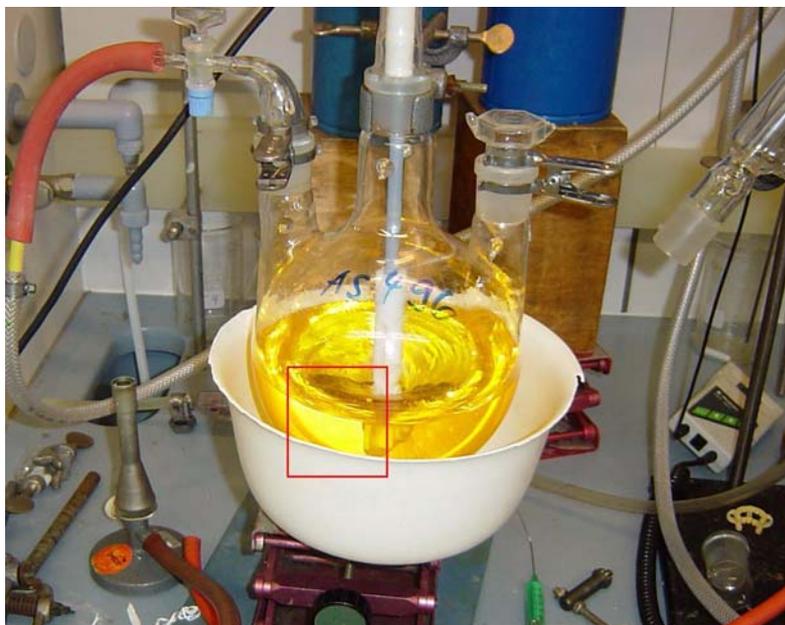


Abb. 6.2-2: Upscaling auf 120 g MMA, Gesamtvolumen: 1,3 L
 Polymerisationsbedingungen: 500 mg $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$,
 120 g MMA, 1200 mL Toluol



Abb. 6.2-3: Start der Reaktion (Bildausschnitt)



Abb. 6.2-4: Farb-Intensitätsabnahme mit gleichzeitiger Viskositäts-erhöhung nach 15 min (Bildausschnitt)



Abb. 6.2-5: komplette Entfärbung nach 60 min (Bildausschnitt)

6.3 Reaktionen mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ ohne Zusatz von Cokatalysator

Von allen drei untersuchten Erdalkalimetallverbindungen zeigt $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ unter gleichen Bedingungen die höchste Polymerisationsaktivität. Im untersuchten Temperaturbereich in Toluol ist es nur bei sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen bei 50 °C zu Umsatzrückgängen gekommen. Auch in THF zeigt die Sr-Verbindung eine Aktivität, deren Maximum im Vergleich zur Mg-katalysierten Reaktion zu deutlich höheren Temperaturen verschoben ist (vgl. Tabelle 6.3-1 und Abbildung 6.3-1).

[Sr]/[MMA]	Vol.-% MMA	Lösemittel	Ausbeute /%			
			Reaktionstemperatur /°C			
			-40	0	25	50
1/100	17	Toluol	100	100	100	95
1/300	23		100	100	100	85
1/900	23		79	100	93	51
1/100	5	THF	0	30	96	71

Tabelle 6.3-1: $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierte Lösungspolymerisation von MMA bei verschiedenen Temperaturen
 Polymerisationsbedingungen: 40 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol oder THF, 1, 3 oder 9 mL MMA, Dauer: 3 h

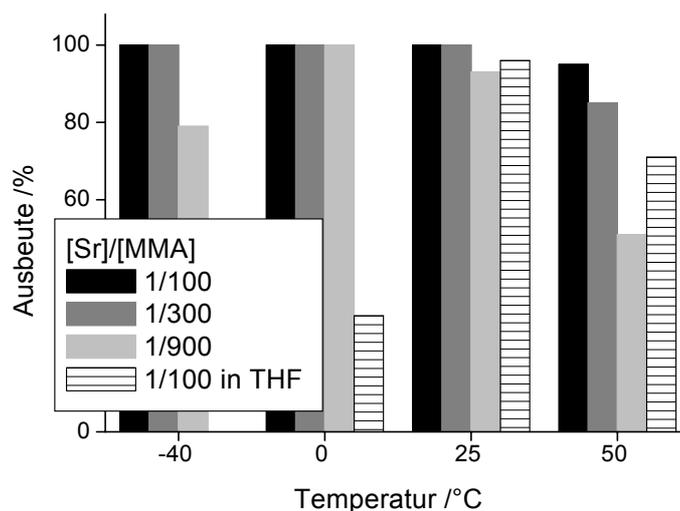


Abb. 6.3-1: Ausbeuten bei der $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA in Abhängigkeit von Polymerisationstemperaturen und Verhältnissen von $[\text{Sr}]/[\text{MMA}]$, (Polymerisationsbedingungen s. Tabelle 6.3-1)

6.4 Quellung von Polymerproben

PMMA, das ohne den Zusatz von Aluminiumorganen als Cokatalysatoren hergestellt wurde, ist wider Erwarten in THF nicht mehr löslich.

Auch mehrtägiges Rühren in THF bei 25 °C führt nur zur Quellung. Die Filtration über grobkörniges Silicagel und der Versuch einer Filtration durch Spritzenfilter im Rahmen der Probenvorbereitung für GPC-Messungen scheiterten meist. Es gibt allerdings Ausnahmen, bei denen sehr kleine Mengen „Lösung“ filtriert werden konnten,

deren Analyse in der GPC jedoch riesige Molmassen ergab, die nach dem aus Umsatz und Monomer-Katalysator-Verhältnis erwarteten Molmassen in keinerlei Zusammenhang stehen. Schon Lindsell [47] berichtete von Gelbildung bei der PMMA-Polymerisation, ging aber auf diese Problematik nicht näher ein.

6.4.1 Quellversuche

Proben, die mit $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei -40 , 0 und 25 °C hergestellt worden sind, wurden in THF gequollen. Die Proben innerhalb einer Messreihe unterscheiden sich nur durch das Verhältnis von eingesetztem Katalysator und Monomer. Die drei Messreihen unterscheiden sich in der Polymerisationstemperatur.

Bis auf zwei Proben, die bei Raumtemperatur polymerisiert wurden, quellen die Polymere zu festen Gelen, die gut zu handhaben sind. Für diese zwei anderen Proben konnte der maximale Quellungsgrad nicht bestimmt werden.

Die maximalen Quellungsgrade Q_{max} (als Mittelwert aus drei Messreihen) sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Der Volumenbruch ϕ_p des Polymers wurde aus Q_{max} nach Gleichung 3-5 berechnet. Der Anteil des vernetzten Polymers ergibt sich aus dem Massenverhältnis von eingewogenem und nach der Quellung getrocknetem Polymer. Unvernetztes PMMA, das in THF sehr gut löslich ist, ist beim wiederholten Austausch des Quellungsmittels aus dem Netzwerk gelöst worden.

[Kat]/[MMA]	Ausbeute /%	Q_{max}	ϕ_p	Anteil des vernetzten Polymers /%
1/100	100	31,9	0,0236	74,1
1/300	100	30	0,0251	61,4
1/900	79	48,8	0,0154	44,6

Tabelle 6.4-1: Maximale Quellungsgrade in THF der bei verschiedenen [Kat]/[MMA]-Verhältnissen bei -40 °C ohne Cokatalysator hergestellten PMMA-Proben
 Polymerisationsbedingungen: 40 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 1,3 bzw. 9 mL MMA, Toluol, -40 °C, 2 h

[Kat]/[MMA]	Ausbeute /%	Q_{\max}	ϕ_p	Anteil des vernetzten Polymers /%
1/100	100	39,9	0,0188	31,8
1/300	100	47,1	0,0160	34,2
1/900	100	53,4	0,0141	40,4

Tabelle 6.4-2: Maximale Quellungsgrade in THF der bei verschiedenen [MMM]/[Kat]-Verhältnissen bei 0 °C ohne Cokatalysator hergestellten PMMA-Proben
 Polymerisationsbedingungen: 40 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 1,3 bzw. 9 mL MMA, Toluol, 0 °C, 2h

[Kat]/[MMA]	Ausbeute /%	Q_{\max}	ϕ_p	Anteil des vernetzten Polymers /%
1/100	86	61,3	0,0123	25,2
1/300	100	n.b.		
1/900	82			

Tabelle 6.4-3: Maximale Quellungsgrade in THF der bei verschiedenen [MMM]/[Kat]-Verhältnissen bei 23 °C ohne Cokatalysator hergestellten PMMA-Proben
 Polymerisationsbedingungen: 40 mg $\text{Sr}(\text{cp}^*\text{H})_2$, 1,3 bzw. 9 mL MMA, Toluol, 23 °C, 2 h

Die Ergebnisse der Quellungsversuche folgen keinem deutlichen Trend.

Während der Anteil des unlöslichen Polymers mit der Katalysatorkonzentration bei Proben, die bei -40 °C hergestellt worden sind, sinkt, steigt er bei den bei 23 °C hergestellten Polymeren an. Insgesamt ist der Anteil an nicht herauslösbarem und also wahrscheinlich vernetztem Polymer bei der tieferen Reaktionstemperatur höher.

Der maximale Quellungsgrad steigt für die bei 0 und -40 °C hergestellten PMMA-Proben mit der Menge des eingesetzten Monomers. Da die Quellfähigkeit mit sinkender Konzentration an Vernetzungspunkten zunimmt, ist deren Bildung also von der Katalysatorkonzentration abhängig. Eine höhere Katalysatorkonzentration sorgt für stärkere Vernetzung. Außerdem wird bei niedrigeren Temperaturen anscheinend stärker vernetzt als bei hohen, da zum einen der maximale Quellungsgrad mit der Reaktionstemperatur zunimmt und zum anderen aus den bei tieferen Temperaturen hergestellten Proben bei den Quellversuchen weniger Polymer herausgelöst wird.

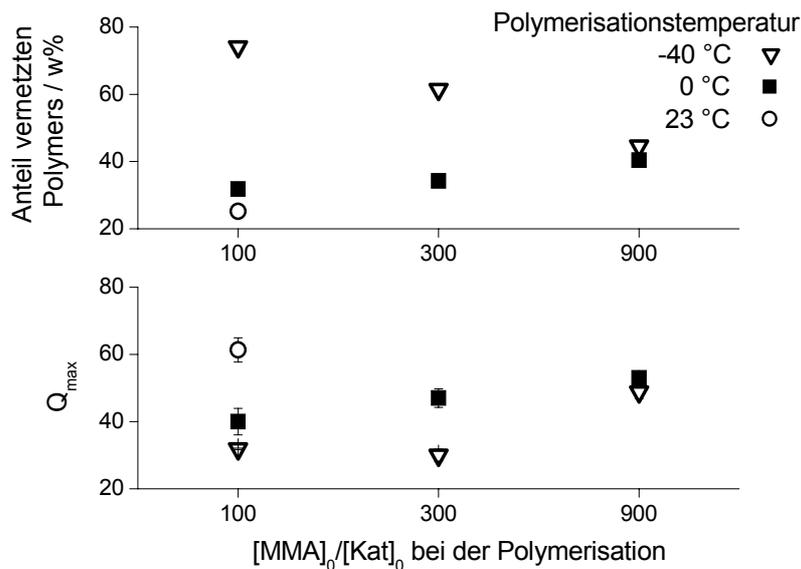


Abb. 6.4-1: Anteil des vernetzten, nicht herauslösbaren Polymers und maximale Quellungsgrade in THF bei 25 °C in Abhängigkeit des Monomer/Katalysator-Konzentrationsverhältnisses und der Temperatur bei Herstellung des PMMA durch Lösungspolymerisation in Toluol bei Katalyse mit $Sr(cp^*H)_2$

Der Vernetzungsgrad lässt sich auch durch den mittleren Abstand zwischen den Vernetzungsknoten charakterisieren. Dieser kann nach Flory-Rehner [94] bestimmt werden, was die Kenntnis des Flory-Huggins-Parameters voraussetzt, der auch aus dem zweiten osmotischen Viralkoeffizienten A_2 zugänglich ist (Gleichung 3-8).

Die Literaturangaben für A_2 von linearem PMMA bei 23 °C in THF schwanken zwischen $5,5 \cdot 10^{-4}$ und $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ molcm}^3/\text{g}^2$ [104], andere Angaben sind molmassenabhängig: $A_2 = 0,012 \cdot M^{-0,29}$ [102].

Bei sehr großen Molmassen, wie sie als Grenzwert für ein Netzwerk angenommen werden müssen, wird A_2 sehr klein und strebt χ einen Wert von 0,5 an.

Mit Kenntnis von χ und ϕ_P , des molaren Volumens des Lösemittels $V_{m,LM}$ und der Dichte ρ_P des Polymers kann der Netzkettenabstand mit Hilfe der Flory-Rehner-Gleichung abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Da bei den vorliegenden vernetzten Polymeren sehr hohe Quellungsgrade auftreten, d.h. die Polymere nur sehr schwach vernetzt sind, ist die Anwendung der vereinfachten Flory-Rehner-Gleichung (Gleichung 3-9) zulässig.

Wenn man für die Dichte des PMMA 1,19 g/mol und für χ einen Wert von 0,495 einsetzt, dann können folgende, in Tabelle 6.4-4 angegebene Netzkettenlängen bestimmt werden.

[Sr]/[MMA]	Mittlere Netzkettlänge $M_c / 10^6$ g/mol		
	Polymerisationstemperatur /°C		
	-40	0	23
1/100	0,99	1,44	0,67
1/300	0,89	1,90	
1/900	2,02	2,34	

Tabelle 6.4-4: Abhängigkeit der mittleren Netzkettlänge von den Polymerisationsbedingungen, berechnet nach der vereinfachten Flory-Rehner-Gleichung (Gleichung 3-9)

Die in der Literatur beschriebenen Versuche, PMMA durch statistische Copolymerisation mit Dimethacrylaten vernetzend zu polymerisieren, führen in THF bei 23 °C zu einem Quellungsgrad von 2,2 und damit zu einer mittleren Netzkettlänge von 3000 g/mol [108].

Die in Tabelle 6.4-4 berechneten Werte erlauben nur einen qualitativen Vergleich der Messreihen untereinander, denn Netzkettlängen mit Molmassen von 900000 g/mol und mehr bedeuten bei MMA, dass zwischen zwei Netzknotenpunkten im Mittel 9000 Wiederholungseinheiten eingebaut sind. Es ist fraglich, ob sich eine derart schwache Vernetzung überhaupt bemerkbar macht. Die vernetzten Ketten selbst müssen deutlich länger als 9000 Wiederholungseinheiten sein, denn bei nur 9000 Wiederholungseinheiten befänden sich die Knotenpunkte im Abstand M_c voneinander an beiden Enden: Es resultiert eine einzige lange Kette. Diese große Kettenlänge kann aber nach dem anfänglichen relativ kleinen Konzentrationsverhältnis von Monomer und Initiator von 1/100-900 nicht erwartet werden.

6.4.2 Niedermolekulare Anteile

Exemplarisch wurde von den bei 0°C mit $Sr(cp^{*H})_2$ in Toluol hergestellten PMMA-Proben der im Quellversuch in THF lösliche Anteil mit Hilfe der SEC untersucht. Abbildung 6.4-1 zeigt die Ergebnisse.

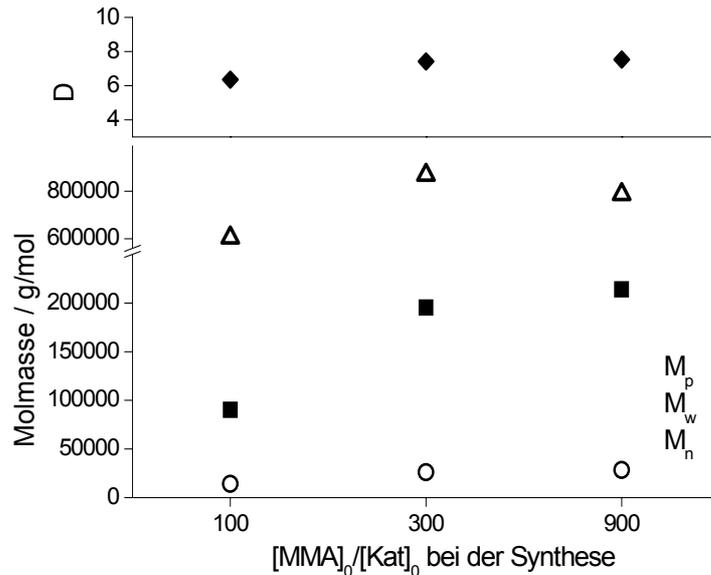


Abb. 6.4-1: Molmassen und Einheitlichkeiten der in THF löslichen Fraktionen aus GPC-Messungen (RI-Detektion an PMMA-Proben) in Abhängigkeit des eingesetzten Monomer-Katalysator-Verhältnisses (M_p : Molmasse am Peakmaximum)

Bei hohen Werten der Dispersität zwischen 6,5 und 7,5 steigen die Molmassenmittelwerte deutlich, wenn auch nicht proportional, mit dem Verhältnis der Monomer-Katalysator-Ausgangskonzentration bei der Polymerisation. Die Elutionskurven sind nicht symmetrisch, sondern zeigen ein Tailing auf der niedermolekularen Seite, weshalb auch Massen- und Zahlenmittel der Molmasse sehr deutlich unterhalb der dem jeweiligen Peakmaximum zuzuordnenden Molmasse (M_p) liegen.

6.5 Überlegungen zum Mechanismus der Vernetzung

Brittain [109] schlägt in einer Arbeit über die anionische Polymerisation von MMA drei Mechanismen vor, die zu Verzweigungen und zur Vernetzung des PMMA führen könnten: Die Bildung eines Ketens, der nukleophile Angriff des Kettenendes auf die Methoxygruppe und die intramolekulare Umlagerung.

Die Umsetzung von 6 Äquivalenten MMA mit einem Äquivalent $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol führt nach Abbruch der Polyreaktion mit MeOH/HCl zu einem farblosen Gel, das durch Zentrifugieren von der Solphase abgetrennt werden kann und im Vakuum 90% seiner Masse verliert. Aus der Toluol/MeOH-Lösung wird nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile eine hochviskose Substanz isoliert. Deren Elugramme zeigen eine trimodale Verteilung, die aufgrund der molmassensensitiven Detektion durch Lichtstreuung deutlich wiedergegeben wird.

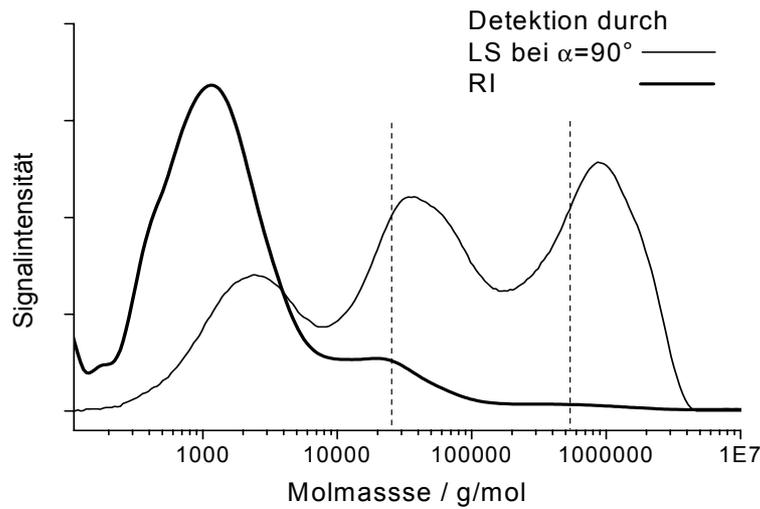


Abb. 6.5-1: Elogramm der in THF löslichen Bestandteile von PMMA aus $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierter Lösungspolymerisation ohne Cokatalysator in Toluol bei 25 °C ($[\text{Ca}]/[\text{MMA}]=1/6$; Detektion: RI und Lichtstreuung)

	M_n , erwartet /g/mol	GPC, RI		GPC, LS ($\alpha=90^\circ$)		MALS	
		M_n / g/mol	D	M_n / g/mol	D	M_n / g/mol	D
Peak 1	650	820	2,04	1600	1,81	870	2,12
Peak 2		21200	1,56	30300	1,65	20800	1,84
Peak 3				532000	1,81		

Tabelle 6.5-1: Molmassen und Einheitlichkeiten der in THF löslichen Bestandteile von PMMA aus $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ -katalysierter Lösungspolymerisation ohne Cokatalysator in Toluol bei 25 °C ($[\text{Ca}]/[\text{MMA}]=1/6$)

Obwohl die Kalibrierkurve den Bereich sehr kleiner Molmassen, wie sie Peak 1 aufweist, nicht mehr komplett abdeckt, stimmt die experimentell bestimmte Molmasse bzw. der dem Peak 1 zuzuordnende Polymerisationsgrad sehr gut mit dem nach dem Monomer/Katalysator-Verhältnis erwarteten Polymerisationsgrad $P_n=6$ überein. Sowohl bei Detektion über den Refraktionsindex als auch bei Bestimmung mit Lichtstreuung (MALS) werden die gleichen Molmassenwerte ermittelt. Eine zweite Fraktion weist eine etwa 20fache Molmasse auf, eine dritte kann aufgrund ihres schwachen Anteils bei Detektion des Refraktionsindex nur als Schulter erkannt werden. Dagegen wird diese mit Lichtstredetektor bei 90° deutlich „gesehen“, und ihr kann eine zur mittleren Fraktion wiederum 20fach größere Molmasse zugeordnet werden. Die NMR-Untersu-

chung der aus Sol- und Gelphase isolierten Polymere führt zu gleichen Spektren (Abbildung 6.4-1):

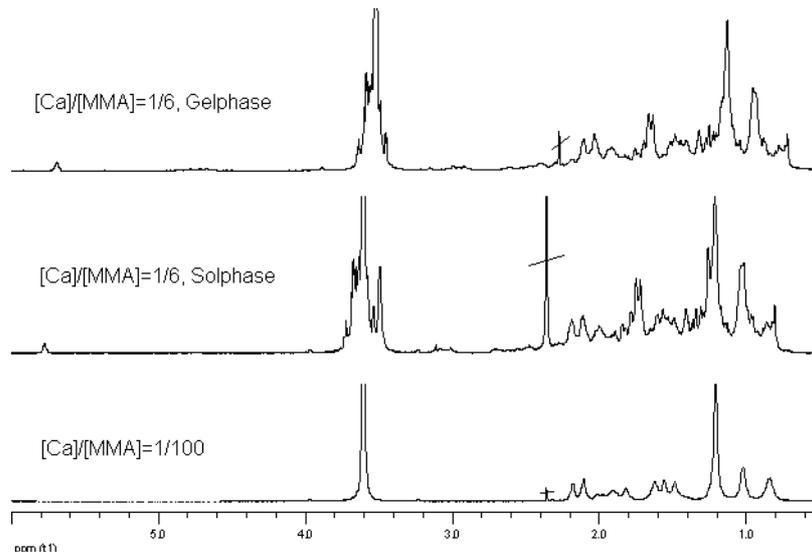


Abb. 6.5-1: Vergleich der NMR-Spektren von Polymerisationsansätzen mit $[\text{Ca}]/[\text{MMA}]=1/6$ (Gelphase und Solphase) und $[\text{Ca}]/[\text{MMA}]=1/100$. Die PMMA-Proben zeigen ähnliche Taktizität.

Trotz der niedrigen Molmassen (Tabelle 6.5-1) ist die Aufspaltung der Methyl- und der Methylensignale nach ihrer Stereochemie deutlich zu erkennen. Im Vergleich zum Monomer (nicht dargestellt) und zum Polymer wird das Signal der Methoxygruppe stark überlagert. Dies deutet auf weitere Ester- oder Ethergruppen hin, die durch nukleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe entstanden sein könnten und zur Vernetzung führen.

Die Umsetzung eines vernetzten PMMA mit HBr/Essigsäure, einem Reagenz zur Etherspaltung, hat allerdings nicht zur Folge, dass das PMMA nach der Umsetzung löslich in THF oder Toluol ist, so dass der Grund der Vernetzung nicht erschöpfend geklärt ist.

6.6 Untersuchung einer PMMA-Folie

Ein Polymerprobe (F1) wurde hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften genauer untersucht. Dazu wurden 5 mL (4,7 g) MMA durch Zugabe einer Lösung von 50 mg $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in Toluol 2 h bei 25 °C in Toluol polymerisiert. Es resultierte ein PMMA-Gel in Toluol, das in Ethanol entquollen, anschließend filtriert und bei 10^{-2} mbar getrocknet worden ist.

Aus dem PMMA wurden wie in Abschnitt 4.3.5 "Folienpräparation" auf Seite 26 be-

schrieben, mehrere Folien von Dicken zwischen 30 und 100 μm aus CH_2Cl_2 präpariert.

6.6.1 NMR-Untersuchung

Das NMR-Spektrum zeigt Spuren von CH_2Cl_2 und Toluol und eine eher isotaktische Verteilung.

	mm /%	mr /%	rr /%
Triaden (α -Methyl)	63	20	17

Tabelle 6.6-1: Aus den Signalen der α -Methylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum bestimmte Taktizität der Probe F1

6.6.2 Quellungsverhalten

Kompakte nahezu quaderförmige Stücke des PMMA wurden in THF bei 25 °C über zwei Wochen gequollen. In dieser Zeit gingen 58% des eingewogenen PMMA in Lösung, der übrige Anteil ist vernetzt und lag gequollen mit einem maximalen Quellungsgrad von $Q_{\text{max}}=102$ (bezogen auf die Masse des getrockneten Polymers nach der Quellung) vor. Dies weist auf eine sehr schwache Vernetzung hin.

6.6.3 Untersuchung niedermolekularer Anteile

Die gelchromatographischen Analysen des löslichen PMMA-Anteils sowohl des beim Foliengießen anfallenden Anteils aus der Solphase in CH_2Cl_2 als auch des bei den Quellungsversuchen anfallenden Anteils aus der Solphase in THF ergaben ähnliche Elugramme.

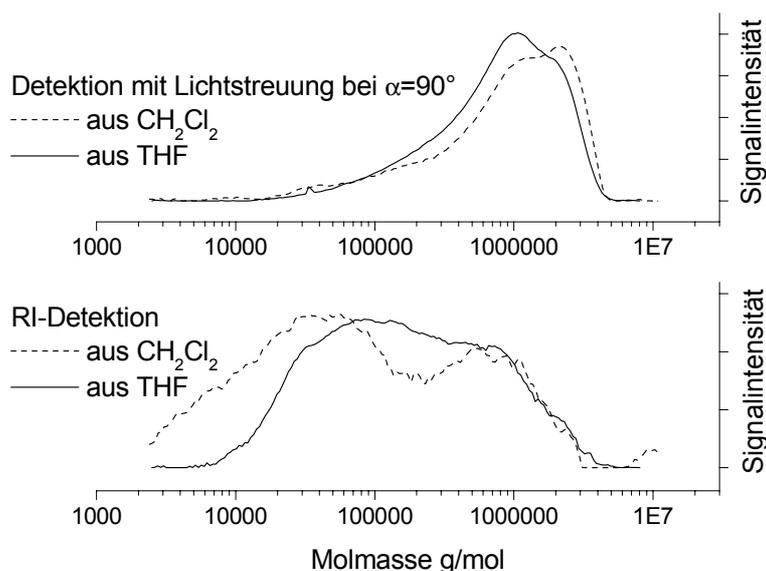


Abb. 6.6-1: GPC-Elugramme: Molmassenverteilung des löslichen PMMA-Anteils: Gefälltes PMMA aus Solphase in THF und CH_2Cl_2 . Lichtstreuung bei $\alpha=90^\circ$ und RI-Detektion

Der niedermolekulare Anteil der bimodalen Verteilung, der bei RI-Detektion festgestellt wird, kann mittels Lichtstreuung nicht mehr detektiert werden. Deshalb unterscheiden sich die Molmassenmittelwerte und die Einheitlichkeit der Proben drastisch.

Insgesamt ist ein breit verteiltes hochmolekulares PMMA isoliert worden. Ob jedoch die vorgestellten Elugramme die Molmassenverteilung des in der Solphase gelösten PMMAs wirklich repräsentieren, bleibt angesichts des hohen unfiltrierbaren Anteils fraglich.

Solphase aus	Methode	M _n g/mol	M _w g/mol	D
CH ₂ Cl ₂	GPC-RI	24000	376000	15,4
	GPC-LS (90°)	226000	1269000	5,6
THF	GPC-RI	71300	403000	5,65
	GPC-LS (90°)	338000	1090000	3,22

Tabelle 6.6-2: Molmassenmittelwerte und Einheitlichkeit der PMMA-Folie F1 in den Solphasen aus CH₂Cl₂ und THF

6.6.4 Kalorimetrische Untersuchung

Tabelle 6.6-1 zeigt zum Vergleich die DSC-Heizkurven der PMMA-Folien F1.

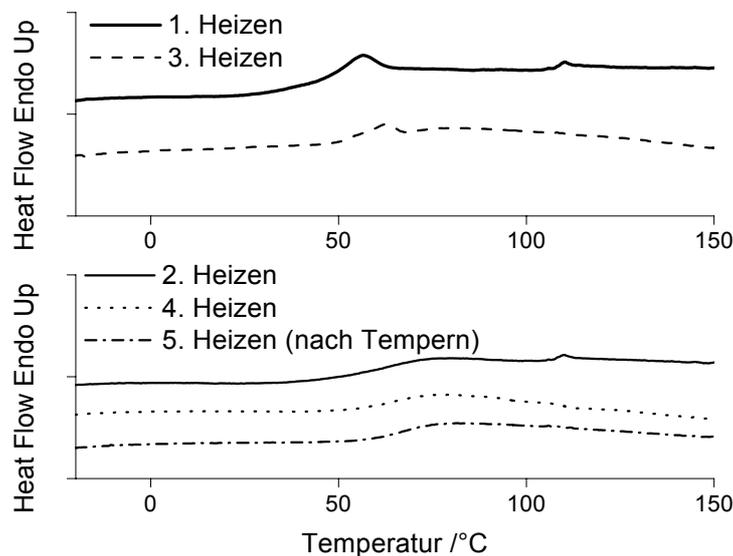


Abb. 6.6-1: DSC-Heizkurven einer PMMA-Folie F1. Dargestellt sind jeweils die Heizkurven zwischen -20 und +150 °C.

In der ersten und zweiten Heizkurve ist eine Stufe im Bereich zwischen 40 und 70 °C zu beobachten, die dem Glasübergang zugeordnet wird. Die erste Heizkurve weist da-

bei einem deutlichen Überhitzungspeak auf. Außerdem tritt in beiden Heizkurven ein deutlicher Peak bei ca. 110 °C auf.

Bei der Interpretation treten zwei Probleme auf. Zum einen ist der Bereich, in dem der Glasübergang stattfindet, relativ breit, und in diesem Bereich siedet auch das bei der Folienpräparation verwendete Lösemittel CH_2Cl_2 ($K_p = 40$ °C). Zum anderen könnte der Peak bei 110 °C durch Verdampfen des noch in Spuren vorhandenen Toluols verursacht worden sein oder den Glasübergang einer nicht verzweigten und syndiotaktischen PMMA-Fraktion anzeigen.

Um das Thermogramm richtig deuten zu können, wurde nach 15 Tagen die gleiche Probe dem Temperaturprogramm erneut unterworfen. Nach der vierten Heizrampe wurde die Probe 1 h bei 150 °C getempert.

Die dritte Heizkurve (oben) zeigt zwar am Glasübergang (54 °C) wieder einen deutlichen Überhitzungspeak, jedoch kein Signal bei 110 °C.

Die vierte und fünfte Heizkurve zeigen übereinstimmend, dass bei etwa 66 °C der Glasübergang stattfindet. Nach dem mehrmaligen Erhitzen und Tempern der Probe werden sich in ihr keine flüchtigen Bestandteile mehr befinden. Das Verschwinden des Signals bei 110 °C zeigt außerdem, dass auch kein phasenseparierter syndiotaktischer Anteil vorliegt.

Die Glasübergangstemperatur T_g liegt mit 66 °C leicht oberhalb des Literaturwertes von 61 °C [104], der für die gleiche Triadenverteilung angegeben ist. Diese Abweichung kann mit Unterschieden im Messverfahren und der Auswertungsroutine erklärt werden. Allerdings wäre es auch möglich, die Differenz auf die Vernetzung der Probe zurückzuführen. Auch eine großmaschige Vernetzung erschwert die Dynamik der Ketensegmente, die für die Erweichung am Glasübergang verantwortlich ist, und verursacht eine Erhöhung von T_g .

Bei vergleichenden Messungen, die an der BAM durchgeführt worden sind, findet der Glasübergang nach sechs Scans (-50 °C-150 °C; Heizrate 10 K/min) bei 52 °C statt. Nach dem Aufheizen bis 250 °C (Scans 9-11; -50 °C-250 °C; Heizrate 10 K/min) stabilisiert sich die Stufe bei 70 °C (Abbildung 6.6-2).

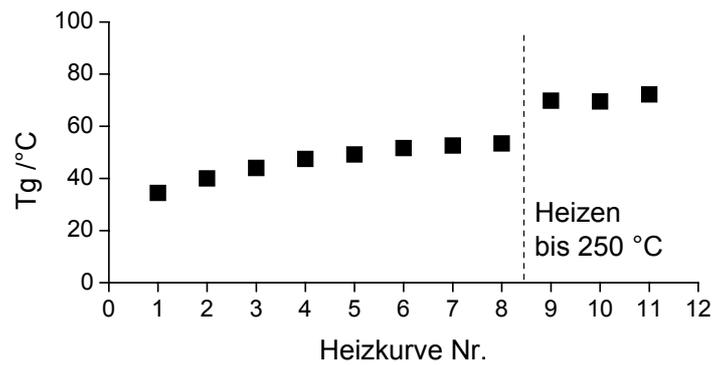


Abb. 6.6-2: Vergleich der Glasübergangstemperaturen (aus der Lage der halben Stufen) in sukzessiven DSC-Heizkurven

6.6.5 TGA

Durch die thermogravimetrische Analyse ist ein Massenverlust um 5% ab einer Temperatur von 100 °C festgestellt worden. Die scheinbare Zunahme der Masse um 1% im Bereich zwischen 20 und 100 °C ist gerätetechnisch bedingt und kann außer Acht gelassen werden.

Die Massenabnahme kann dem Verlust von Toluol zugeschrieben werden, das offensichtlich fest im polymeren Netzwerk eingebunden ist, weshalb auch keine scharfe Stufe, sondern ein langsames Entweichen beobachtet wird. Der bei der TGA detektierte Verlust entspricht dem Massenverlust, der nach den DSC-Messungen durch Auswiegen des Pfännchens festgestellt worden ist. Beim anschließenden Tempern bei 170 °C nimmt die Masse nochmals um ein weiteres Prozent ab.

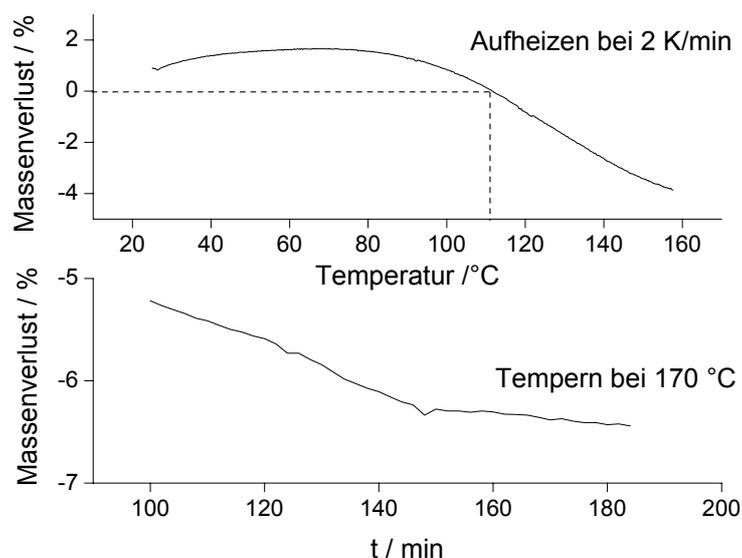


Abb. 6.6-3: TGA-Kurven einer vernetzten PMMA-Folie (F1), oben: Aufheizen mit einer Rate von 2 K/min, unten: Tempern über 90 min bei 170 °C; Einwaage 13 mg, Korundtiegel.

Anhand der TGA-Kurven kann der Peak, der bei der DSC in den ersten Heizkurven auftritt, dem Entweichen des Toluols zugeschrieben werden. Zusätzlich wirkt dieses in sehr geringer Menge vorhandene Toluol als Weichmacher und senkt den Tg, bis sich die Glasübergangstemperatur nach dessen vollständiger Entfernung bei über 150 °C stabilisiert.

6.6.6 DMA

DMA-Untersuchungen sollten Aufschluss über Relaxationsprozesse unterhalb Tg geben.

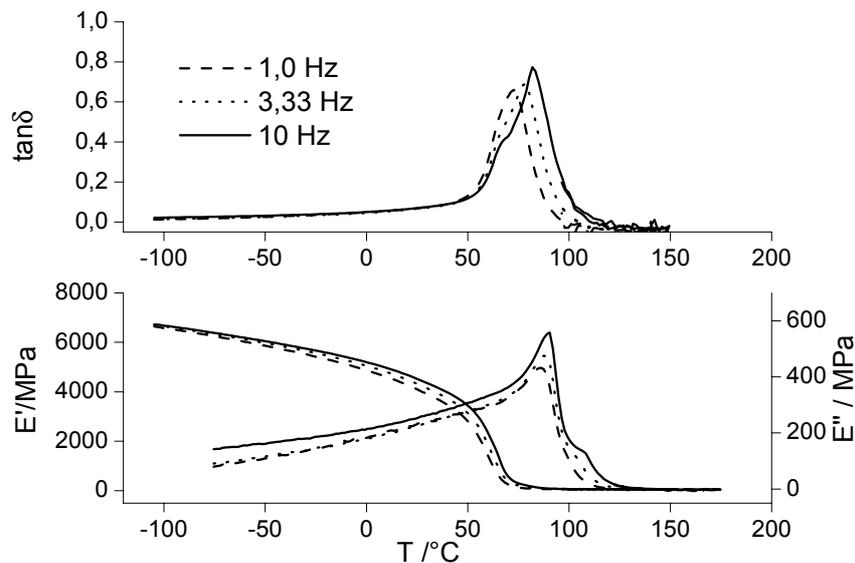


Abb. 6.6-4: Ergebnisse der DMA-Messung an der PMMA-Folie F1; E' , E'' und $\tan\delta$ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

Der Vergleich mit zwei Wiederholungsmessungen zeigt, wie sich die Maxima von $\tan\delta$ und E'' zu höheren Temperaturen verschieben und einem konstanten Wert zustreben. Diese Drift zu höheren Glastemperaturen wurde auch bei den DSC-Messungen gefunden. Durch Auswertung der Maxima von $E''(T)$ lässt sich Tg abschätzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.6-3 zusammengefasst.

In Abbildung 6.6-2 sind exemplarisch E' , E'' und $\tan\delta$ bei einer Messfrequenz von 1 Hz gezeigt.

ν /Hz	Tg / °C		
	1. Messung	2. Messung	3. Messung
1	59	81	86
3,33	61	84	86
10	64	86	90

Tabelle 6.6-3: Tg durch Auswertung der Maxima von $E''(T)$ in Abhängigkeit von der Messung

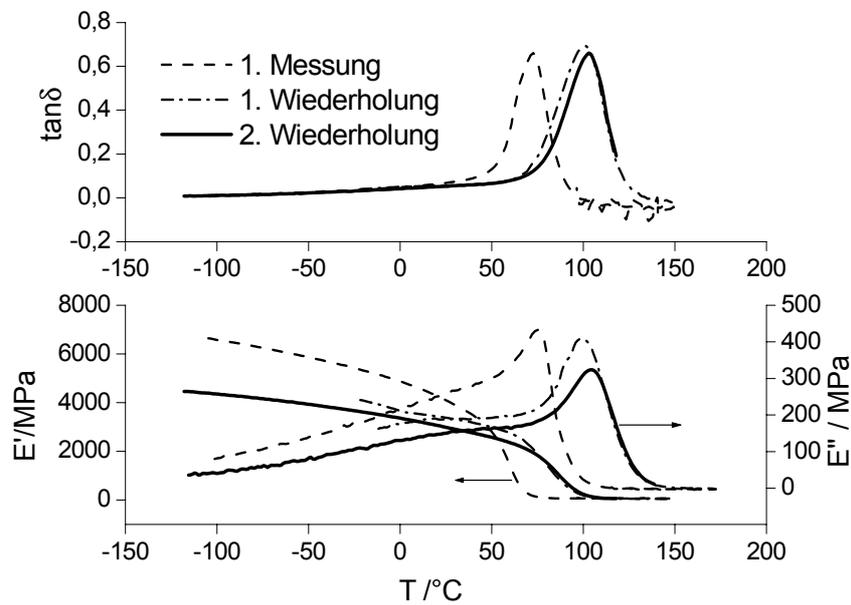


Abb. 6.6-1: DMA-Ergebnisse. E' , E'' und $\tan\delta$ bei drei aufeinanderfolgenden Messungen, $\nu=1$ Hz

Andere Informationen sind den DMA-Kurven nicht zu entnehmen. Sie enthalten keine Hinweise auf zusätzliche Relaxations- oder Phasenumwandlungsprozesse, die auf Vernetzung zurückzuführen sind und somit zu deren Erklärung beitragen könnten.

7 Modifizierung des Katalysatorsystems und der Einsatz als Polymerisationskatalysator

7.1 Modifizierung des Katalysatorsystems

Um den Einfluss der Ligandensphäre auf die katalytische Aktivität untersuchen zu können, sollten heteroleptische Komplexe hergestellt werden, bei denen ein Acetylid-Ligand einen Cyclopentadienylring ersetzt.

7.1.1 Magnesium-Amide

Die Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Hexamethyldisilazan führt in hohen Ausbeuten zu Bis-Trimethylsilylamido-Magnesium (**1**), das weiter umgesetzt wurde.



Schema 7.1-1: Herstellung von Bis-Trimethylsilylamido-Magnesium (**1**)

Aus THF kristallisiert das THF-Addukt $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$, dessen Herstellung durch Reaktion von Bistrimethylsilylamido-Quecksilber mit metallischem Magnesium in THF schon in der Literatur beschrieben worden ist [110].

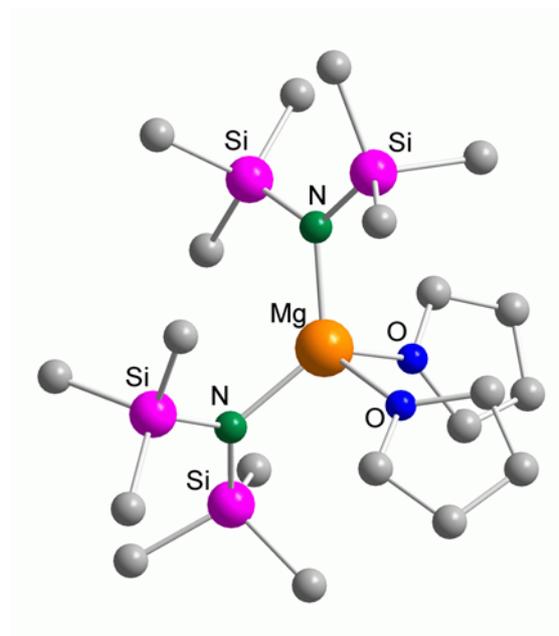


Abb. 7.1-1: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ (**1**) (Die H-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden.)

7.1.2 Heteroleptische Amidkomplexe

7.1.2.1 $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ (**3**)

Durch Zugabe von Trimethylsilylacetylen zu $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ wird ein Amid-Ligand gegen einen Acetylid-Rest ausgetauscht.



Schema 7.1-1: Herstellung von $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$

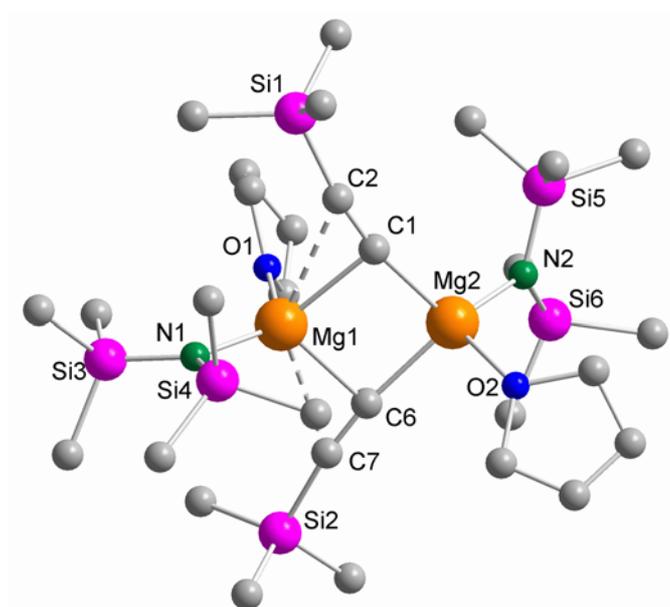


Abb. 7.1-2: Molekülstruktur von $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ (**3**)

Der Komplex kristallisiert als Dimer in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die über Acetylid-Kohlenstoffatome verbrückte Struktur nicht symmetrisch ist.

Der Mg_2C_2 -Ring und die Acetylid-Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene. Die Trimethylsilylgruppen des Acetylid-Liganden knicken beide in Richtung desselben Magnesiumatoms ab. Die kleinen Bindungswinkel $\text{Mg}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)=107,7(3)^\circ$ und $\text{Mg}(1)\text{-C}(6)\text{-C}(7)=101,0(3)^\circ$ sind wie der Bindungswinkel $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ von $171,4(4)^\circ$ bzw. $170,9(4)^\circ$ ein Indiz für eine zusätzliche π -Wechselwirkung. Dagegen unterscheidet sich der Abstand $\text{C}\equiv\text{C}$ mit $121,8(6)\text{pm}$ kaum von dem des freien Acetylens (120 pm). Die Mg-C -Abstände liegen zwischen $218,9(4)$ und $228,3(4)\text{ pm}$, wobei die Abstände zu $\text{Mg}(2)$ generell etwas kürzer sind. Durch das Abwinkeln werden jedoch die Abstände zwischen $\text{Mg}(1)$ und $\text{C}(2)$ und $\text{C}(7)$ mit $276,0(4)$ und $278,0(4)\text{ pm}$ kleiner als die Summe der

Van-der-Waals-Radien von 340 pm. Insofern können die Acetylid-Liganden als 3-Elektronen-Donore aufgefasst werden. Ähnliche Bindungsverhältnisse sind im trimeren heteroleptischen Komplex $\text{Mg}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{bu})_4(\text{N}(i\text{Pr})_2)_2(\text{THF})_2$ [111] und in $[(\text{MeC}\equiv\text{C})\text{Be}(\mu\text{-C}\equiv\text{CMe})(\text{NMe}_3)]_2$ [112] beschrieben.

Ein anderer Trimethylsilylacetylid-Magnesiumamid-Komplex, das $\{(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMg}(\mu\text{-N}(i\text{Pr})_2)(\text{THF}))\}_2$ [111], ist über seine Amid-Liganden verbrückt. Ein Grund hierfür kann in der Hyperkonjugation mit dem Trimethylsilylsubstituenten liegen. Die Delokalisierung der negativen Ladung über den Amid-Liganden macht die Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung über Mg-N-Mg unwahrscheinlich.

Vergleich mit berechneten Strukturen

Zum Vergleich wurde die Struktur ausgehend von den Atomkoordinaten, die die Röntgenstrukturanalyse geliefert hat, mit semiempirischen (Basissätze STO und PM3) und dichtefunktional-theoretischen (DFT, Basissätze B3LYP) Berechnungen optimiert^a.

Auch die mit der DFT-Methode berechneten Strukturen bestätigen ein Abwinkeln der Acetylid-Liganden in die gleiche Richtung.

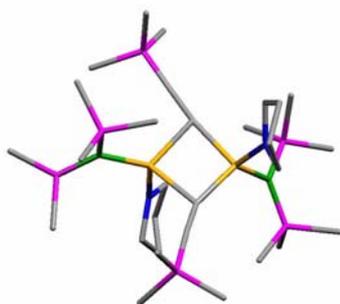


Abb. 7.1-3: Struktur von **3** nach DFT-Rechnungen mit Basissatz B3LYP/3-21G*

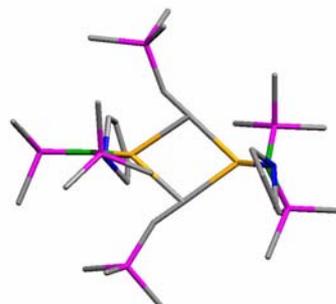
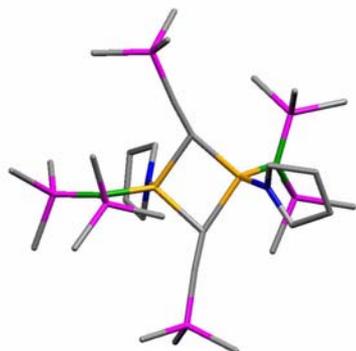
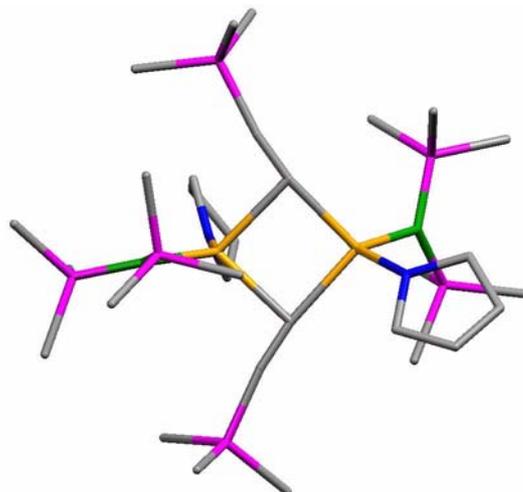


Abb. 7.1-4: Struktur von **3** nach semiempirischen Rechnungen mit Basissatz PM3

a. Die Rechnungen wurden von C. Elsässer an der FU Berlin durchgeführt.


 Abb. 7.1-5: Struktur von **3** nach DFT-Rechnungen mit Basissatz STO

 Abb. 7.1-6: Molekülstruktur von **3** nach der Röntgenstrukturanalyse

Abhängig von der gewählten Methode stimmen die Rechnungen mehr oder weniger gut mit den Röntgenstrukturdaten überein (vgl. Abbildungen 7.1-3 - 7.1-6). Am nächsten kommen die Ergebnisse aus Rechnungen mit dem B3LYP/3-21G*-Basissatz den Kristalldaten, während PM3 die diskutierten Wechselwirkungen mit dem Acetylid-Liganden als 3-Elektronen-Donor mit sehr kleinen Mg(1)-C(1)-C(2)-Winkeln und sehr kleinen Mg-C(2)-Abständen (s. Tabelle 7.1-1) deutlich überschätzt. Mit dem STO-Basissatz wird diese Wechselwirkung hingegen stark unterbewertet.

	Röntgenstruktur-analyse	B3LYP/3-21G*	STO	PM3
Mg(1)-C(1)-C(2) /°	101,0	104,9	118,2	78,3
C≡C-Si /°	171,4	176,3	175,4	153,7
C≡C /pm	121,8	123,9	121,5	122,7
Mg(1)-C(2) /pm	276	284,1	286,9	248,1

Tabelle 7.1-1: Bindungsabstände und -winkel nach Röntgenstrukturanalyse und aufgrund von Rechnungen

7.1.2.2 $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**2**)

Die äquimolare Umsetzung von $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ mit Phenylacetylen führt zu dem nur spektroskopisch charakterisierten Komplex $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})$, der aufgrund seiner Stöchiometrie wahrscheinlich auch als Dimer vorliegt, um die Koordinationszahl 4 für das Mg-Atom zu gewährleisten.

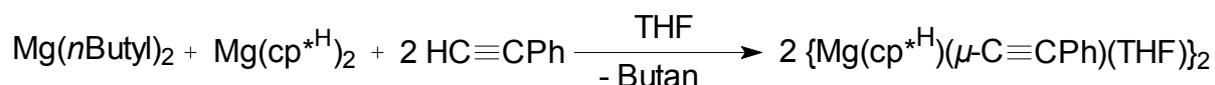
Die farblose Verbindung ist in Hexan, THF und Toluol löslich. Die Kristallisation sowohl aus Hexan als auch aus THF führt nicht zu röntgenografisch verwertbaren Kristallen.

7.1.3 Heteroleptische Tetramethylcyclopentadienyl-Mg-Komplexe

Aus der weiteren Umsetzung der gemischten Amidkomplexe **2** und **3** mit Tetramethylcyclopentadien kann $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})$ nicht erhalten werden. Auch die Umsetzung von $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ mit Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen führt nicht zum gewünschten Produkt, obwohl Phenylacetylen mit einem $\text{pK}_a=19$ saurer sein sollte als das Cyclopentadien und dieses somit in einer Säure-Base-Reaktion aus dem Komplex verdrängen müsste.

7.1.3.3 $\{\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**)

Analog zu [74] kann durch äquimolare Umsetzung von $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ mit Dibutylmagnesium und Phenylacetylen die heteroleptische Verbindung $\{\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ hergestellt werden.



Schema 7.1-1: Herstellung von $\{\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**)

Umkristallisieren aus heißem Toluol führt zu farblosen Kristallen von **4**:

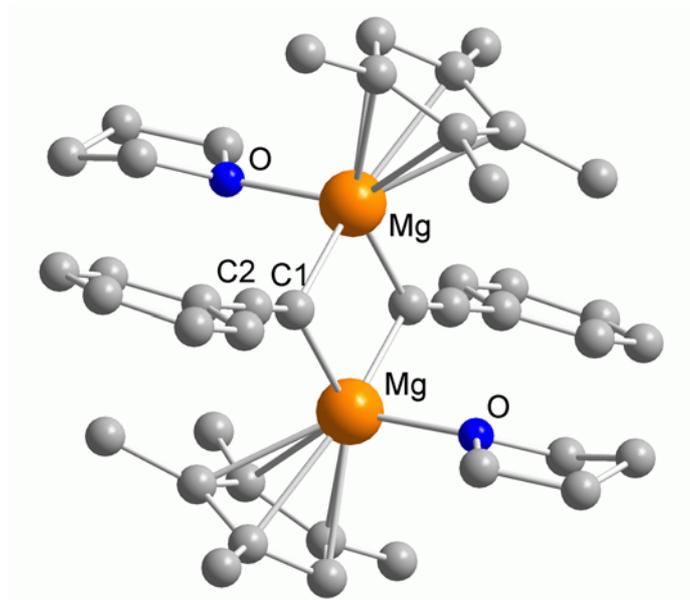


Abb. 7.1-1: Molekülstruktur von $\{\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**). (Die H-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden.)

Der Komplex kristallisiert als spiegelsymmetrisches Dimer in der $P2_1/c$ Raumgruppe. Die Mg-Atome sind dabei über die terminalen C-Atome des Acetylids verbrückt. Durch die Koordination von zwei THF-Molekülen entsteht ein verzerrter Koordinations-tetraeder.

Die Länge der Bindung C(1)-C(2) liegt mit 121,2(3) pm im Bereich normaler Dreifachbindungen, und der Ligand ist nahezu linear (C(1)-C(2)-C(3)=179,0(2)°).

Während im dimeren Komplex $\{Mg(cp)(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ [74] ein Abwinkeln der Acetylid-Liganden mit unterschiedlichen Bindungswinkeln $Mg(1)-C(1)-C(2)=161,2(2)^\circ$ und $Mg(2)-C(1)-C(2)=110,9(2)^\circ$ beobachtet wird und diese Winkel als Hinweis für eine σ -Donor (Mg \rightarrow C), π -Donor-Bindung (C \rightarrow Mg) durch die verbrückenden Kohlenstoffatome angesehen werden, sind die Bindungswinkel in der analogen Tetramethylcyclopentadienyl-Verbindung nahezu identisch: $Mg(1)-C(1)-C(2)=135,98(16)^\circ$ und $Mg(2)-C(1)-C(2)=140,76(16)^\circ$.

Während in $\{Mg(cp)(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ [74] mit unsubstituierten cp-Ringen die Phenylreste gegeneinander verdrillt sind, ordnen sie sich in **(4)**, das sterisch anspruchsvollere cp-Ringe aufweist, parallel zueinander an. Mit einem Schnittwinkel von 109,5 ° sind sie zum ebenen Mg_2C_2 -Ring leicht geneigt und minimieren so den sterischen Anspruch im Komplex.

Die Magnesium-Kohlenstoff Bindungslängen betragen 216,6(2) bzw. 223,5(2) pm und unterscheiden sich nur geringfügig von denen im $\{Mg(cp)(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ (218,5(2) bzw. 227,7(3) pm) [74].

Vergleich mit berechneten Strukturen

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist mit den Ergebnissen von semiempirischen und DFT-Berechnungen verglichen worden. Die Übereinstimmung der Bindungsabstände und Winkel, besonders die der aus den dichtefunktionalen Rechnungen erhaltenen Werte mit den Röntgenstrukturdaten, ist zunächst verblüffend (vgl. Tabelle 7.1-2).

	Röntgenstruktur-analyse	PM3	DFT-Rechnung (STO)	DFT-Rechnung (B3LYP/3-21G*)	DFT - Rechnung (B3LYP/6-31G*)
Mg-Mg / pm	295,7	344,5	266,6	291,0	302,5
Mg-C / pm	221,6	241,2	209,6	223,9	225,7
Mg-cp* ^H (centroid) / pm	208,7	212,6	213	205,9	212,3
Mg-O / pm	205,9	187,4	194,1	204,1	214
Mg-C-Mg / °	83,3	91,6	79,0	81,1	84,2
Phenylring-Mg-Ebene / °	72,5	32,5 47,2	79,2	67,4	84,7

Tabelle 7.1-2: Abstände und Winkel aus semiempirischen und DFT-Rechnungen und Kristallstrukturdaten von $\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**)

Dennoch unterscheidet sich die räumliche Anordnung der Liganden je nach Methode mehr oder weniger gravierend von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse.

Die semiempirische PM3-Rechnung (Abbildung 7.1-1) zeigt einen viel zu engen Winkel zwischen den Ebenen, die durch einen Phenylring (in den Abbildungen grau) aufgespannt wird, und der Mg_2C_2 -Ebene (in den Abbildungen rot). Außerdem sind die Phenylringe gegeneinander verdrillt. Die dichtefunktional-theoretische Berechnung mit dem einfachen Basissatz STO (Abbildung 7.1-4) zeigt den richtigen Winkel zwischen den zwei Ebenen. Jedoch sind die THF-Moleküle exo angeordnet, während die Röntgenstrukturanalyse endo angeordnete THF-Moleküle zeigt. Berechnungen mit einem B3LYP/3-21G*-Basissatz führen zu Strukturen, in denen die Ebene durch die Phenylringe und die Mg_2C_2 -Ebene einen spitzen Winkel zueinander bilden. Die Verwendung des erweiterten Basissatzes B3LYP/6-31G* führt zu einer Aufweitung des Winkels und endo-ständigen THF-Liganden (Abbildungen 7.1-2 und 7.1-3).

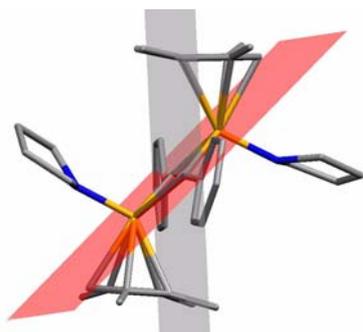


Abb. 7.1-1: Struktur von **4** nach Rechnung mit Basissatz PM3, cp*^H-Ringe horizontal angeordnet

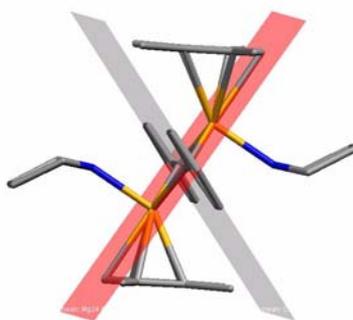


Abb. 7.1-2: Struktur von **4** nach DFT-Rechnung mit Basissatz B3LYP/3-21G*, cp*^H-Ringe horizontal angeordnet

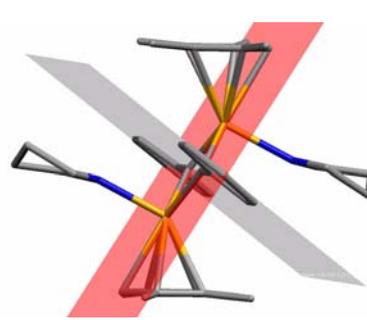


Abb. 7.1-3: Struktur von **4** nach DFT-Rechnung mit Basissatz B3LYP/6-31G*, cp*^H-Ringe horizontal angeordnet

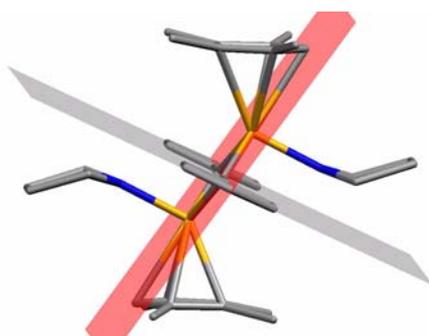


Abb. 7.1-4: Struktur von **4** nach DFT-Rechnung mit STO-Basissatz, cp*^H-Ringe horizontal angeordnet

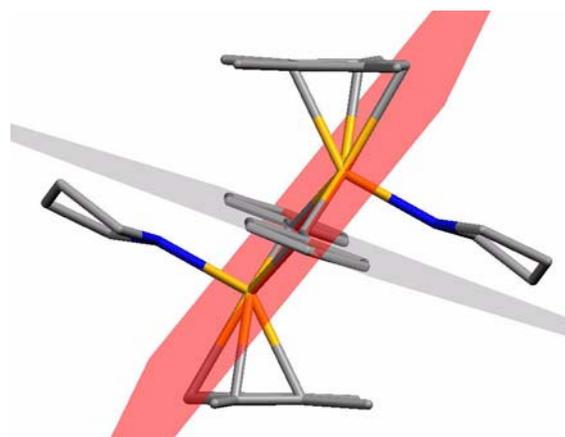
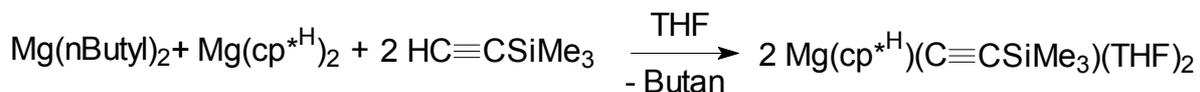


Abb. 7.1-5: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4**, cp*^H-Ringe horizontal angeordnet

Diese auf den ersten Blick banalen Unterschiede könnten aber bezüglich des Katalysezyklus von entscheidender Bedeutung sein, wenn durch die Stellung der THF-Liganden die Zugänglichkeit des Substrats zum Metallzentrum gravierend beeinträchtigt wäre.

7.1.3.4 $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**5**)

Die analoge Umsetzung von **2** mit Trimethylsilylacetylen und Kristallisation aus THF führt zum monomeren Tetramethylcyclopentadienyl-trimethylsilylacetylidotetrahydrofuran-Magnesium (**5**).



Schema 7.1-1: Herstellung von $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**5**)

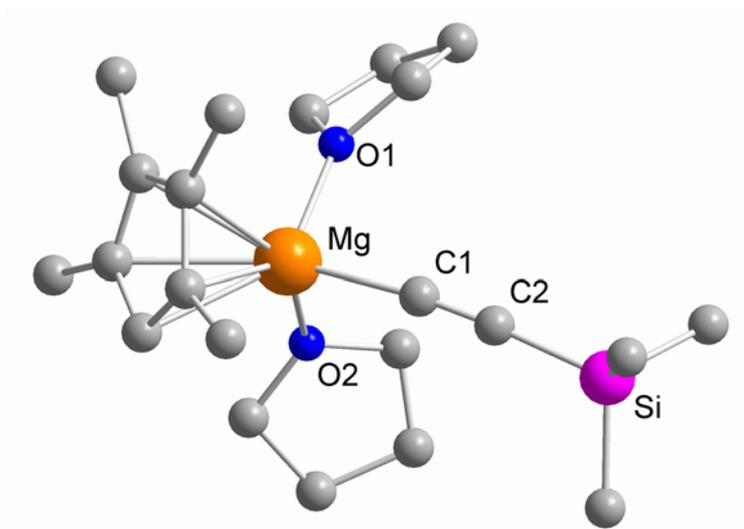


Abb. 7.1-6: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**5**), H-Atome weggelassen

Der gemischt substituierte Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Magnesiumatom ist auch hier verzerrt tetraedisch koordiniert. Aufgrund des größeren Raumanpruchs „drückt“ der Cyclopentadienylligand die anderen Liganden aus der idealen Tetraederposition und verkleinert auf diese Art die Bindungswinkel.

Die Länge der Dreifachbindung entspricht mit 121,2(6) pm der normaler Dreifachbindungen und unterscheidet sich ebenso wie die Mg-C-Bindungslänge von 213,5(4) pm nicht von der im dimeren Phenylacetylidokomplex (**4**).

Die M-O-Abstände zeigen mit 2,069(3) bzw. 2,077(3) pm unspezifische Abstände, wie sie für Magnesium-Komplexe mit THF-Liganden [113] üblich sind.

7.1.4 Ca- und Sr-Verbindungen

Die im NMR-Maßstab durchgeführten Umsetzungen von $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2(\text{THF})_2$ und $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2(\text{THF})_2$ mit Phenylacetylen geben keine Hinweise auf eine Ligandenaustauschreaktion.

Damit stellen sich zwei alternative Synthesewege zur Auswahl: Die Ligandenaustauschreaktion ausgehend von den entsprechenden Bistrimethylamid-Verbindungen oder die Reaktion der Metalle mit Tetramethylcyclopentadien und einem Acetylderivat in flüssigem Ammoniak. Ausgehend von Bis(bis(trimethylsilyl)amido-Zinn(II) (**6**) [114] können die entsprechenden Bisamide von Ca (**7**) und Sr (**8**) gewonnen werden. Nach der Umsetzung von **7** mit Tetramethylcyclopentadien kann zwar das sehr luftempfindliche, nur in Pyridin lösliche Bis(trimethylsilyl)amido-tetramethylcyclopentadienyl-Calcium (II) (**9**) als Feststoff isoliert werden, doch die weitere äquimolare Umsetzung mit einem Acetylderivat führt nicht zum gewünschten Acetylido-tetramethylcyclopentadienyl-Komplex.

7.1.4.5 $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})$ (**10**)

Durch Einleiten von NH_3 in eine THF-Lösung von Phenylacetylen, Tetramethylcyclopentadien und Ca bei -40°C wird eine Mischung von $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2(\text{THF})_x$ und dem heteroleptischen Komplex **10** erhalten.

Durch mehrmaliges Waschen mit Toluol kann das lösliche $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2(\text{THF})_2$ aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

Phenylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-Calcium (**10**) ist sehr luftempfindlich, unlöslich in Pentan, Hexan, heißem Toluol und THF und kann nicht kristallisiert werden.

7.2 Polymerisationsversuche mit den heteroleptischen Verbindungen

7.2.1 *Versuche mit $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**3**)*

Versuche, PMMA mit dem Amidkomplex **3** zu polymerisieren, zeigen, dass dieser Komplex in Toluol durchaus aktiv ist, während in THF keine Polymerisationsaktivität zu beobachten ist. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 7.2-1 zusammengefasst.

Eintrag	LM	T / °C	[Mg]/[TEA]/ [MMA]	Ausbeute /%	M _{n,GPC} /g/mol	D	M _{n, GPC} / M _{n, theo}
1	Toluol	-78	1/3/110	83	14800	4,1	1,6
2	Toluol	-78	1/9/340	18	71700	2,18	12
3	Toluol	-78	1/15/1000	13	Polymer unlöslich		
4	Toluol	-78	1/0/110	19	30800	5,02	15
5	Toluol	23	1/3/110	22	Polymer unlöslich		
6	Toluol	23	1/0/110	9	42100	1,8	42
7	THF	-78	1/3/110	keine Reaktion			
8	THF	-78	1/0/110				
9	THF	23	1/3/110				
10	THF	23	1/0/110				

Tabelle 7.2-1: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**3**), Dauer: 2 h

Bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wird bei -78°C deutlich mehr Monomer umgesetzt als bei Raumtemperatur (Einträge 1 und 5 bzw. 4 und 6).

Mit TEA sind die Ausbeuten höher als ohne Zusatz des Cokatalysators, aber auch unter diesen Bedingungen wird bei Zugabe größerer Mengen MMA nicht mehr Polymer gebildet (Einträge 1-3). Der aus den Ausbeuten errechnete Polymerisationsgrad schwankt zwischen 60 (Eintrag 2) und 130 (Eintrag 3) und lässt keinen Zusammenhang zwischen Ausbeute und gewähltem Verhältnis von $[\text{MMA}]/[\text{Kat}]$ erkennen. Die Molmassenmittelwerte der löslichen Fraktionen liegen bis auf Eintrag 1 um ein Vielfaches über den erwarteten. Nur das bei -78°C mit hoher Mg-Konzentration hergestellte PMMA (Eintrag 1) weist eine enge Verteilung auf. Alle anderen Polymere sind breit verteilt mit molekularen Einheitlichkeiten zwischen 2 und 5.

Alle Polymerisationsreaktionen führen schon nach kurzer Zeit zu viskosen Lösungen. Auch in diesem System kommt es offenbar zu Vernetzungsreaktionen, denn die getrockneten Polymerproben ließen sich nicht mehr oder sehr schlecht in THF lösen. Darin unterscheidet sich $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ als Katalysator deutlich von $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$, mit dem bei Zusatz von Aluminiumalkylen lösliches PMMA gebildet wird.

7.2.2 Polymerisation von MMA mit $\{Mg(cp^{*H})(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ (**4**)

Polymerisation im Lösemittel Toluol

Die in Toluol durchgeführten Polymerisationsversuche (Tabelle 7.2-2) führten zu schlechteren Ausbeuten im Vergleich zu den Ansätzen mit dem Bis-tetramethyl-cyclopentadienyl-Magnesium-Komplex.

Eintrag	T / °C	[Mg]/[TMA]/ [MMA]	Ausbeute /%	M _{n, GPC} /g/mol	D	M _{n, GPC} / M _{n, theo}
1	-78	1/2/75	55	545000	2	132
2	-78	1/0/100	10	Polymer unlöslich		
3	23	1/2/100	13	14800	2,02	11,4
4	23	1/0/100	28	Polymer unlöslich		

Tabelle 7.2-2: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit $\{Mg(cp^{*H})(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ (**4**) in Toluol, Dauer: 2h

Mit TMA als Cokatalysator werden bei -78 °C nur 55% des zugesetzten Monomers umgesetzt, und das resultierende Polymer löst sich schlecht in THF. Ohne den Cokatalysator TMA werden nur 10% des Monomers umgesetzt, und eine chromatographische Auswertung ist nicht möglich. Mit dem Befund, dass die chromatographisch ermittelten und die theoretisch erwarteten Molmassen um Größenordnungen auseinanderliegen, ähneln sie den PMMA-Proben, die bei Verwendung der homoleptischen Mg-Verbindung bei Raumtemperatur entstehen.

Polymerisation im Lösemittel THF

Wird die Reaktion im polaren Lösemittel THF (Tabelle 7.2-3) durchgeführt, ändert sich die Reaktivität gravierend.

Eintrag	T / °C	[Mg]/[TMA]/ [MMA]	Ausbeute /%	M _{n, GPC} /g/mol	D	M _{n, GPC} / M _{n, theo}
1	-78	1/2/100	100	19800	2,03	1,9
2	-78	1/5/220	100	104000	2,99	4,7
3	-78	1/8/750	74	21600	3,96	0,4
4	-78	1/0/100	96	324000	1,94	45

Tabelle 7.2-3: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit $\{Mg(cp^{*H})(\mu-C\equiv CPh)(THF)\}_2$ (**4**) in THF, Dauer: 2 h

Eintrag	T /°C	[Mg]/[TMA]/ [MMA]	Ausbeute /%	M _{n, GPC} /g/mol	D	M _{n, GPC} / M _{n, theo}
5	-78	1/0/75	98	374000	1,74	38
6	23	1/0/100	16	8700	1,94	7,3
7	23	1/2/100	1	n.b.		

Tabelle 7.2-3: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit $\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**) in THF, Dauer: 2 h

Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Die Versuchsfolge der Einträge 1-3 zeigt, dass auch größere Mengen bis zu einem Initiator-Monomer-Verhältnis von 1/750 mit sehr guten Ausbeuten polymerisiert werden können.

Ohne Cokatalysator-Zusatz (Einträge 4-6) vernetzt das Polymer, und es wird schon während der Reaktion ein festes Gel mit THF gebildet. Deshalb sind auch die angegebenen Molmassenwerte nicht verlässlich, denn sie repräsentieren nur den (kleinen) Teil des Polymers, der in Lösung gebracht und filtriert werden konnte.

Bei höheren Temperaturen (Einträge 6 und 7) sinkt die Aktivität beträchtlich. Die Reaktionen, die zum Abbruch und zur Deaktivierung des Katalysators führen, werden deutlich schneller als das Kettenwachstum.

7.2.3 Polymerisation von MMA mit $Mg(cp^{*H})(C\equiv CSiMe_3)(THF)_2$ (**5**)

Polymerisation im Lösemittel Toluol

Eintrag	T / °C	[Mg]/[TMA]/ [MMA]	Ausbeute /%	$M_{n, GPC}$ /g/mol	D	$M_{n, GPC} /$ $M_{n, theo}$
1	23	1/0/90	31	13400	3,93	1,5
2	23	1/2/90	1	n.b.		
3	-78	1/2/60	26	9600	1,32	1,6
4	-78	1/2/110	75	14700	2,12	1,4
5	-78	1/5/260	28	5600	1,78	0,2
5a	-78	1/7/320	18	9700	1,43	0,3
6	-78	1/8/850	8	7400	1,53	0,1
7a	-78	1/9/870	12	19000	1,43	0,2

Tabelle 7.2-4: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit $Mg(cp^{*H})(C\equiv CSiMe_3)(THF)_2$ (**5**) in Toluol, Dauer: 2 h

Bei Raumtemperatur (Einträge 1 und 2, Tabelle 7.2-4) katalysiert $Mg(cp^{*H})(C\equiv CSiMe_3)(THF)_2$ die MMA-Polymerisation nur in Abwesenheit des Cokatalysators und ähnelt damit den Bis- cp^{*H} -Verbindungen (s. Kapitel 5 und 6) und der analogen Phenylacetylid-Verbindung **4**.

Bei tiefen Temperaturen wird MMA in Anwesenheit von TMA zu PMMA mit relativ enger Verteilung ($1,3 < D < 2,12$) polymerisiert. Die Ausbeuten liegen allerdings deutlich unter den mit anderen Mg-Verbindungen katalysierten Reaktionen. Die in Tabelle 7.2-4 mit a bezeichneten Versuchsnummern bedeuten bezüglich der Bedingungen einen Wiederholungsansatz. Es zeigt sich, dass die Polymerisationsreaktionen hinsichtlich der Ausbeute und erreichten Polymerisationsgrade nicht gut reproduzierbar sind. Als ein Trend scheint sich abzuzeichnen, dass, sobald mehr Monomer eingesetzt wird, die experimentelle Molmasse des Polymers deutlich unter der erwarteten liegt (um den Faktor 3-10, Einträge 5-7a), ohne dass dabei die Polydispersität steigt.

Diese Beobachtung könnte den Schluss nahe legen, dass ein Komplexmolekül sukzessive mehrere Ketten startet, weil deren Abbruch nicht mit einer Deaktivierung des Katalysators einhergeht, sondern zum Start einer neuen Kette führt.

Polymerisation im Lösemittel THF

Eintrag	T / °C	[Mg]/[TMA]/ [MMA]	Ausbeute/ %	M _{n,GPC} /g/mol	D	M _{n,GPC} / M _{n, theo}
1	23	1/2/90	keine Reaktion			
2	23	1/0/130				
3	-78	1/2/110	99	204400	2,08	19,3
4	-78	1/6/280	97	230000	3,23	8,3
5	-78	1/10/920	79	721000	1,77	7,8

Tabelle 7.2-5: Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit Mg(cp*H)(C≡CSiMe₃)(THF)₂ (**5**) in THF, Dauer: 2 h

Wie bei der analogen Phenylacetylido-Verbindung **4** ändert sich die Aktivität beim Wechsel zum polaren Lösemittel THF beträchtlich. Bei Raumtemperatur kann weder mit noch ohne Cokatalysator-Zugabe eine Polymerisation beobachtet werden.

Bei tiefen Temperaturen steigt die Ausbeute beträchtlich im Vergleich zu den in Toluol geführten Reaktionen. Selbst große Mengen MMA können noch nahezu vollständig polymerisiert werden, allerdings mit der Folge, dass sich die Eigenschaften des Polymers ändern. Während in Toluol hergestelltes PMMA gut in THF löslich ist, fällt das in THF hergestellte PMMA schon während der Polymerisation als hochviskoses Gel an. Die in Tabelle 7.2-5 angegebenen Werte für Molmasse und Einheitlichkeit entsprechen denen der löslichen Fraktion, die nach längerem Rühren einen 0,45 µm Filter passiert. Diese Molmassen erreichen sehr hohe Werte, die mit dem eingesetzten Monomer-Katalysator-Konzentrationsverhältnis nicht korreliert werden können, während die Einheitlichkeiten in einem moderaten Bereich bleiben. Diese Vervielfachung der experimentellen Kettenlänge gegenüber der theoretisch erwarteten Kettenlänge spricht dafür, dass auch dieser lösliche Anteil zumindest verzweigt ist.

Taktizitäten

Wie schon die mit Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Erdalkalimetall-Verbindungen in Anwesenheit eines Aluminiumorganyls hergestellten PMMA-Proben, führt auch die Verwendung der Acetylidkomplexe zu syndiotaktischen Polymeren.

Katalysator	Lösemittel	TEA	Triaden /%		
			mm	mr	rr
$\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (4)	Toluol	x	3	25	72
	THF	x	2	18	80
	THF	-	2	15	83
$\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (5)	Toluol	x	28	36	36
	THF	x	2	16	82

Tabelle 7.2-6: Taktizitäten in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Katalysators, des Lösemittels und der Verwendung von TEA als Cokatalysator bei -78 °C

7.2.4 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolakton

	[Mg]/ [ϵ -CL]	Ausbeute / %	$M_{n,\text{GPC}}$ / g/mol*	D	$M_{n,\text{korr.}}$ / g/mol**	$M_{n,\text{korr.}}$ / $M_{n,\text{theo}}$
$\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (4)	1/226	92	63000	1,95	35400	1,4
$\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (5)	1/100	93	23200	2,06	13000	1,1
	1/480	98	38700	3,00	21700	0,4
	1/100	100	32000	2,10	17900	1,6

Tabelle 7.2-7: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von ϵ -CL mit **(4)** und **(5)** in Toluol;

* Kalibrierung mit Polystyrol, **korrigiert um den Faktor 0,56 nach [112]

Die ϵ -Caprolakton-Polymerisation lässt sich mit beiden Acetylid-Komplexen **4** und **5** katalysieren (s. Tabelle 7.2-7). Die Umsetzung erfolgt quantitativ, obwohl die Reaktionsmischung innerhalb von nur wenigen Minuten hochviskos wird. Die Molmassen des sehr gut löslichen PCL lassen sich recht gut mit dem eingesetzten Konzentrationsverhältnis von Monomer pro Initiator korrelieren. Die Einheitlichkeiten liegen bis auf einen höheren Wert von 3, der auf die mit zunehmender Viskosität einhergehende Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion zurückgeführt werden kann, um 2.

7.2.5 Polymerisation von MMA und ϵ -CL mit $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})_2$ (**10**)

Trotz der auch in THF schlechten Löslichkeit des gemischten Ca-Komplexes (**10**) wurden damit einige Polymerisationsversuche durchgeführt (Tabelle 7.2-8).

Monomer	T / °C	[Ca]/[TMA]/ [Monomer]	Ausbeute /%	$M_{n,\text{GPC}}$ / g/mol	D	$M_{n,\text{GPC}} /$ $M_{n,\text{theo}}$
MMA	-78	1/2/100	92	32700	1,83	3,6
MMA	23	1/2/100	10	12300	1,33	12,5
MMA	23	1/0/100	35	18500	1,42	5,3
ϵ -CL	23	1/0/100	56	33700	1,63	5,3

Tabelle 7.2-8: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsversuche von MMA mit $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})_2$ (**10**) in THF

Die höchste Ausbeute wird bei -78°C und bei Zusatz des Cokatalysators TMA erreicht (Eintrag 1). Bei Raumtemperatur werden weder mit noch ohne Cokatalysator hohe Ausbeuten erzielt, während bei Verwendung des Katalysators $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ bei Raumtemperatur ohne TMA MMA quantitativ polymerisiert wurde (vgl. Abschnitt 6.2). Das Polymer ist in THF löslich und zeigt eine moderate Einheitlichkeit.

In allen Fällen liegen die chromatographisch bestimmten Molmassen deutlich über den aus dem Konzentrationsverhältnis von Monomer und Katalysator bei gegebenem Umsatz erwarteten Werten. Ein naheliegender Erklärungsansatz dafür ist die herabgesetzte Löslichkeit des Initiators, da nur der in Lösung vorliegende Teil der aktiven Verbindung eine homogene Lösungspolymerisation initiiert.

7.3 Fazit

Die Modifizierung des Ligandensystems führt zu Verbindungen, die die Polymerisation der polaren Monomere MMA und ϵ -CL katalysieren.

Die Polymerisation von MMA erfordert dazu genauso drastische Bedingungen, nämlich sehr tiefe Temperaturen und in der Regel den Zusatz von Aluminiumalkylen als Cokatalysator. Im Gegensatz zur $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA geht jedoch in den gemischten Komplexen die Kontrolle über Molmasse und Einheitlichkeit verloren.

Da jedoch einige der Verbindungen auch ohne Alkylierungsmittel die Polymerisation initiieren, ist es möglich, dass der Acetylidligand als Abgangsgruppe fungiert und das

Monomer in die Mg-C-Bindung insertiert wird. Allerdings gibt es keine spektroskopischen Hinweise auf die Art der Endgruppe des PMMA, die diese These unterstützen würden.

Der Einsatz von $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})_2$ führt interessanterweise auch zur Polymerisation, obwohl die isolierte Verbindung nur sehr schlecht löslich ist. Es ist deshalb nicht klar, ob die Verbindung, so wie sie formuliert ist, oder ihre Zerfallsprodukte katalytisch aktiv sind.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Katalyse der Lösungspolymerisation von polaren Monomeren, insbesondere von Methylmethacrylat, durch metallorganische Verbindungen der Elemente Magnesium, Calcium und Strontium untersucht worden. Es gibt bisher nur wenige Beispiele, in denen Verbindungen der Elemente der zweiten Gruppe des Periodensystems erfolgreich für derartige Polymerisationen eingesetzt wurden, obwohl in Analogie zu entsprechenden hochreaktiven Lanthanoidkomplexen eine Aktivität dieser Substanzen erwartet werden konnte.

MMA-Polymerisation mit Cokatalysator

Mit den Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Verbindungen der genannten Erdalkalimetalle gelingt es, bei Verwendung von Trialkylaluminiumverbindungen als Cokatalysator MMA bei Temperaturen unter -50 °C nahezu quantitativ zu polymerisieren. Es resultiert lösliches PMMA mit vorwiegend syndiotaktischer Anordnung der Wiederholungseinheiten. Die molekulare Einheitlichkeit ist hoch ($D \sim 1,2$) und das resultierende Zahlenmittel der Molmasse stimmt sehr gut mit den aus dem Monomer/Katalysator-Konzentrationsverhältnis erwarteten überein.

Die Polymerisation folgt einem „lebenden“ Mechanismus. Es ist unter anderem möglich, definierte Block-Copolymere durch Nachdosierung des Comonomers herzustellen. Der zweite Block wächst mit gleicher Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls auf eine Molmasse, die aus dem Katalysator/Monomer-Verhältnis bestimmt wird, ohne dass sich die Einheitlichkeit des Copolymers ändert. An einem PMMA-b-PBuMA-Copolymer konnte anhand der kalorimetrischen Detektion von zwei Glasübergangstemperaturen die Mikrophasenseparation der beiden Blöcke nachgewiesen werden.

Für die $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierte Lösungspolymerisation des MMA ist die Kinetik der Polyreaktion im Temperaturbereich zwischen -50 und 0 °C verfolgt worden. Aus der Differenz zwischen der Endmolmasse bei vollständigem Umsatz und der Molmasse der Polykette zur Zeit t lässt sich aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen Umsatz und Molmasse die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen (vgl. Abbildung 8-1). Die Aktivierungsenergie der $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierten MMA-Polymerisation beträgt 20 kJ/mol . Sowohl die Einheitlichkeit des resultierenden PMMAs als auch dessen Taktizität sinken mit steigender Temperatur und steigender Wachstumsgeschwindigkeit.

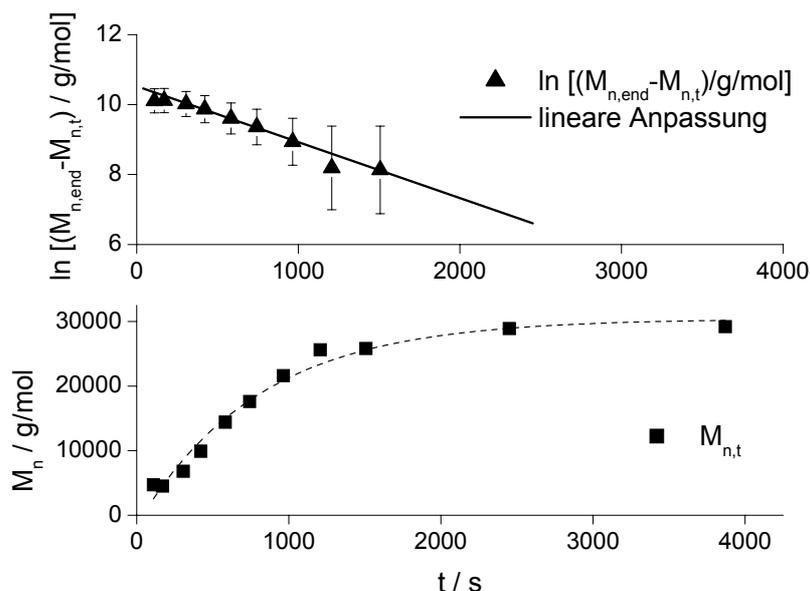


Abb. 8-1: Zeitliche Entwicklung der Molmasse und Bestimmung der scheinbaren Wachstumsgeschwindigkeit k_{app} durch lineare Anpassung von $\ln(M_{n, \text{end}} - M_{n, t})$ als Funktion der Zeit für eine $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierte Lösungspolymerisation von MMA in Toluol bei -30°C (mit 62 mg $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$, 5 mL MMA und 5 mL 0,2 m TEA in 50 mL Toluol)

Bei der Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ sind Kettenabbruchreaktionen nicht vernachlässigbar. Im untersuchten Temperaturbereich verläuft bei den gewählten Bedingungen die Polymerisation nicht mehr quantitativ. Die Einheitlichkeiten liegen deutlich über 1,2.

Die experimentell bestimmten Molmassen-Zeit-Verläufe konnten durch Berücksichtigung von Wachstums- und Abbruchsreaktionen simuliert werden. Damit war es möglich, die Aktivierungsenergie der Polymerisation zu bestimmen. Die der $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierten Polymerisation liegt mit 13 kJ/mol deutlich unter der mit $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ katalysierten. Diese Aktivierungsenergie der $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierten Lösungspolymerisation von MMA liegt nur 4 kJ/mol unter der der Abbruchreaktion, was erklärt, warum im Laufe der Polymerisation bei den verwendeten Konzentrationsverhältnissen alle Wachstumszentren deaktiviert werden und das Monomer nicht vollständig umgesetzt wird. Auch aufgrund der kleineren Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten zwischen 0,2 und 0,5 L/mols verläuft die $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierte MMA-Polymerisation deutlich langsamer als die $\text{Sr}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -katalysierte ($k_w = 0,2 - 1,3$ L/mols).

Für die Polymerisation mit $\text{Mg}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ als Katalysator konnten keine kinetischen Daten ermittelt werden. Anscheinend überwiegen hier bei Temperaturen über -50°C Abbruchreaktionen. Die Stabilität der untersuchten Polymerisationkatalysatoren scheint mit der Größe des Zentralatoms zuzunehmen.

Der mechanistische Einfluss des Aluminiumorganyls konnte nicht restlos aufgeklärt werden. Fest steht, dass im Vergleich zur Ziegler-Natta-Katalyse nur ein sehr geringer Überschuss (2 Äquivalente TMA oder TEA pro Erdalkalimetallkomplex) notwendig ist, um die Polymerisationsreaktion zu katalysieren. Plausibel erscheint ein Mechanismus, der intermediär die Alkylierung des Komplexes und die anschließende Insertion eines koordinierten MMA-Moleküls in die Metall-Kohlenstoff-Bindung beinhaltet. Das Kettenwachstum würde in diesem Fall durch Insertion der über die Carbonylgruppe ans Metallzentrum koordinierten Monomermoleküle erfolgen.

Polymerisation ohne Cokatalysator

Wird auf die Zugabe von aluminiumorganischen Verbindungen als Cokatalysator bei der Erdalkalimetallocen-katalysierten MMA-Polymerisation verzichtet, dann wird vernetztes PMMA gebildet, das in für PMMA thermodynamisch guten Lösemitteln nur quillt. In THF werden bei Raumtemperatur Quellungsgrade von bis zu 60 erreicht, die für eine sehr geringe Vernetzung sprechen. Die Vernetzung steigt mit dem eingesetzten Monomer/Katalysator-Konzentrationsverhältnis und der Polymerisationstemperatur an. Der Mechanismus der Vernetzung konnte nicht befriedigend geklärt werden. Während NMR-Untersuchungen auf die Bildung von Etherbindungen durch einen nukleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe schließen lassen, gelang es nicht, diese vermeintlich vernetzenden Bindungen chemisch zu brechen und das Polymer dadurch in ein lösliches zu überführen.

Die erzielten Ausbeuten sind abhängig vom verwendeten Katalysator. Mit der Sr-Verbindung wird in einem breiten Temperaturbereich von -78 bis +50 °C quantitativ Monomer umgesetzt. Die Polymerisation folgt offensichtlich einem anderen Mechanismus als die bei Anwesenheit von Aluminiumorganylen. Dafür spricht u.a. die überwiegende Isotaktizität des resultierenden PMMAs. Die Glasübergangstemperatur dieser Proben liegt mit etwa 60 °C merklich über dem für diese Triadenverteilung in der Literatur angegebenen Wert, was auf die durch Vernetzung behinderte Kettendynamik im Polymer zurückgeführt wird. DMA-Untersuchungen brachten keine zusätzlichen Erkenntnisse über die Struktur und die Vernetzungsdichte im Polymer.

Modifizierung des Katalysatorsystems

Die Modifizierung des Katalysatorsystems durch Acetylidliganden gelang am Beispiel der Magnesiumkomplexe. $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})_2$ konnte nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Verbindung ist wahrscheinlich durch Ausbildung polymerer Strukturen unlöslich in THF und Toluol.

Die Herstellung von gemischten Magnesiumkomplexen gelang durch Umsetzung von Dibutylmagnesium und $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ und anschließende Reaktion mit einem Acetylderivat. Hierbei kristallisiert das $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**5**, Abbildung 8-2) als monomeres THF-Addukt, während nach Umsetzung mit Phenylacetylen das C-verbrückte dimere THF-Addukt (**4**, Abbildung 8-3) auskristallisiert.

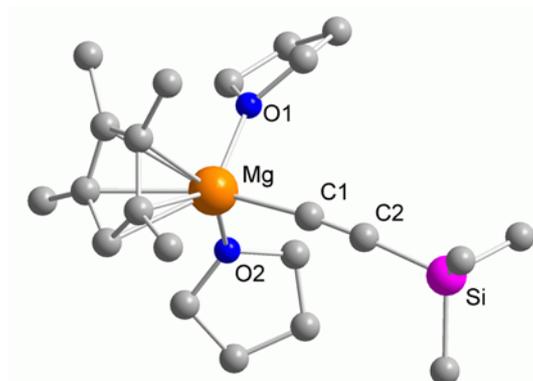


Abb. 8-2: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**5**), H-Atome weggelassen

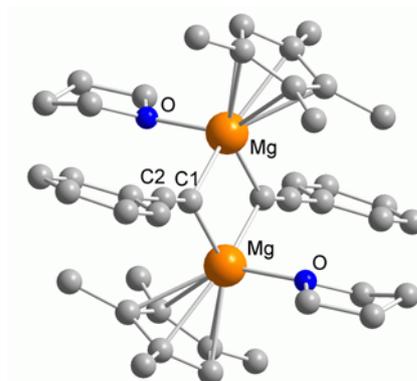


Abb. 8-3: Molekülstruktur von $\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ (**4**), H-Atome weggelassen

Bei dem Versuch, ausgehend von der Bistrimethylsilylverbindung des Magnesiums Acetylidkomplexe zu gewinnen, konnte ein dimerer Komplex $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ (**3**, Abbildung 8-4) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Das Abwinkeln der Trimethylsilylacetylidliganden lässt auf eine zusätzliche π -Wechselwirkung schließen. Die Struktur konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestätigt werden (vgl. Abbildung 8-5).

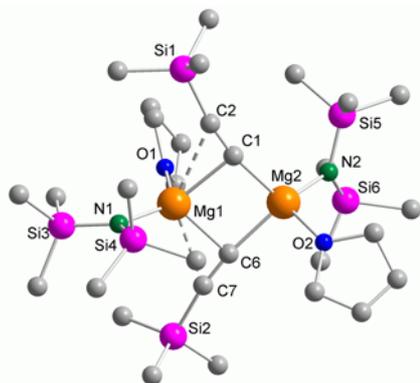


Abb. 8-4: Molekülstruktur von $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ (**3**)

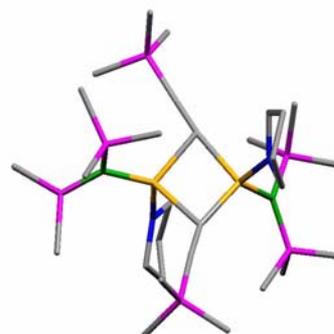


Abb. 8-5: Struktur von **3** nach DFT-Rechnungen mit Basissatz B3LYP/3-21G*

Auch mit diesen drei vorgestellten Mg-Verbindungen kann die Polymerisation von MMA initiiert werden, von denen $\{\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})\}_2$ die geringste Aktivität zeigt und unter variierten Bedingungen in Toluol nur zu geringen Ausbeuten führt. Auch $\{\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})\}_2$ und $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})_2$ ergeben als Katalysatoren bei allen getesteten Temperaturen im Lösemittel Toluol nur geringe Ausbeuten, wogegen im polaren THF bei -78°C die Polymerisation quantitativ erfolgt. Allerdings ist dies mit einem Verlust der Kontrolle der Molmasse verbunden, denn das unter diesen Bedingungen gebildete PMMA weist laut GPC-Analyse größere mittlere Molmassen auf, als nach dem eingesetzten Monomer/Katalysator-Konzentrationsverhältnis zu erwarten gewesen wären. Analog zur Katalyse mit $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ entsteht vernetztes PMMA, wenn kein Cokatalysator anwesend ist.

Durch Modifizierung der Ligandensphäre mit Acetylidliganden werden die untersuchten katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu homoleptischen cp^*H -Verbindungen nicht verbessert. Angestrebte Eigenschaften wie hohe molekulare Einheitlichkeit und Molmassenkontrolle sowie hohe Reaktionsgeschwindigkeiten konnten so nicht realisiert werden, abgesehen davon, dass die Synthese der gemischten Komplexe wesentlich aufwendiger ist als die der untersuchten Bis- cp^*H -Verbindungen der Erdalkalimetalle. Eine Optimierung der Katalysatoren sollte deswegen über das Substitutionsmuster der cp -Liganden vielversprechender sein.

Fazit

Die Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Verbindungen von Mg, Ca und Sr zeigen, wenn auch unter drastischen Bedingungen, eine Polymerisationsaktivität, die mit der ähnlicher Lanthanoidverbindungen durchaus vergleichbar ist. Die Katalysatoren sind leicht zugänglich und eventuell im Polymer verbleibende Zerfallsprodukte sind im Fall von Ca und Mg toxikologisch unproblematisch. Die molekularen Eigenschaften des Polymers lassen sich gut kontrollieren. Wenn es gelingt, diese luftempfindlichen Polymerisationen auch im größeren Maßstab zu beherrschen, könnte diese Katalyse in verschiedenen Anwendungsbereichen interessant werden. Richtungsweisend wäre das Verständnis der Rolle des Cokatalysators im Katalysemechanismus.

Die unter bestimmten Bedingungen beobachtete schwache Vernetzung von PMMA könnte interessante Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise für Membranen eröffnen.

9 Anhang

9.1 Verwendete Symbole und Abkürzungen

A_2	zweiter osmotischer Virialkoeffizient
AIBN	Azoisobutyronitril
AN	Acrylnitril
ATRP	Atomübertragungspolymerisation
BuMA	Methacrylsäurebutylester
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
CHN	Elementaranalyse
cp	Cyclopentadienyl
cp*	Pentamethylcyclopentadieny
cp*H	Tetramethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung (NMR) und Verlustwinkel (DMA)
D	Einheitlichkeit, Polydispersität
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	Methacrylsäuredodecylester
DME	Dimethylether
DSC	Diffenz Scanning Kalorimetrie
E_a	Aktivierungsenergie
ϵ -CL	ϵ -Caprolakton
EMA	Methacrylsäureethylester
EPR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
Et	Ethyl
f	Ausbeutefaktor
ϕ_P	Volumenbruch des Polymers
H(M)	differentielle Molmassenverteilung
HMDS	Hexamethyldisilazan
I	Initiator
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl

$k_{\text{abb},n}$	Abbruchgeschwindigkeitskonstante für Abbruchreaktionen n-ter Ordnung
$\kappa_{\text{abb},n,m}$	Abbruchgeschwindigkeitskonstante für Abbruchreaktionen n-ter Ordnung mit Molmassenabhängigkeit m-ter Ordnung
k_{app}	scheinbare Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
Kat	Katalysator
k_w	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
L	Ligand
M	Monomer
MALDI-TOF-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight-Massenspektroskopie
MALS	Multi Angle Light Scattering
M_c	Molmasse der Netzketten
Me	Methyl
$M_{\text{lk},t}$	Molmasse lebender Ketten mit polymerisationsaktiven Zentren zur Zeit t
mm	isotaktische Triade
MMA	Methacrylsäuremethylester
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
mr	heterotaktische Triade
M_t	momentane Molmasse
M_t^n	Metall der Oxidationsstufe n
M_w	Massenmittel der Molmasse
nBu	n-Butyl
NMP	Nitroxid-vermittelte Polyreaktion
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
P	Polymerisationsgrad
P*	polymerisationsaktives Zentrum
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
P_m	Wahrscheinlichkeit einer Mesoverknüpfung
P_{mr}	Häufigkeit einer gekreuzten Verknüpfung mr

P_n^\bullet	Polyradikal mit dem Polymerisationsgrad n
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
Q_{\max}	maximaler Quellungsgrad
ρ	Dichte
RATP	reverse Atomübertragungspolymerisation
rr	syndiotaktische Triade
s.	siehe
Smp.	Schmelzpunkt
tBu	tert-Butyl
TEA	Triethylaluminium
TEMPO	
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
tmeda	Tetramethyldiethylendiamin
u	Umsatz
V	Volumen
vgl.	vergleiche
$V_{m,LM}$	partielles molares Volumen des Lösemittels
x_{deak}	Anteil deaktivierter Ketten
$X_{n,m}$	isotaktische Sequenzlänge
$X_{n,r}$	syndiotaktische Sequenzlänge
x_{rr}	Anteil syndiotaktischer Triaden

9.2 Numerische Anpassung der Polymerisation mit $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$

Die Konzentration an polymerisationsaktiven Zentren ist eine Funktion der Zeit und eventuell des momentanen Polymerisationsgrades der an diesen Zentren gebildeten Ketten, der mit der Molmasse dieser lebenden Ketten zur Zeit t , $M_{\text{Ik},t}$ korreliert.

$$[\text{P}^*]_t = [\text{Kat}]_0 \cdot f(t, M_{\text{Ik},t}) \quad \text{Gleichung 9-1}$$

Aus den in Kapitel 5.8.3 dargelegten Überlegungen zur Abbruchrate der Wachstumszentren resultiert

- für einen Abbruch *nullter Ordnung*:

$$[\text{P}^*]_t = [\text{Kat}]_0 - k_{\text{abb},0} \cdot t \quad \text{Gleichung 5-6}$$

- für einen Abbruch *erster Ordnung*:

$$[\text{P}^*]_t = [\text{Kat}]_0 \cdot \exp(-k_{\text{abb},1} \cdot t) \quad \text{Gleichung 5-8}$$

- für einen Abbruch *erster Ordnung mit Abhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeit vom momentanen Polymerisationsgrad* der Ketten an den aktiven Wachstumszentren, d.h. von der Zahl der bis zur Zeit t (also von 0 bis $t-1$) insertierten Monomermoleküle. (Dieser Polymerisationsgrad korreliert mit der Molmasse $M_{\text{Ik},t-1}$, die Abbruchgeschwindigkeitskonstante wird zur Unterscheidung κ genannt, s. Abschnitt 5.8.3.):

$$[\text{P}^*]_t = [\text{Kat}]_0 \cdot \exp(-\kappa_{\text{abb},1,1} \cdot M_{\text{Ik},t-1} \cdot t) \quad \text{Gleichung 9-2}$$

- für einen Abbruch *zweiter Ordnung*:

$$[\text{P}^*]_t = \frac{[\text{Kat}]_0}{1 + [\text{Kat}]_0 \cdot k_{\text{abb},2} \cdot t} \quad \text{Gleichung 9-3}$$

- für einen Abbruch *zweiter Ordnung mit molmassenabhängiger Abbruchgeschwindigkeit*:

$$[\text{P}^*]_t = \frac{[\text{Kat}]_0}{1 + [\text{Kat}]_0 M_{\text{Ik},t-1} \kappa_{\text{abb},2,1} \cdot t} \quad \text{Gleichung 9-4}$$

Die momentane Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t berechnet sich aus der Differenz der Konzentration bei $t-1$ und dem Produkt aus Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w , Monomerkonzentration $[M]_t$ und Katalysatorkonzentration zur Zeit $t-1$ (also dem, was in der Zeitspanne $\Delta t=t-(t-1)$ umgesetzt wird)

$$[M]_t = [M]_{t-1} - k_w[M]_{t-1}[P^*]_{t-1}\Delta t \quad \text{Gleichung 9-5}$$

Der Umsatz zur Zeit t , u_t , gibt bei einer Polyreaktion den Monomerverbrauch bis zur Zeit t an:

$$u_t = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0} \quad \text{Gleichung 9-6}$$

In einem Zeitintervall Δt sinkt die Monomerkonzentration $[M]$ um

$$-\Delta[M]_t = k_w[M]_{t-1}[P^*]_{t-1}\Delta t \quad \text{Gleichung 9-7}$$

Gleichmäßig verteilt auf alle zur Zeit t vorhandenen Wachstumszentren P^* ergibt sich dann eine Zunahme des Polymerisationsgrades ΔP_t der an aktive Zentren koordinierten Ketten um

$$\Delta P_t = \frac{\Delta[M]_t}{[P^*]_{t-1}} \quad \text{Gleichung 9-8}$$

Die Molmasse der lebenden Ketten zur Zeit t , $M_{lk,t}$, ist die Summe der Molmasse der bis zur Zeit $t-1$ gebildeten lebenden Ketten und des Produkts aus der Zunahme des Polymerisationsgrades im Zeitintervall Δt , ΔP_t , und der Molmasse der Wiederholungseinheit $M(M)$.

$$M_{lk,t} = M_{lk,t-1} + \Delta P_t \cdot M(M) = M_{lk,t-1} + k_w[M]_{t-1}\Delta t \cdot M(M) \quad \text{Gleichung 9-9}$$

Die differentielle Molmassenverteilung $H(M_i)$, die ein Maß für die Häufigkeit einer Kette der Molmasse M_i ist, ergibt sich aus dem Anteil der in einem Schritt deaktivierten

Ketten (Differenz aus der Konzentration zur Zeit t-1 und zur Zeit t) mit der Molmasse $M_{lk,t}$ zur Zeit t, da dieser Anteil von deaktivierten Ketten keine weiteren Monomere mehr insertiert und sich die Molmasse $M_{lk,t}$ dieses Anteils folglich nicht mehr ändert.

$$H(M_{lk,t}) = ([P^*]_{t-1} - [P^*]_t) \cdot M_{lk,t} \quad \text{Gleichung 9-10}$$

Das Zahlenmittel der Molmasse ergibt sich allgemein nach [87]:

$$M_{n,t} = \frac{\sum_{i=0}^t M_i n_i}{\sum_{i=0}^t n_i} \quad \text{Gleichung 9-11}$$

Dabei kann statt der Stoffmengenanteile n_i auch die molare Konzentration benutzt werden. M_i bezeichnet die Molmasse der Größenklasse i.

Das Zahlenmittel der Molmasse zur Zeit t $M_{n,t}$ ist kleiner als die Molmasse der zur Zeit t noch aktiven Ketten $M_{lk,t}$, weil sich $M_{n,t}$ aus dem jeweiligen Anteil an aktiven (mit der Molmasse $M_{lk,t}$ und (zur Zeit t=i) deaktivierten Ketten mit der Molmasse $M_{lk,i}$ im System ergibt. Die Summe der Stoffmengenkonzentration ($\sum n_i$ in Gleichung 9-11) entspricht der ursprünglich eingesetzten Stoffmengenkonzentration des Katalysators $[Kat]_0$, da nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.2 jeder $Ca(cp^{*H})_2$ -Komplex eine Kette startet.

$$M_{n,t} = \frac{M_{lk,t} \cdot [P^*]_{t-1} + \sum_{i=0}^{i=t-1} (M_{lk,i} \cdot ([P^*]_{i-1} - [P^*]_i))}{[Kat]_0} \quad \text{Gleichung 9-12}$$

Das Zahlenmittel der Molmasse ergibt sich dann nach:

$$M_{n,t} = \frac{M_{lk,t} \cdot [P^*]_{t-1} + \sum_{i=0}^{i=t-1} H(M_i)}{[Kat]_0} = \frac{\sum_{i=0}^t H(M_i)}{[Kat]_0} \quad \text{Gleichung 9-13}$$

Die Differenz $[P^*]_t - [P^*]_{t-1}$ bezeichnet die Verminderung der Konzentration an aktiven Zentren im Zeitintervall Δt . Mit dem Quotienten der molaren Konzentrationen

$([P^*]_t - [P^*]_{t-1})/[Kat]_0$ kann der Stoffmengenanteil n_i ausgedrückt werden, der multipliziert mit der Molmasse M_i den Massenanteil m_i ergibt, so dass sich mit Hilfe der Meyerhoff-Formel (Gleichung 3-1) das Massenmittel der Molmasse folgendermaßen annähern lässt:

$$M_w = \frac{\sum_{i=0}^t \frac{[P^*]_t - [P^*]_{t-1}}{[Kat]_0} \cdot (M_{lk,t})^2}{\sum_{i=0}^t \frac{[P^*]_t - [P^*]_{t-1}}{[Kat]_0} \cdot (M_{lk,t})} \quad \text{Gleichung 9-14}$$

Durch Wahl von $\Delta t = 1$ s lässt sich der Verlauf des Umsatzes mit der Zeit, $u(t)$, der Konzentration der aktiven Zentren mit der Zeit, $[P^*](t)$, des Zahlenmittels der Molmasse mit der Zeit, $M_n(t)$, und die differentielle Verteilung der Molmasse mit der Zeit, $H(M_n)(t)$, für verschiedene Parameter k_w und k_{abb} berechnen und mit den experimentellen Werten vergleichen.

9.2.1 Simulation für einen Abbruch nullter Ordnung

Parameterkombination	$k_w/L/mol/s$	$k_{abb0} / 1/s$	$M_n / g/mol$	Umsatz _{6000 s} /%
1	0,5	$3 \cdot 10^{-7}$	38500	95
2	0,25	$3 \cdot 10^{-7}$	31900	79
3	0,5	$2 \cdot 10^{-7}$	39700	98
4	0,25	$2 \cdot 10^{-7}$	35700	86
5	0,25	$1 \cdot 10^{-7}$	37800	91
<i>Experiment*</i>			<i>36600</i>	<i>82</i>

Tabelle 9.2-1: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme einer konstanten Deaktivierung für verschiedene Parameterkombinationen

* Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$, Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

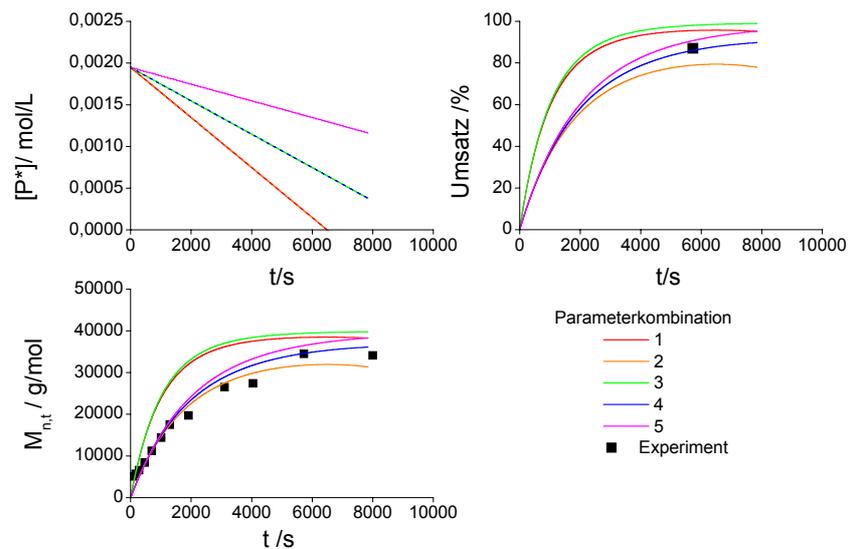


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-5 (Tabelle 9.2-1) berechnete zeitliche Entwicklungen der Konzentration an aktiven Zentren, des Umsatzes und der Molmasse. Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$)

Der nicht lineare asymptotisch immer langsamere Anstieg der Molmasse mit der Reaktionszeit wird sehr gut wiedergegeben. Auch der Umsatz kann tendenziell mit dem experimentellen Wert in Übereinstimmung gebracht werden. Die Molmassenverteilung numerisch zu simulieren, ist nicht möglich: Durch die Inaktivierung der immer gleichen Menge an aktiven Zentren besteht zwischen den Stoffmengenanteilen eines Polymerisationsgrades und dem Polymerisationsgrad ein linearer Zusammenhang, der keinesfalls die experimentellen Daten widerspiegelt.

9.2.2 Simulation für einen Abbruch erster Ordnung

Parameterkombination	$k_w/L/mol/s$	$k_{abb,1} / 1/s$	M_n g/mol	D	Umsatz /%
1	0,5	$8 \cdot 10^{-4}$	28100	1,53	70
2	0,25	$8 \cdot 10^{-4}$	18100	1,71	45
3	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$	33200	1,34	89
4	1	$4 \cdot 10^{-4}$	37400	1,18	96
5	0,25	$2 \cdot 10^{-4}$	23100	1,60	82
6	0,25	$1 \cdot 10^{-4}$	16300	2,18	89
7	0,5	$0,5 \cdot 10^{-4}$	11500	3,30	99
<i>Experiment*</i>			36600	1,34	82

Tabelle 9.2-2: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme eines monomolekularen Abbruch für verschiedene Parameterkombinationen

*Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$, Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

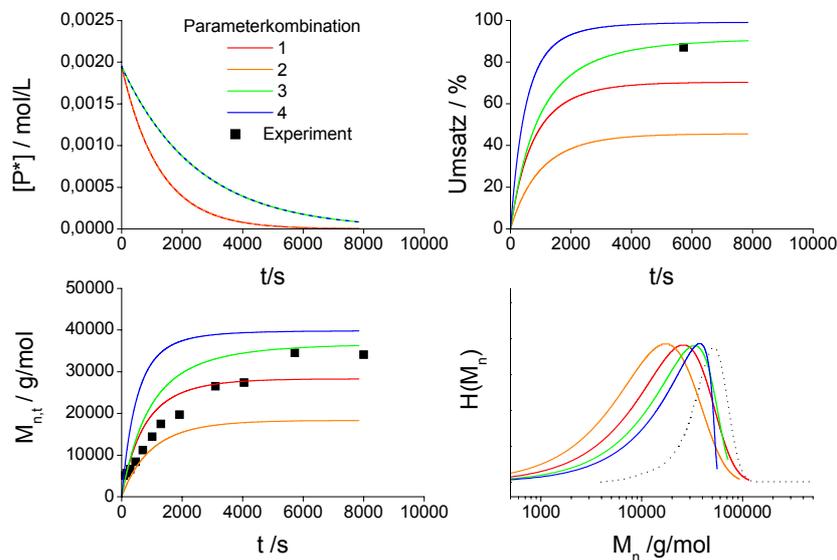


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-4 (Tabelle 9.2-2) simulierte zeitliche Entwicklungen der Katalysatorkonzentration, des Umsatzes und der Molmasse. Simulierte Molmassenverteilungskurve und Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$)

Es ist in der Tat schwierig, mit der Annahme einer monomolekularen Abbruchreaktion die experimentellen Daten numerisch anzupassen. Die Umsatz-Zeit und die Mol-

massen-Zeit-Kurven stimmen noch recht gut mit dem Experiment bei -30 °C überein (Eintrag 3). Hingegen kann die simulierte Molmassenverteilung nicht das Chromatogramm des Experiments widerspiegeln. Zum einen ist die Lage des Maximums vom Verhältnis von Wachstum- und Abbruchgeschwindigkeitskonstante abhängig. Für große Verhältnisse von $k_w/k_{abb,1}$ verschiebt sich der Verteilungsschwerpunkt zu großen Molmassen, da pro umgesetzte Monomereinheiten weniger Wachstumszentren deaktiviert werden und somit die Ketten natürlich länger werden. Setzt man ein noch größeres Verhältnis von $k_w/k_{abb,1}$ ein, kann zumindest der Schwerpunkt der Verteilung angenähert werden, jedoch führen große Werte für k_w (Eintrag 4) dazu, dass sehr schnell hohe Umsätze erreicht werden. Umgekehrt würde bei sehr kleinen Werten für $k_{abb,1}$ die Konzentration an Wachstumszentren nur unmerklich sinken. Als Konsequenz wären sehr hohe Umsätze und niedrige Molmassen zu erwarten (Eintrag 7), die ebenfalls das Experiment nicht widerspiegeln.

9.2.3 Simulation für einen Abbruch zweiter Ordnung

Parameterkombination	$k_w/L/mol/s$	$k_{abb,2} / Ls/mol$	M_n g/mol	D	Umsatz /%
1	0,5	1	22700	3,19	72
2	0,5	0,5	25600	2,26	85
3	0,5	0,1	20400	2,03	98
4	2	1	35300	1,73	99
5	0,25	0,1	16300	2,29	85
6	0,1	0,01	2500	9,4	66
<i>Experiment*</i>			36600	1,34	82

Tabelle 9.2-3: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme eines Abbruchs zweiter Ordnung für verschiedene Parameterkombinationen

*Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei -30 °C , Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

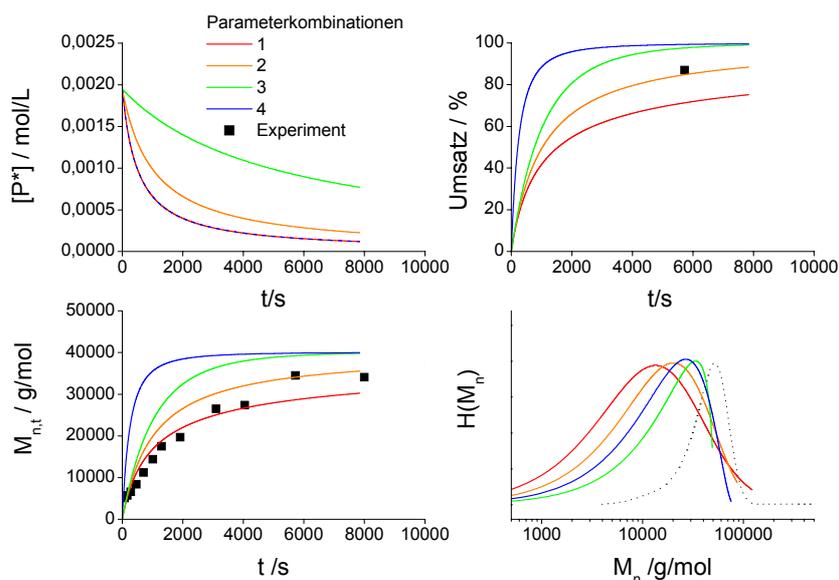


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-4 (Tabelle 9.2-3) simulierte zeitliche Entwicklungen der Konzentration an aktiven Zentren, des Umsatzes und der Molmasse. Simulierte Molmassen-Verteilungskurve und Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei -30°C)

Auch diese Annahme einer Abbruchreaktionen zweiter Ordnung führt zu keiner guten Anpassung. Mit Wachstumsraten $k_w > 1 \text{ L/mol s}$ lässt sich der Schwerpunkt der Verteilung gut annähern (Eintrag 4), allerdings wachsen Molmasse und Umsatz verglichen mit den Werten des Experiments viel zu schnell. Bei kleineren Wachstumsraten gelingt zwar der Abgleich mit der erzielte Ausbeute, jedoch lässt sich der Verteilungsschwerpunkt nur dann annähern, wenn die Abbruchrate groß wird, was wiederum sehr große Polydispersitäten nach sich ziehen würde (Eintrag 1).

Am besten nähert der Parametersatz 2 die experimentellen Daten an.

Insgesamt jedoch ist auch unbefriedigend, dass im Vergleich zur experimentellen Kurve alle simulierten Verteilungskurven ein sehr deutliches Tailing bei kleinen Molmassen aufweisen.

9.2.4 Simulation eines Abbruchs erster Ordnung mit molmassenabhängiger Abbruchrate

Schließlich muss diskutiert werden, ob die Abbruchgeschwindigkeit nicht nur von der Konzentration an Wachstumszentren sondern auch von der Molmasse der Polykette abhängt. Eine erste Näherung nimmt einen linearen Zusammenhang zwischen dieser Molmasse und $k_{\text{abb},1}$ an.

Parameterkombination	$k_w/L/mols$	$\kappa_{\text{abb},1,1}/mol/gs$	M_n g/mol	D	Umsatz /%
1	1	$1 \cdot 10^{-8}$	39500	1,05	98
2	0,5	$1 \cdot 10^{-8}$	35600	1,03	88
3	0,5	$0,5 \cdot 10^{-8}$	39000	1,20	96
4	0,33	$0,7 \cdot 10^{-8}$	34900	1,07	86
5	0,25	$0,75 \cdot 10^{-8}$	31800	1,06	78
<i>Experiment*</i>			<i>36600</i>	<i>1,34</i>	<i>82</i>

Tabelle 9.2-4: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme eines Abbruchs erster Ordnung mit linearem Einfluss der Molmasse auf die Abbruchgeschwindigkeit für verschiedene Parameterkombinationen

Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^\text{H})_2$ bei -30°C , Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

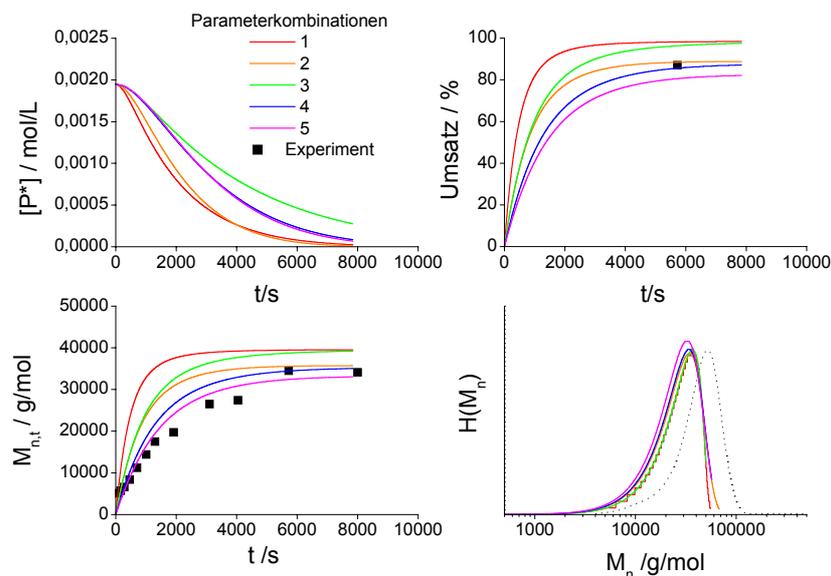


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-5 (Tabelle 9.2-4) simulierte zeitliche Entwicklungen der Konzentration an aktiven Zentren, des Umsatzes und der Molmasse. Simulierte Molmassen-Verteilungskurve sowie Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei -30°C)

Mit Parametersatz 5 lässt sich zumindest die zeitliche Entwicklung der Molmassen gut anpassen. Alle simulierten Verteilungskurven zeigen die Form der experimentellen Verteilung, sind aber im Vergleich zu dieser zu kleineren Molmassen verschoben. Dies lässt vermuten, dass der Einfluss der Molmasse auf die Wachstumszentren noch größer als angenommen ist.

9.2.5 Simulation eines Abbruchs erster Ordnung mit quadratischer Molmassenabhängigkeit der Abbruchrate

Parameterkombination	$k_w/Ls/mol$	$\kappa_{abb,1,2} / mol^2/g^2s$	$M_n / g/mol$	D	Umsatz /%
1	1	$1 \cdot 10^{-13}$	40100	1,33	100
2	0,5	$1 \cdot 10^{-13}$	39500	1,27	98
3	0,25	$1 \cdot 10^{-13}$	36000	1,31	88
4	0,25	$2,5 \cdot 10^{-13}$	30900	1,09	77
<i>Experiment*</i>			36600	1,34	82

Tabelle 9.2-5: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme eines monomolekularen Abbruchs mit quadratischer Abhängigkeit der Abbruchrate von der Molmasse für verschiedene Parameterkombinationen

*Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$, Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

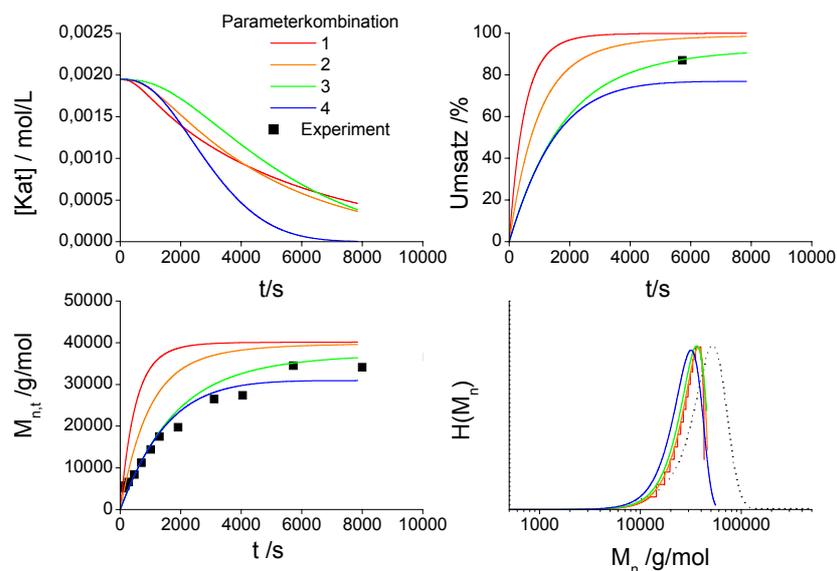


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-4 (Tabelle 9.2-5) simulierte zeitliche Entwicklungen der Konzentration an aktiven Zentren, des Umsatzes und der Molmasse. Simulierte Molmassen-Verteilungskurve sowie der Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $Ca(cp^*H)_2$ bei $-30^\circ C$)

Wenn längere Ketten überproportional zu ihrer Molmasse abrechen, dann ist auch eine Abhängigkeit höherer Ordnung, z.B. quadratisch, von der Molmasse denkbar. Mit dieser Annahme lassen sich sowohl die zeitliche Entwicklung der Molmassen als auch die Verteilung recht gut anpassen.

9.2.6 Abbruch zweiter Ordnung, molmassenabhängige Abbruchrate

Parameterkombination	k_w /Ls/mol	$\kappa_{\text{abb},2,1}$ / mol/gs	M_n / g/mol	D	Umsatz /%
1	0,5	$1 \cdot 10^{-5}$	30300	1,91	88
2	0,5	$0,5 \cdot 10^{-5}$	28300	1,73	95
3	0,25	$1 \cdot 10^{-5}$	23900	2,01	72
4	0,25	$0,5 \cdot 10^{-5}$	23400	1,87	81
<i>Experiment</i>			<i>36600</i>	<i>1,34</i>	<i>82</i>

Tabelle 9.2-6: Ergebnisse einer numerischen Simulation mit der Annahme eines Abbruchs zweiter Ordnung mit linearer Abhängigkeit der Abbruchrate von der Molmasse für verschiedene Parameterkombinationen

Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^\text{H})_2$ bei -30°C , Polymerisationsbedingungen s. Kapitel 4.3.2

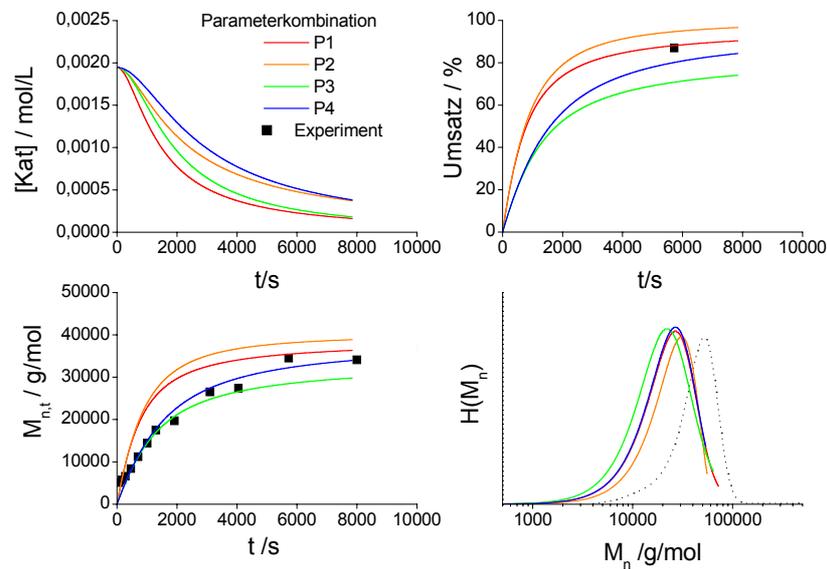


Abb. 9.2-1: Für Parameterkombinationen 1-4 (Tabelle 9.2-6) simulierte zeitliche Entwicklungen der Katalysatorkonzentration, des Umsatzes und der Molmasse. Simulierte Molmassen-Verteilungskurve sowie Vergleich mit den experimentellen Daten (Katalyse mit $\text{Ca}(\text{cp}^*\text{H})_2$ bei -30°C)

Mit der Annahme einer Abbruchreaktion zweiter Ordnung und eines linearen Zusammenhangs zwischen der Abbruchgeschwindigkeits und der Molmasse der aktiven Zentren lassen sich sowohl die erzielte Ausbeute als auch die zeitliche Entwicklung der Molmasse sehr gut simulieren. Die Molmassenverteilung wird zu breit und ist zu kleineren Molmassen verschoben.

Anpassung der experimentellen Daten an das Modell

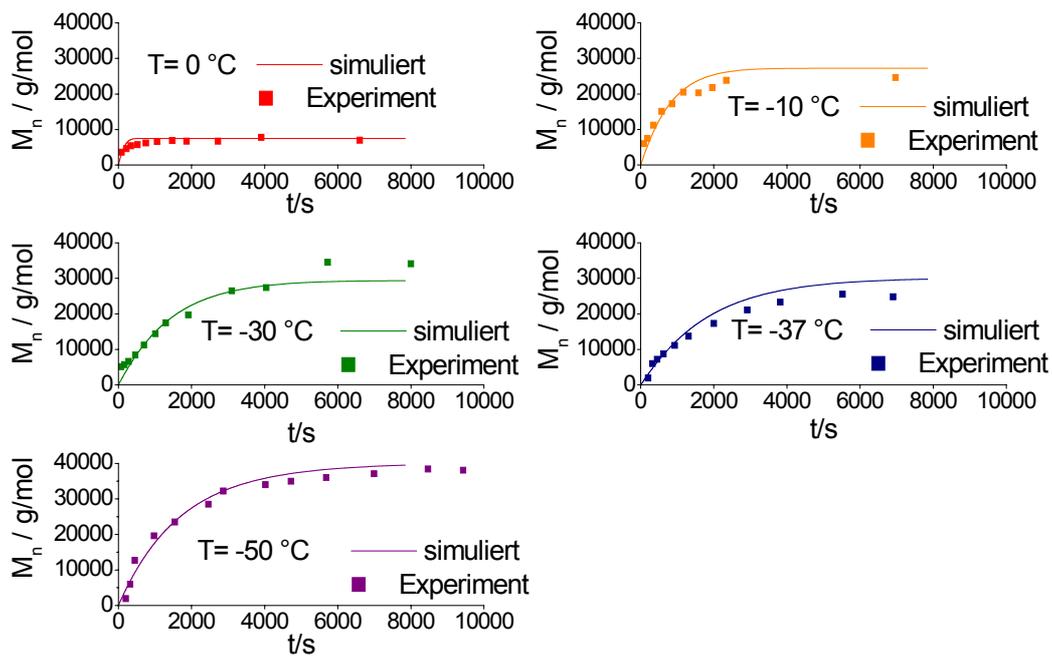


Abb. 9.2-2: Vergleich des Molmasse-Zeit-Verlaufs der experimentellen und der numerisch simulierten Daten für die $\text{Ca}(\text{cp}^{\text{H}})_2$ -initiierte Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen mit den Werten aus Tabelle 5.8-4 auf Seite 61.

9.3 Arbeitsvorschriften

9.3.1 *Bis(bis(trimethylsilylamido))-Magnesium(II) (1)*

Die Verbindung wurde in Anlehnung an [114] hergestellt.

Zu 10 mL einer 1 molaren Lösung (10 mmol) von Dibutylmagnesium in Heptan werden bei -78 °C 4,3 mL Hexamethyldisilazan (HMDS) zugetropft, die Lösung wird langsam erwärmt und 10 h bei 100 °C unter Rückfluss gekocht. Bei Raumtemperatur fallen anschließend farblose nadelförmige Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und bei 23 °C im Vakuum getrocknet.

Summenformel	$C_{12}H_{36}MgN_2Si_4$
M	345,07 g/mol
Ausbeute	2,56 g (7,4 mmol, 74 %)
1H -NMR:	(200 MHz, C_6D_6) δ = 0,35 (s, 36 H, SiCH ₃) ppm

9.3.2 *Phenylacetylido-bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Magnesium (II) (2)*

Zu einer Lösung von 0,77g (2,23 mmol) **1** in 10 mL THF werden 250 μ L (2,27 mmol) Phenylacetylen zugetropft. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und 5 h bei 80 °C erwärmt und anschließend langsam abgekühlt.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} mbar erhält man ein viskoses Öl, welches mit Hexan versetzt wird. Über Nacht fällt **2** bei -30 °C als farbloser Feststoff aus.

Summenformel	$C_{18}H_{31}MgNOSi_2$
M	357,92 g/mol
Ausbeute	0,69 g (1,92 mmol, 86%)
1H -NMR:	(200 MHz, C_6D_6) δ = 7,00-7,23 (m, 5 H, C_6H_5), 5,39 (s, 1H, C_5H), 3,62 (m, 4H, THF), 1,77 (m, 4H, THF), 0,04 (s, 18H, SiCH ₃) ppm
CHN	C 59,92 (ber. 60,4); H 8,79 (8,73), N 3,52 (3,91)%

9.3.3 Trimethylsilylacetylido-bis(trimethylsilyl)amido-tetrahydrofuran-Magnesium (II) (3)

Zu einer Lösung von 0,51 g (1,4 mmol) **1** in 5 mL THF werden 210 μ L (1,5 mmol) Trimethylsilylacetylen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die Lösung wird langsam erwärmt und 6 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluss gekocht. Dabei tritt eine leichte Gelbfärbung auf.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} mbar erhält man ein farbloses Öl. Aus einer hochkonzentrierten Hexanlösung bilden sich bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 2 Monaten nadelförmige farblose Kristalle.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{Mg}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_6$ (dimer)
M	708,02 g/mol
Ausbeute	0,36 g (0,51 mmol, 36%)
$^1\text{H-NMR}$:	(200 MHz, C_6D_6): $\delta=3,93$ (m, 4H, THF), 1,41 (m, 4H, THF), 0,34 (s, 18H, SiCH_3), 0,21 (s, 9H, SiCH_3) ppm
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	(50 MHz, C_6D_6): $\delta=143,79$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 134,14 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 70,02 (THF), 25,09 (THF), 0,27 (SiCH_3) ppm

9.3.4 Phenylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-Magnesium (II) (4)

Die Herstellung orientiert sich an [74].

Zu einer Lösung von 0,535 mg (2 mmol) $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2 mL einer 1 molaren Lösung (2 mmol) von Dibutylmagnesium in Heptan zugetropft. Nach 2 h werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,44 mL (4,0 mmol) Phenylacetylen zugetropft und die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach 2 h bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbliebene farblose Feststoff wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend bei 10^{-2} mbar getrocknet. Verbindung **4** erhält man durch Umkristallisation aus Toluol.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Mg}_2\text{O}_2$ (dimer)
M	637,73 g/mol
Ausbeute	1,23 g (1,9 mmol, 96 %)
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, d^8 -THF) $\delta = 7,00$ - $7,25$ (m, 5 H, C_6H_5), 5,39 (s, 1H, C_5H), 3,67 (m, THF), 2,09 (s, 6H, C_5CH_3), 2,04 (s, 6H, C_5CH_3), 1,81 (m, THF) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(100 MHz, d^8 -THF) δ = 131,9 (C_p), 128,1 (C_o), 125,0 (C_i), 111,9 (C_5CH_3), 109,4 (C_5CH_3), 100,9 (C_5H), 67,4 (THF), 25,3 (THF), 13,5 (C_5CH_3), 11,4 (C_5CH_3) ppm
CHN	C 78,17 (ber, 79,13); H 7,89 (8,22)%
Smp.	179,3 °C (Zersetzung)

9.3.5 Trimethylsilylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-bis(tetrahydrofuran)-Magnesium (II) (**5**)

Zu einer Lösung von 0,535 mg (2 mmol) $\text{Mg}(\text{cp}^*\text{H})_2$ in 10 mL THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2 mL einer 1 molaren Lösung (2 mmol) von Dibutylmagnesium in Heptan zugetropft. Nach 2 h werden bei -78°C 570 μL (4 mmol) Trimethylsilylacetylen zugetropft und die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die farblose Lösung wird 12 h bei Raumtemperatur und dann 4 h bei 60°C gerührt.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile, Waschen mit Hexan und Trocknung bei 10^{-2} mbar erhält man einen farblosen Feststoff. Durch Umkristallisation aus heißem Toluol erhält man Titelverbindung **5** als farblose rhombische Kristalle.

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{MgO}_2\text{Si}$
M	386,92 g/mol
Ausbeute	1,08 g (2,8 mmol, 70 %)
^1H -NMR	(200 MHz, C_6D_6): δ =5,64 (s, 1H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$), 3,79 (m, 8H, THF), 2,28 (s, 6H, C_5CH_3), 2,17 (s, 6H, C_5CH_3), 1,43 (m, 8H, THF), 0,28 (s, 9H, SiCH_3) ppm
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(50 MHz, C_6D_6): δ =111,06 (C_5CH_3), 110,21 (C_5CH_3), 103,27 (C_5H), 69,19 (THF), 25,25 (THF), 14,24 (C_5CH_3), 11,84 (C_5CH_3), 0,89 (SiCH_3) ppm
CHN	C 68,89 (ber, 68,29); H 9,36 (9,9)%
Smp	> 320 °C, nicht bestimmbar

9.3.6 Bis(bis(trimethylsilyl)amido-Zinn(II) (6)

Gemäß [115] werden 3,37 g SnCl_2 (17,8 mmol) und 7,08 g (35,4 mmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 0 °C in 20 mL THF suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man ein oranges Öl. Dieses wird 5 mal mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden filtriert und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Man erhält wieder ein oranges Öl, das erst nach Abkühlen auf -30 °C und anschließendem Erwärmen sphärolitische Kriställchen ausbildet.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Sn}$
M	439,46 g/mol
Ausbeute	6,87 g (15,63 mmol, 88%)
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, C_6D_6): $\delta=0,255$ (s, SiCH_3) ppm
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(50 MHz, C_6D_6): $\delta=5,854$ (SiCH_3) ppm
CHN	C 30,10 (ber. 32,8); H 7,30 (8,26); N 5,81 (6,37)%

9.3.7 Bis(bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Calcium (II) (7)

Analog zu [116] werden 1,91 g (4,35 mmol) **6** in 15 mL THF gelöst, mit einem Überschuss an Calciumstücken (0,36 g, 9,0 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Zinn und überschüssiges Ca werden durch Filtration abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} mbar entfernt und das resultierende braune Pulver mit Hexan mehrmals extrahiert. Nach Abdestillation des Hexans bei vermindertem Druck erhält man **7** als hellbeigen Feststoff.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{CaN}_2\text{O}_2\text{Si}_4$
M	505,06 g/mol
Ausbeute	1,91 g (3,78 mmol, 88 %)
$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, C_6D_6): $\delta=3,58$ (m, 8H, THF), 1,29 (m, 8H, THF), 0,34 (s, 36H, SiCH_3) ppm
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(50 MHz, C_6D_6): $\delta=69,69$ (THF), 24,97 (THF), 5,87 (SiCH_3) ppm
CHN	C 47,00 (ber. 47,56); H 10,02 (10,38); N 5,53 (5,55)%

9.3.8 *Bis(bis(trimethylsilyl)amido-bis(tetrahydrofuran)-Strontium (II) (8)*

7,48 g (17 mmol) **6** werden in 50 mL THF gelöst und mit 2,30 g (26,2 mmol) Strontiumstücken 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die schwarze Suspension wird filtriert, das Lösemittel bei 10^{-2} mbar entfernt und der braune Rückstand mehrmals mit insgesamt 100 mL Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wird auf 50 mL eingengt, bei -30 °C fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen wird. Nach Trocknung erhält man **8** als hellbeigen Feststoff.

Summenformel	$C_{20}H_{52}SrN_2O_2Si_4$
M	552,60 g/mol
Ausbeute	6,07 g (10,98 mmol, 62 %)
1H -NMR	(200 MHz, C_6D_6): $\delta=3,51$ (m, 8H, THF), $1,27$ (m, 8H, THF), $0,34$ (s, 36H, $SiCH_3$) ppm
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR	(50 MHz, C_6D_6): $\delta=69,17$ (THF), $25,07$ (THF), $5,70$ ($SiCH_3$) ppm
CHN	C 43,24 (ber. 43,47); H 8,70 (9,43); N 4,89 (5,07)%

9.3.9 *Bis(trimethylsilyl)amido-tetramethylcyclopentadienyl-Calcium (II) (9)*

1,02 g (2,32 mmol) **7** werden in 10 mL THF gelöst und mit 302 μ L (2,0 mmol) Tetramethylcyclopentadien versetzt. Die Mischung wird 8 h bei Rückfluss erwärmt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} mbar wird der hellgelbe Rückstand mit wenig Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Man erhält **9** als hellgelben, sehr luftempfindlichen Feststoff.

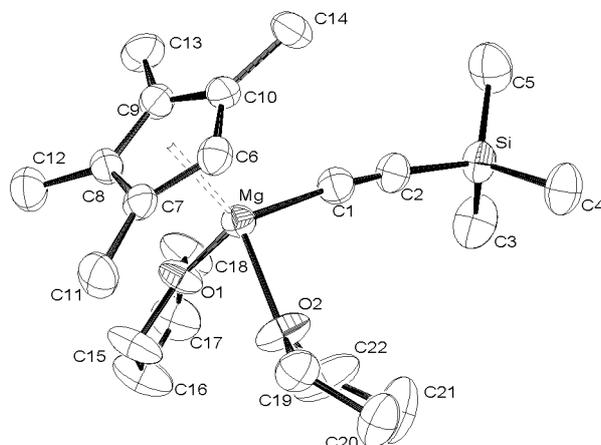
Summenformel	$C_{15}H_{31}CaNSi_2$
M	321,66 g/mol
Ausbeute	0,56 g (1,74 mmol, 87 %)
1H -NMR	(200 MHz, d^5 -pyridin): $\delta=5,77$ (s, 1H, C_5H), $2,17$ (s, 6H, C_5CH_3), $1,77$ (s, 6H, C_5CH_3), $0,24$ (s, 9H, $SiCH_3$) ppm

9.3.10 Phenylacetylido-Tetramethylcyclopentadienyl-tetrahydrofuran-Calcium (II) (**10**)

Zu 0,32 g (8 mmol) Calciumstücken, 1,21 mL Tetramethylcyclopentadien (8 mmol) und 0,88 mL (8 mmol) Phenylacetylen in 40 mL THF wird bei -40 °C flüssiges Ammoniak für 45 min eingeleitet bis alles Ca gelöst ist. Nach Unterbrechung der Ammoniakzufuhr wird weitere 2 h bei -30°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst rosafarbene Suspension verfärbt sich weiß. Die Suspension wird filtriert, mit Pentan gewaschen und schließlich 3 mal mit je 20 mL Toluol extrahiert. Man erhält **10** als weißen, sehr luftempfindlichen, schwer löslichen Feststoff.

Summenformel	$C_{17}H_{18}Ca (THF)_{0,4}$
M	291,2 g/mol
Ausbeute	0,87 g (3,0 mmol, 38 %)
1H -NMR	(200 MHz, d^5 -pyridin): $\delta=7,89$ (d, $^3J=7,4$ Hz, 2H, Ph), 7,34 (t, $^3J=7,4$ Hz, 2H, Ph), 7,18 (1H, Ph), 5,75 (s, 1H, C_5H), 3,64 (m, 1,4H, THF), 2,17 (s, 6H, C_5CH_3), 1,78 (s, 6H, C_5CH_3), 1,59 (m, 1,4H, THF) ppm
CHN	C 70,52 (ber. 76,70); H 6,81 (7,34)

9.4 Kristallstrukturdaten

9.4.1 $\{Mg(C\equiv CSiMe_3)(N(SiCH_3)_2)(THF)\}_2$ (**3**)Abb. 9.4-1: ORTEP-Darstellung von **3**

Summenformel	$C_{30} H_{70} Mg_2 N_2 O_2 Si_6$
M	708,02 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P_{2(1)/c}$
Gitterkonstanten	$a = 10,74150(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19,10550(10) \text{ \AA}$ $\beta = 102,6410(10)^\circ$ $c = 23,05510(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4616(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	$1,019 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,232 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1552
Kristalldimensionen	$0,50 \times 0,42 \times 0,40 \text{ mm}^3$
Messbereich	1,40 bis $25,00^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	27326
unabhängige Reflexe	8080 [R(int) = 0,1273]
Max. / min. Transmission	0,933655 / 0,561832

Daten / Restraints / Parameter	8080 / 0 / 397
Güte der Anpassung F^2	0,979
R-Werte [$ \Delta > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0666$, $wR_2 = 0,1366$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1454$, $wR_2 = 0,1671$
max. / min. Restelektronendichte	0,373 / -0,374 $e/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 9.4-1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7788(4)	9220(2)	2234(2)	37(1)
C(2)	8014(4)	9475(2)	1784(2)	38(1)
C(3)	7624(6)	10779(2)	1035(3)	76(2)
C(4)	10248(5)	10138(4)	1433(3)	119(3)
C(5)	8229(6)	9406(3)	493(2)	86(2)
C(6)	6796(4)	7852(2)	2806(2)	34(1)
C(7)	6263(4)	7288(2)	2709(2)	33(1)
C(8)	6286(5)	5815(2)	2235(2)	63(2)
C(9)	3806(5)	6493(3)	2377(3)	99(2)
C(10)	5877(7)	6105(3)	3466(3)	93(2)
C(11)	7103(6)	6959(3)	750(3)	90(2)
C(12)	4316(6)	6730(3)	628(2)	79(2)
C(13)	5219(6)	7792(3)	-134(2)	69(2)
C(14)	4601(5)	9433(2)	668(2)	59(1)
C(15)	4244(4)	8960(3)	1867(2)	55(1)
C(16)	2730(4)	8307(3)	764(2)	69(2)
C(17)	9636(5)	10327(2)	3336(2)	67(2)
C(18)	11427(5)	9222(3)	3064(2)	67(2)
C(19)	11663(4)	9767(3)	4306(2)	63(2)
C(20)	11327(6)	7749(3)	4186(2)	92(2)
C(21)	8554(7)	7580(3)	4218(3)	117(3)
C(22)	10169(5)	8556(3)	5045(2)	68(2)

Tabelle 9.4-1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(23)	9687(5)	7950(3)	1661(2)	61(1)
C(24)	10773(5)	7445(3)	1831(3)	90(2)
C(25)	10623(4)	7151(3)	2402(2)	59(1)
C(26)	9249(5)	7137(3)	2351(3)	73(2)
C(27)	5248(4)	8964(3)	3541(2)	51(1)
C(28)	4937(6)	9245(4)	4083(3)	104(2)
C(29)	5928(6)	9660(3)	4388(3)	92(2)
C(30)	6799(5)	9788(2)	3987(2)	59(1)
Si(1)	8520(1)	9953(1)	1175(1)	59(1)
Si(2)	5537(1)	6417(1)	2691(1)	45(1)
Si(3)	5538(1)	7428(1)	637(1)	49(1)
Si(4)	4358(1)	8647(1)	1112(1)	41(1)
Si(5)	10487(1)	9498(1)	3621(1)	44(1)
Si(6)	9854(1)	8238(1)	4260(1)	47(1)
Mg(1)	6965(1)	8162(1)	1883(1)	34(1)
Mg(2)	7799(1)	8820(1)	3131(1)	30(1)
O(1)	8704(3)	7700(1)	1947(1)	44(1)
O(2)	6469(3)	9279(1)	3512(1)	40(1)
N(1)	5562(3)	8052(2)	1166(1)	37(1)
N(2)	9453(3)	8868(2)	3732(1)	35(1)

Tabelle 9.4-2: Bindungsabstände /Å

Atome	Bindungsabstand	Atome	Bindungsabstand
C(1)-C(2)	1,219(6)	C(21)-Si(6)	1,865(6)
C(1)-Mg(2)	2,202(5)	C(22)-Si(6)	1,867(5)
C(1)-Mg(1)	2,283(4)	C(23)-O(1)	1,443(5)
C(2)-Si(1)	1,853(5)	C(23)-C(24)	1,499(7)
C(2)-Mg(1)	2,779(4)	C(24)-C(25)	1,473(7)

Tabelle 9.4-2: Bindungsabstände /Å

Atome	Bindungsabstand	Atome	Bindungsabstand
C(3)-Si(1)	1,839(5)	C(25)-C(26)	1,455(7)
C(4)-Si(1)	1,854(6)	C(26)-O(1)	1,458(5)
C(5)-Si(1)	1,857(6)	C(27)-O(2)	1,458(5)
C(6)-C(7)	1,217(5)	C(27)-C(28)	1,463(7)
C(6)-Mg(2)	2,189(4)	C(28)-C(29)	1,389(7)
C(6)-Mg(1)	2,255(4)	C(29)-C(30)	1,471(7)
C(7)-Si(2)	1,835(4)	C(30)-O(2)	1,450(5)
C(7)-Mg(1)	2,760(4)	Si(3)-N(1)	1,702(3)
C(8)-Si(2)	1,857(5)	Si(3)-Mg(1)	3,2623(18)
C(9)-Si(2)	1,848(5)	Si(4)-N(1)	1,707(3)
C(10)-Si(2)	1,842(6)	Si(4)-Mg(1)	3,1118(17)
C(11)-Si(3)	1,873(5)	Si(5)-N(2)	1,694(3)
C(12)-Si(3)	1,868(5)	Si(5)-Mg(2)	3,1403(17)
C(13)-Si(3)	1,869(5)	Si(6)-N(2)	1,700(3)
C(14)-Si(4)	1,868(5)	Si(6)-Mg(2)	3,2203(17)
C(15)-Si(4)	1,869(5)	Mg(1)-N(1)	1,989(3)
C(16)-Si(4)	1,873(4)	Mg(1)-O(1)	2,042(3)
C(17)-Si(5)	1,875(5)	Mg(1)-Mg(2)	3,0885(18)
C(18)-Si(5)	1,874(5)	Mg(2)-N(2)	2,002(3)
C(19)-Si(5)	1,866(5)	Mg(2)-O(2)	2,032(3)
C(20)-Si(6)	1,877(6)		

Tabelle 9.4-3: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(2)-C(1)-Mg(2)	167,9(3)	C(20)-Si(6)-Mg(2)	122,70(18)
C(2)-C(1)-Mg(1)	100,7(3)	N(1)-Mg(1)-O(1)	121,96(14)
Mg(2)-C(1)-Mg(1)	87,04(16)	N(1)-Mg(1)-C(6)	123,59(16)
C(1)-C(2)-Si(1)	171,3(4)	O(1)-Mg(1)-C(6)	94,58(14)
C(1)-C(2)-Mg(1)	53,8(3)	N(1)-Mg(1)-C(1)	123,56(15)

Tabelle 9.4-3: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Si(1)-C(2)-Mg(1)	134,3(2)	O(1)-Mg(1)-C(1)	94,59(14)
C(7)-C(6)-Mg(2)	170,8(4)	C(6)-Mg(1)-C(1)	90,15(17)
C(7)-C(6)-Mg(1)	101,0(3)	N(1)-Mg(1)-C(7)	103,73(14)
Mg(2)-C(6)-Mg(1)	88,03(15)	O(1)-Mg(1)-C(7)	94,17(12)
C(6)-C(7)-Si(2)	170,9(4)	C(6)-Mg(1)-C(7)	25,65(12)
C(6)-C(7)-Mg(1)	53,3(3)	C(1)-Mg(1)-C(7)	115,71(15)
Si(2)-C(7)-Mg(1)	135,4(2)	N(1)-Mg(1)-C(2)	105,92(14)
O(1)-C(23)-C(24)	105,9(4)	O(1)-Mg(1)-C(2)	90,87(13)
C(25)-C(24)-C(23)	104,4(4)	C(6)-Mg(1)-C(2)	115,64(15)
C(26)-C(25)-C(24)	104,0(4)	C(1)-Mg(1)-C(2)	25,53(13)
C(25)-C(26)-O(1)	107,3(4)	C(7)-Mg(1)-C(2)	141,23(14)
O(2)-C(27)-C(28)	105,3(4)	N(1)-Mg(1)-Mg(2)	146,06(12)
C(29)-C(28)-C(27)	110,4(5)	O(1)-Mg(1)-Mg(2)	91,98(10)
C(28)-C(29)-C(30)	107,4(5)	C(6)-Mg(1)-Mg(2)	45,11(11)
O(2)-C(30)-C(29)	106,2(4)	C(1)-Mg(1)-Mg(2)	45,40(12)
C(3)-Si(1)-C(2)	109,1(2)	C(7)-Mg(1)-Mg(2)	70,75(9)
C(3)-Si(1)-C(4)	110,0(3)	C(2)-Mg(1)-Mg(2)	70,67(10)
C(2)-Si(1)-C(4)	106,9(2)	N(1)-Mg(1)-Si(4)	29,95(10)
C(3)-Si(1)-C(5)	110,4(3)	O(1)-Mg(1)-Si(4)	149,88(11)
C(2)-Si(1)-C(5)	109,9(2)	C(6)-Mg(1)-Si(4)	111,64(11)
C(4)-Si(1)-C(5)	110,4(3)	C(1)-Mg(1)-Si(4)	99,72(11)
C(7)-Si(2)-C(10)	106,2(2)	C(7)-Mg(1)-Si(4)	103,10(9)
C(7)-Si(2)-C(9)	108,8(2)	C(2)-Mg(1)-Si(4)	90,82(9)
C(10)-Si(2)-C(9)	112,0(3)	Mg(2)-Mg(1)-Si(4)	116,86(5)
C(7)-Si(2)-C(8)	109,9(2)	N(1)-Mg(1)-Si(3)	25,63(10)
C(10)-Si(2)-C(8)	109,3(3)	O(1)-Mg(1)-Si(3)	97,12(10)
C(9)-Si(2)-C(8)	110,5(3)	C(6)-Mg(1)-Si(3)	126,78(12)
N(1)-Si(3)-C(12)	114,1(2)	C(1)-Mg(1)-Si(3)	139,83(13)
N(1)-Si(3)-C(13)	113,1(2)	C(7)-Mg(1)-Si(3)	101,60(10)

Tabelle 9.4-3: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(12)-Si(3)-C(13)	105,9(2)	C(2)-Mg(1)-Si(3)	115,87(10)
N(1)-Si(3)-C(11)	111,3(2)	Mg(2)-Mg(1)-Si(3)	168,59(6)
C(12)-Si(3)-C(11)	105,5(3)	Si(4)-Mg(1)-Si(3)	55,58(4)
C(13)-Si(3)-C(11)	106,4(3)	N(2)-Mg(2)-O(2)	106,43(14)
N(1)-Si(3)-Mg(1)	30,36(12)	N(2)-Mg(2)-C(6)	124,86(15)
C(12)-Si(3)-Mg(1)	120,66(18)	O(2)-Mg(2)-C(6)	99,92(14)
C(13)-Si(3)-Mg(1)	129,06(17)	N(2)-Mg(2)-C(1)	117,10(15)
C(11)-Si(3)-Mg(1)	81,31(16)	O(2)-Mg(2)-C(1)	113,35(14)
N(1)-Si(4)-C(14)	112,4(2)	C(6)-Mg(2)-C(1)	94,05(15)
N(1)-Si(4)-C(15)	110,36(18)	N(2)-Mg(2)-Mg(1)	134,11(11)
C(14)-Si(4)-C(15)	107,4(2)	O(2)-Mg(2)-Mg(1)	119,36(10)
N(1)-Si(4)-C(16)	114,9(2)	C(6)-Mg(2)-Mg(1)	46,86(11)
C(14)-Si(4)-C(16)	105,8(2)	C(1)-Mg(2)-Mg(1)	47,57(11)
C(15)-Si(4)-C(16)	105,4(2)	N(2)-Mg(2)-Si(5)	28,99(10)
N(1)-Si(4)-Mg(1)	35,57(11)	O(2)-Mg(2)-Si(5)	110,18(9)
C(14)-Si(4)-Mg(1)	109,65(16)	C(6)-Mg(2)-Si(5)	144,75(11)
C(15)-Si(4)-Mg(1)	78,32(14)	C(1)-Mg(2)-Si(5)	90,59(11)
C(16)-Si(4)-Mg(1)	141,29(18)	Mg(1)-Mg(2)-Si(5)	124,01(6)
N(2)-Si(5)-C(19)	114,3(2)	N(2)-Mg(2)-Si(6)	27,00(10)
N(2)-Si(5)-C(18)	111,9(2)	O(2)-Mg(2)-Si(6)	102,83(10)
C(19)-Si(5)-C(18)	106,9(2)	C(6)-Mg(2)-Si(6)	100,58(11)
N(2)-Si(5)-C(17)	111,57(19)	C(1)-Mg(2)-Si(6)	137,81(12)
C(19)-Si(5)-C(17)	104,6(2)	Mg(1)-Mg(2)-Si(6)	128,33(5)
C(18)-Si(5)-C(17)	107,0(3)	Si(5)-Mg(2)-Si(6)	55,83(4)
N(2)-Si(5)-Mg(2)	34,93(11)	C(23)-O(1)-C(26)	107,7(3)
C(19)-Si(5)-Mg(2)	144,74(19)	C(23)-O(1)-Mg(1)	125,0(3)
C(18)-Si(5)-Mg(2)	103,21(16)	C(26)-O(1)-Mg(1)	126,7(3)
C(17)-Si(5)-Mg(2)	83,28(15)	C(30)-O(2)-C(27)	108,4(3)
N(2)-Si(6)-C(21)	111,8(2)	C(30)-O(2)-Mg(2)	122,5(3)

Tabelle 9.4-3: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
N(2)-Si(6)-C(22)	115,2(2)	C(27)-O(2)-Mg(2)	124,5(2)
C(21)-Si(6)-C(22)	104,2(3)	Si(3)-N(1)-Si(4)	121,50(19)
N(2)-Si(6)-C(20)	111,9(2)	Si(3)-N(1)-Mg(1)	124,01(19)
C(21)-Si(6)-C(20)	107,2(3)	Si(4)-N(1)-Mg(1)	114,48(17)
C(22)-Si(6)-C(20)	105,8(2)	Si(5)-N(2)-Si(6)	122,71(18)
N(2)-Si(6)-Mg(2)	32,32(11)	Si(5)-N(2)-Mg(2)	116,08(17)
C(21)-Si(6)-Mg(2)	79,52(18)	Si(6)-N(2)-Mg(2)	120,68(18)
C(22)-Si(6)-Mg(2)	128,09(17)		

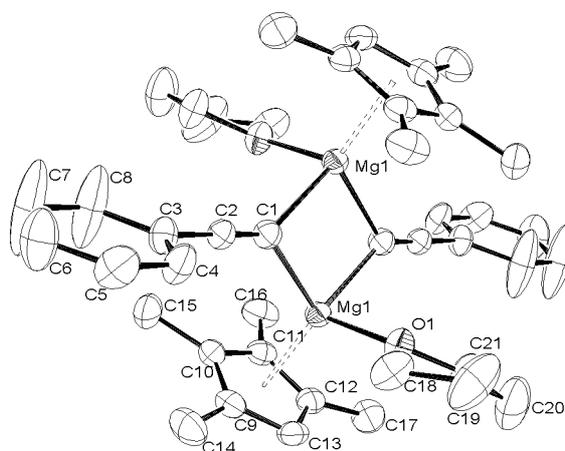
9.4.2 $\{Mg(C\equiv CPh)(cp^{*H})(THF)\}_2$ (**4**)

Abb. 9.4-1: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur, die H-Atome wurden weggelassen

Summenformel	$C_{21}H_{26}MgO$	
M	318,73 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P_{2(1)/c}$	
Gitterkonstanten	$a = 999,860(10)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1036,480(10)$ pm	$\beta = 100,0440(10)^\circ$
	$c = 1848,9$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1,88674(3)$ nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,122$ g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	$0,097$ mm ⁻¹	
F(000)	688	
Kristalldimensionen	$0,62 \times 0,48 \times 0,35$ mm ³	
Messbereich	2,07 bis 27,50°	
Indexbereich	$-9h \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	13964	
Unabhängige Reflexe	4322 [R(int) = 0,0518]	
Max. / min. Transmission	0,965769 / 0,423928	
Daten / Restraints / Parameter	4322 / 0 / 212	

Güte der Anpassung F^2	1,046
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0615$, $wR_2 = 0,1635$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0851$, $wR_2 = 0,1799$
max./min. Restelektronendichte	0,377 / -0,397 e/Å ⁻³

Tabella 9.4-4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å² $\times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	11174(2)	10085(2)	756(1)	30(1)
C(2)	12030(2)	10200(2)	1303(1)	30(1)
C(3)	13039(2)	10356(2)	1961(1)	33(1)
C(4)	12754(2)	11035(2)	2552(1)	41(1)
C(5)	13727(3)	11200(2)	3179(1)	48(1)
C(6)	14972(3)	10682(3)	3219(2)	66(1)
C(7)	15255(3)	9955(6)	2649(2)	123(2)
C(8)	14297(3)	9795(5)	2014(2)	100(2)
C(9)	7996(2)	7076(2)	138(1)	35(1)
C(10)	7674(2)	8130(2)	561(1)	34(1)
C(11)	8681(2)	8200(2)	1207(1)	33(1)
C(12)	9624(2)	7188(2)	1181(1)	32(1)
C(13)	9187(2)	6503(2)	523(1)	34(1)
C(14)	7196(3)	6615(2)	-584(1)	51(1)
C(15)	6445(2)	8977(3)	377(2)	49(1)
C(16)	8722(3)	9132(2)	1832(1)	48(1)
C(17)	10847(2)	6889(2)	1758(1)	48(1)
C(18)	10890(3)	7275(2)	-1123(1)	48(1)
C(19)	12261(4)	6958(4)	-1300(2)	84(1)
C(20)	13104(3)	6655(4)	-588(2)	74(1)
C(21)	12460(2)	7312(3)	-17(2)	51(1)
O(1)	11184(1)	7828(1)	-394(1)	37(1)
Mg(1)	9773(1)	8629(1)	162(1)	26(1)

Tabelle 9.4-5: Bindungsabstände /pm

Atome	Bindungsabstände	Atome	Bindungsabstände
C(1)-C(2)	121,2(3)	C(10)-Mg(1)	240,0(2)
C(1)-Mg(1)	221,6(2)	C(11)-C(12)	141,6(3)
C(1)-Mg(1)#1	223,5(2)	C(11)-C(16)	150,0(3)
C(2)-C(3)	144,7(3)	C(11)-Mg(1)	242,1(2)
C(3)-C(4)	137,2(3)	C(12)-C(13)	141,1(3)
C(3)-C(8)	137,3(3)	C(12)-C(17)	150,8(3)
C(4)-C(5)	138,7(3)	C(12)-Mg(1)	242,9(2)
C(5)-C(6)	134,7(4)	C(13)-Mg(1)	240,44(19)
C(6)-C(7)	136,5(5)	C(18)-O(1)	144,7(3)
C(7)-C(8)	138,9(4)	C(18)-C(19)	149,9(4)
C(9)-C(13)	140,8(3)	C(19)-C(20)	146,7(5)
C(9)-C(10)	141,3(3)	C(20)-C(21)	149,3(4)
C(9)-C(14)	151,0(3)	C(21)-O(1)	144,6(2)
C(9)-Mg(1)	239,2(2)	O(1)-Mg(1)	205,90(15)
C(10)-C(11)	142,3(3)	Mg(1)-C(1)#1	223,48(19)
C(10)-C(15)	150,0(3)	Mg(1)-Mg(1)#1	295,67(12)

Tabelle 9.4-6: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(2)-C(1)-Mg(1)	140,76(16)	C(19)-C(20)-C(21)	106,5(2)
C(2)-C(1)-Mg(1)#1	135,98(16)	O(1)-C(21)-C(20)	106,3(2)
Mg(1)-C(1)-Mg(1)#1	83,25(7)	C(21)-O(1)-C(18)	108,70(17)
C(1)-C(2)-C(3)	179,0(2)	C(21)-O(1)-Mg(1)	122,17(14)
C(4)-C(3)-C(8)	118,4(2)	C(18)-O(1)-Mg(1)	125,41(13)
C(4)-C(3)-C(2)	121,02(18)	O(1)-Mg(1)-C(1)	95,34(7)
C(8)-C(3)-C(2)	120,6(2)	O(1)-Mg(1)-C(1)#1	95,60(7)
C(3)-C(4)-C(5)	121,1(2)	C(1)-Mg(1)-C(1)#1	96,75(7)
C(6)-C(5)-C(4)	120,3(2)	O(1)-Mg(1)-C(9)	106,95(7)
C(5)-C(6)-C(7)	119,5(2)	C(1)-Mg(1)-C(9)	150,50(8)

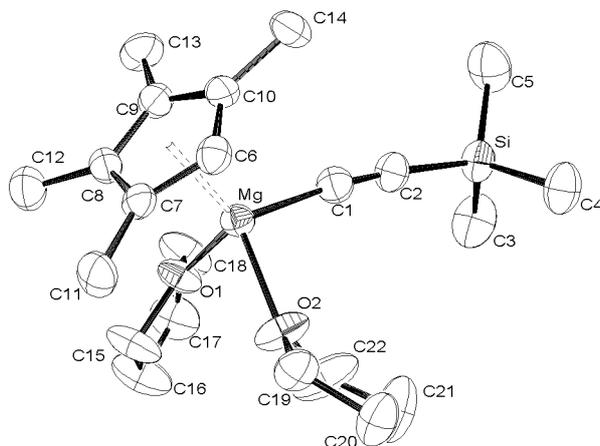
Tabelle 9.4-6: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(6)-C(7)-C(8)	120,8(3)	C(1)#1-Mg(1)-C(9)	99,95(7)
C(3)-C(8)-C(7)	119,9(3)	O(1)-Mg(1)-C(10)	141,18(7)
C(13)-C(9)-C(10)	107,53(18)	C(1)-Mg(1)-C(10)	120,33(8)
C(13)-C(9)-C(14)	125,7(2)	C(1)#1-Mg(1)-C(10)	94,87(7)
C(10)-C(9)-C(14)	126,7(2)	C(9)-Mg(1)-C(10)	34,30(7)
C(13)-C(9)-Mg(1)	73,41(11)	O(1)-Mg(1)-C(13)	89,47(7)
C(10)-C(9)-Mg(1)	73,14(11)	C(1)-Mg(1)-C(13)	130,54(8)
C(14)-C(9)-Mg(1)	120,42(15)	C(1)#1-Mg(1)-C(13)	131,79(7)
C(9)-C(10)-C(11)	107,91(17)	C(9)-Mg(1)-C(13)	34,15(7)
C(9)-C(10)-C(15)	125,7(2)	C(10)-Mg(1)-C(13)	56,55(7)
C(11)-C(10)-C(15)	126,3(2)	O(1)-Mg(1)-C(11)	140,19(7)
C(9)-C(10)-Mg(1)	72,56(11)	C(1)-Mg(1)-C(11)	93,61(7)
C(11)-C(10)-Mg(1)	73,67(11)	C(1)#1-Mg(1)-C(11)	121,71(7)
C(15)-C(10)-Mg(1)	122,02(14)	C(9)-Mg(1)-C(11)	56,90(7)
C(12)-C(11)-C(10)	108,16(18)	C(10)-Mg(1)-C(11)	34,34(7)
C(12)-C(11)-C(16)	125,0(2)	C(13)-Mg(1)-C(11)	56,25(7)
C(10)-C(11)-C(16)	126,8(2)	O(1)-Mg(1)-C(12)	106,26(7)
C(12)-C(11)-Mg(1)	73,33(11)	C(1)-Mg(1)-C(12)	98,79(7)
C(10)-C(11)-Mg(1)	71,99(12)	C(1)#1-Mg(1)-C(12)	151,73(7)
C(16)-C(11)-Mg(1)	122,72(14)	C(9)-Mg(1)-C(12)	56,96(7)
C(13)-C(12)-C(11)	107,14(17)	C(10)-Mg(1)-C(12)	56,87(7)
C(13)-C(12)-C(17)	126,7(2)	C(13)-Mg(1)-C(12)	33,95(7)
C(11)-C(12)-C(17)	126,2(2)	C(11)-Mg(1)-C(12)	33,95(7)
C(13)-C(12)-Mg(1)	72,06(11)	O(1)-Mg(1)-Mg(1)#1	98,25(5)
C(11)-C(12)-Mg(1)	72,72(11)	C(1)-Mg(1)-Mg(1)#1	48,64(5)
C(17)-C(12)-Mg(1)	121,54(14)	C(1)#1-Mg(1)-Mg(1)#1	48,11(5)
C(9)-C(13)-C(12)	109,26(18)	C(9)-Mg(1)-Mg(1)#1	141,53(6)
C(9)-C(13)-Mg(1)	72,45(11)	C(10)-Mg(1)-Mg(1)#1	116,27(6)

Tabelle 9.4-6: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(12)-C(13)-Mg(1)	73,99(11)	C(13)-Mg(1)-Mg(1)#1	172,26(7)
O(1)-C(18)-C(19)	104,2(2)	C(11)-Mg(1)-Mg(1)#1	116,39(6)
C(20)-C(19)-C(18)	104,9(3)	C(12)-Mg(1)-Mg(1)#1	141,28(6)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x+2,-y+2,-z

9.4.3 $Mg(cp^{*H})(C\equiv CSiMe_3)(THF)_2$ (**5**)Abb. 9.4-1: ORTEP-Darstellung von **5**, die H wurden weggelassen

Summenformel	$C_{11} H_{19} Mg_{0,50} O Si_{0,50}$	
M	193,46 g/mol	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P_{2(1)/n}$	
Gitterkonstanten	$a = 13,3526(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13,9403(6) \text{ \AA}$	$\beta = 112,2040(10)^\circ$
	$c = 13,9275(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2400,21(18) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	$1,071 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0,136 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	848	
Kristalldimensionen	$0,50 \times 0,30 \times 0,28 \text{ mm}^3$	
Messbereich	1,80 bis $25,00^\circ$,	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -14 \leq l \leq 16$	
gemessene Reflexe	14910	
unabhängige Reflexe	4220 [R(int) = 0,1026]	
Max. / min. Transmission	0,969408 / 0,585435	
Daten / Restraints / Parameter	4220 / 0 / 242	

Güte der Anpassung F^2	1,011
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0623$, $wR_2 = 0,1405$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1234$, $wR_2 = 0,1676$
max. / min. Restelektronendichte	0,468 / -0,341 e/Å ⁻³

Tabelle 9.4-7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å² $\times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4536(3)	315(3)	7598(3)	44(1)
C(2)	3557(3)	308(3)	7286(3)	44(1)
C(3)	1648(4)	-904(4)	7156(4)	76(2)
C(4)	1645(3)	169(3)	5272(3)	60(1)
C(5)	1444(4)	1271(4)	7072(4)	75(1)
C(6)	7072(3)	1486(2)	7334(3)	35(1)
C(7)	7934(3)	954(2)	8042(3)	33(1)
C(8)	7896(3)	1079(2)	9024(3)	35(1)
C(9)	7014(3)	1687(2)	8929(3)	38(1)
C(10)	6512(3)	1951(2)	7875(3)	38(1)
C(11)	8813(3)	429(3)	7816(3)	48(1)
C(12)	8706(3)	706(3)	10035(3)	55(1)
C(13)	6686(3)	2007(3)	9801(3)	55(1)
C(14)	5547(3)	2595(3)	7412(3)	55(1)
C(15)	7396(4)	-1567(3)	9348(4)	65(1)
C(16)	7009(4)	-2339(3)	9808(4)	78(2)
C(17)	6119(4)	-1939(3)	10090(4)	71(1)
C(18)	6031(4)	-919(3)	9801(4)	68(1)
C(19)	6613(3)	-854(3)	6104(3)	46(1)
C(20)	5811(3)	-1408(3)	5231(3)	58(1)
C(21)	5027(4)	-1794(4)	5668(4)	81(2)
C(22)	5496(5)	-1653(3)	6769(4)	83(2)
Si	2088(1)	221(1)	6710(1)	43(1)

Tabelle 9.4-7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Mg	6237(1)	234(1)	7961(1)	32(1)
O(1)	6604(2)	-803(2)	9114(2)	45(1)
O(2)	6215(2)	-842(2)	6930(2)	53(1)

Tabelle 9.4-8: Bindungsabstände / \AA

Atome	Bindungsabstände	Atome	Bindungsabstände
C(1)-C(2)	1,211(5)	C(10)-C(14)	1,502(5)
C(2)-Si	1,821(4)	C(15)-C(16)	1,445(5)
C(3)-Si	1,862(4)	C(15)-O(1)	1,450(4)
C(4)-Si	1,863(4)	C(16)-C(17)	1,493(6)
C(5)-Si	1,861(5)	C(17)-C(18)	1,470(6)
C(6)-C(10)	1,406(5)	C(18)-O(1)	1,442(4)
C(6)-C(7)	1,411(5)	C(19)-O(2)	1,439(4)
C(7)-C(8)	1,399(5)	C(19)-C(20)	1,496(5)
C(7)-C(11)	1,513(5)	C(20)-C(21)	1,496(6)
C(8)-C(9)	1,416(5)	C(21)-C(22)	1,433(6)
C(8)-C(12)	1,508(5)	C(22)-O(2)	1,444(5)
C(9)-C(10)	1,412(5)	Centroid-Mg	2,119(1)
C(9)-C(13)	1,505(5)		

Tabelle 9.4-9: Bindungswinkel / °

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
Centroid-Mg-C(1)	124,86(13)	C(16)-C(15)-O(1)	107,1(3)
Centroid-Mg-O(2)	122,29(8)	C(15)-C(16)-C(17)	107,0(3)
Centroid-Mg-O(1)	117,35(8)	C(18)-C(17)-C(16)	106,2(3)
C(1)-C(2)-Si	174,2(4)	O(1)-C(18)-C(17)	106,4(3)
C(10)-C(6)-C(7)	109,0(3)	O(2)-C(19)-C(20)	106,8(3)
C(8)-C(7)-C(6)	107,2(3)	C(21)-C(20)-C(19)	104,5(3)
C(8)-C(7)-C(11)	125,5(3)	C(22)-C(21)-C(20)	107,2(4)
C(6)-C(7)-C(11)	127,0(3)	C(21)-C(22)-O(2)	105,7(4)

Tabelle 9.4-9: Bindungswinkel /°

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
C(7)-C(8)-C(9)	108,7(3)	C(2)-Si-C(5)	111,1(2)
C(7)-C(8)-C(12)	126,2(3)	C(2)-Si-C(3)	109,4(2)
C(9)-C(8)-C(12)	124,9(3)	C(5)-Si-C(3)	109,6(2)
C(10)-C(9)-C(8)	107,7(3)	C(2)-Si-C(4)	109,13(18)
C(10)-C(9)-C(13)	126,4(3)	C(5)-Si-C(4)	109,3(2)
C(8)-C(9)-C(13)	125,9(3)	C(3)-Si-C(4)	108,3(2)
C(6)-C(10)-C(9)	107,4(3)	C(18)-O(1)-C(15)	107,1(3)
C(6)-C(10)-C(14)	126,1(3)	C(19)-O(2)-C(22)	107,0(3)
C(9)-C(10)-C(14)	126,5(3)		

10 Literaturverzeichnis

1. „An analysis of Plastics consumption and recovery in Europe“, PlasticsEurope, **2004**
2. „Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2003“, PlasticsEurope, **2004**
3. G. Lemperle, H. Ott, U. Charrier U, J. Hecker, M. Lemperle, *Annals of plastic surgery*, **1991**, 26, 57
4. M. Sivakumar, K. Panduranga Rao, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **2000**, 13, 111
5. L. Boffa, B. Novak, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1479
6. Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231,1
7. M. Szwarc, *Nature*, **1956**, 178, 1168
8. M. Szwarc, *J. Polym. Sci.: Polym.Chem.*, **1998**, 36, ix
9. M. Szwarc, *J. Polym. Sci.: Polym.Chem.*, **2000**, 38, 1710
10. B. Boutevin, *J. Polym. Sci.: Polym.Chem.*, **2000**, 38, 1712
11. H. Yasuda, *J. Polym. Sci.: Polym.Chem.*, **2000**, 38, 1752
12. J.A. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614
13. B.B. Wayland, G. Pszmik, S.L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7943
14. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721
15. G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, **1998**, 31, 542
16. J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7697
17. <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty>
18. H.L. Hsieh, R.P. Quirk, *Anionic Polymerization - principles and practical applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**
19. O. Lehmann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2000**
20. M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **1996**
21. H. Schumann, S. Dechert, S. Schutte, J.-Y. Hyeon, M. Hummert, B. C. Wassermann, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Köhler, J. Eichhorn, *Organometallics*, **2003**, 22, 1391
22. S. Collins, D.G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5460
23. S. Collins, D.G. Ward, K.H. Suddaby, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7222
24. H. Frauenrath, S. Balk, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules*, **2001**, 34, 14
25. H. Deng, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 1971

26. H. Frauenrath, S. Balk, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 1147
27. E.Y. Chen, *J. Polym. Sci.: Polym.Chem.*, **2004**, 42, 3395
28. W. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2330
29. K.L. Beckerle, K. Hultsch, J. Okuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1702
30. H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S.Miyake, N. Kibino, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5115
31. H. Yasuda, E. Ihara, *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, 133, 53
32. A. Steffens, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin, 2000
33. H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N., *Macromolecules*, **1993**, 26, 7134
34. M. Weidner, D. Wolff, M. Glanz, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2000**, 219, 433
35. L.S. Boffa, B. Novak, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6993
36. K. Biederbick, *Kunststoffe*, 3. Aufl., Vogel-Verlag, **1974**
37. D.J. Read, J.B.P. Soares, *Macromolecules*, **2003**, 36, 10037
38. F. Isaure, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2096
39. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH Weinheim, **1990**
40. P.U. Rokkanen, O. Böstman, E. Hirvensalo, E.A. Mäkelä, E.K. Partio, H. Pätälä, S. Vainionpää, K. Vihtonen, P. Törmälä, *Biomaterials*, **2001**, 21, 2607
41. D. Voet, J.G. Voet, *Biochemie*, VCH Weinheim, **1992**, 1162
42. B. François, C. Mathis, *Makromol. Chem.*, **1972**, 156, 7
43. B. François, C. Mathis, *Makromol. Chem.*, **1972**, 156, 17
44. H.R. Kricheldorf, A.Serra, *Polymer Bulletin*, **1985**, 14, 497
45. K.A. Allen, B.G. Gowenlock, W.E. Lindsell, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **1974**, 12, 1131
46. Y. Li, H. Deng, W. Brittain, M.S. Chisholm, *Polymer Bulletin*, **1999**, 42, 635
47. W.E. Lindsell, F.C. Robertson, I. Soutar, D.H. Richards, *Eur. Polymer J.*, **1981**, 17, 107
48. O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 6147
49. I. Bechthold, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2003**
50. D. Barbier-Baudry, C.-H. Brachais, A. Cretu, A. Loupy, D. Stuerge, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 200
51. H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5115
52. U. Meyer, A. Palmans, T. Loontjens, A. Heise, *Macromolecules*, **2002**, 35, 2873
53. Z. Zhong, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3863
54. Z. Zhong, M.J.K. Ankoné, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polymer Bulletin*, **2001**, 46, 51

55. L. Piao, M. Deng, X. Chen, L. Jiang, X. Jing, *Polymer*, **2003**, *44*, 2331
56. Z. Tang, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, L. Piao, X. Jing, *J. Polym. Sci.: Polymer Chem.*, **2003**, *41*, 1934
57. P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, M. Bero, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4735
58. S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 4391
59. S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1044
60. S. Harder, F. Feil, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2268
61. F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3401
62. T.P. Hanusa, *Polyhedron*, **1990**, *11*, 1345
63. J. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2761
64. T. P. Hanusa, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2559
65. F.A. Cotton, L.T. Reynolds, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 269
66. G. Wilkinson, F.A. Cotton, J.M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, *2*, 95
67. S.R. Drake, D.J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 517
68. J. Gottfriedsen, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2000**
69. H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617*, 588
70. M.J. McCormick, S.C. Sockwell, C.E.H. Davis, T.P. Hanusa, J.C. Huffmann, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2044
71. M.J. Harvey, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1556
72. D.J. Burkey, E.K. Alexander, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2773
73. D.J. Burkey, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4971
74. A. Xia, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1793
75. C.C. Chang, B. Srinivas, M.L. Wu, W.H. Chiang, M. Chiang, C.S. Hsiung, *Organometallics* **1995**, *14*, 5150
76. M. Geissler, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 1395
77. H. Sinn, O.T. Onsager, *Makromol. Chem.*, **1962**, *55*, 167
78. B.L. Funt, F.D. Williams, *J. Polym. Sci.: Polymer Chem.*, **2003**, *57*, 711
79. H. Ma, J. Okuda, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2665
80. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Polymerisation*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**
81. F. García, J.M. García, F. Rubio, P. Tiemblo, J. Guzmán, E. Riande, *Polymer*, **2004**, *45*, 1467
82. R.G. Gilbert, *Pure & Applied Chem.*, **1992**, *64*, 1563
83. F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 373
84. B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd. 3, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**
85. H. Pasch H., B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**

86. J. Springer, *Becker/Braun Kunststoff-Handbuch*, Band 1, Carl Hanser Verlag, München, **1990**
87. H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
88. E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1999**
89. F.A. Bovey, *Chain structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York, **1982**
90. E. Hempel, M. Beiner, T. Renner, E. Donth, *Acta Polymerica*, **1996**, 47, 525
91. H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 2, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
92. K. Saalwächter, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14684
93. M. Erdogan, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 456
94. P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 521
95. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 8. Ed., Cornell Univ. Press, Ithaka, **1971**
96. M. Pfaffernoschke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **1998**
97. G. M. Sheldrick, *SHELX-97 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1997**
98. G. M. Sheldrick, *SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, Universität Göttingen **1996**
99. A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C34 PLATON, Universität Utrecht **2002**
100. J.L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565
101. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Crystallogr.*, **2002**, B58, 389
102. Wyatt Literaturdatenbank, CD-ROM, hrs. Wyatt Inc., Santa Barbara, **1999**
103. M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, London, **1983**
104. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Guhlke (Hrsg.), *Polymer Handbook*, 4th edition, Wiley, New York, **1998**
105. P.S. Tanner, R.A. Williams, T.P. Hanusa, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2234
106. H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Macromol. Symp.*, **1995**, 95, 13
107. S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1239
108. R. Jantas, H. Szocik, D. Stawski, *Polymer Bulletin*, **2005**, 9, 277
109. J.R. Warmkessel, W.J. Brittain, W.J. Simonsick, M.S. Chisholm, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 615
110. D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M.A. Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J.D. Runnacles, A.C. Sullivan, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2959
111. K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. of Organom. Chem.*, **2002**, 648, 176
112. M. Save, M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 889

113. M.A.G.M. Tinga, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2808
114. L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *Austr. J. Chem.*, **1986**, *39*, 1337
115. D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1974**, 895
116. M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 96

Mein herzlicher Dank gilt

Prof. Herbert Schumann für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und größtmögliche Freiheit in der Gestaltung meiner Arbeit.

Prof. Jürgen Springer für die Überlassung der GPC-Anlage und offene Ohren sowie aufopferungsvolles Korrekturlesen.

Prof. Reinhard Schomäcker für die Übernahme der Drittgutachtens.

Mario Glanz, sowieso.

Alexander Bismarck und Angelika Menner (Imperial College, London) für die (zweimaligen?) Schmelzviskositäts- und DMA-Messungen und jede Menge Literatur per Mail.

Martin Böhning (BAM, Berlin) für erste Permeationsexperimente und Kopfzerbrechen sowie Wolfgang Stark für DMA-Untersuchungen, auch wenn nichts zu sehen war.

Celine Elsässer (FU Berlin) für EPR-Messungen und zerschossene Röhrchen, fruchtbare Diskussionen, Rechnungen, die 28 Tage dauern, und Korrekturlesen.

Markus Hummert für die Lösung der Röntgenstrukturen.

Astrid Müller für IR- und DSC-Messungen.

Dem Analytik-Team und technischen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie.

Prof. Peter Roesky und Michael Gamer (FU Berlin) für die Zusammenarbeit an den PNP-Lanthanoid-Verbindungen.

Dominique Freckmann, Esther Rosenthal, Eftimios Palamidis und Hannelore Oehlert für praktische Hilfe rund ums Labor.

Meinen Praktikanten Alexander Rochlitz, Matthias Vogt, Philipp Grüne, Katharina Gorissen und Krzysztof Wilchelmi für ihr Engagement.

Den (ehemaligen) Mitarbeitern der Arbeitskreise Schumann und Springer für die angenehme Atmosphäre.

Doris Steffens (Institut für Deutsche Sprache, Mannheim) für die „Endkontrolle“.

Prisca, Celine, Fommes, Azo, Bibi, Christoph, Dom, Esther, Steffi, Axel, Holger, Karl, Miri, Jule und den anderen für Ablenkung und Entspannung durch Tennis, Konzerte, Paddeln, Kino, Urlaub ...

Meinen Eltern und meiner Schwester Katharina.

Und David.

Lebenslauf

Alexandra Steffens
geboren am 30. Juli 1975 in Berlin

1982-1983	7. POS Berlin-Treptow
1983-1990	17. POS Berlin-Treptow
1990-1992	3. Gymnasium Berlin-Treptow
1992-1995	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Weinheim (Baden-Württemberg)
07/1995	Abitur
10/1995-11/2000	Studium der Chemie an der TU Berlin
08/1997	Vordiplom in Chemie
09/1997-07/1998	Studium an der École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Frankreich, im Rahmen des Erasmus-Austauschprogramms
1999-2000	Tätigkeit als Tutorin in der Lehrveranstaltung „Mathematik für Chemiker“
11/2000	Diplom mit dem Schwerpunkt „Technische Makromolekulare Chemie“ Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Springer zur „ <i>Kinetik der Lanthanoidocen-initiierten Polymerisation von Methacrylaten mit calamitischen Seitengruppen</i> “
seit 1/2001	Beginn der Promotion bei Prof. Dr. H. Schumann wissenschaftliche Mitarbeiterin mit Lehraufgaben am Institut für Chemie der TU Berlin

Veröffentlichung:

M.T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz
„Yttrium and Lanthanide Complexes with Various P,N Ligands in the Coordination Sphere: Synthesis, Structure, and Polymerization Studies“
Chemistry - A European Journal, **2005**, *11*, 3165-3172

Poster:

A. Steffens, M. Glanz
„Kinetik der Lanthanoidocen induzierten Polymerisation von Methacrylaten mit calamitischen Seitengruppen“
Tage der seltenen Erden, Mainz, **2001**

